

gen 20006657

13/11  
16/1

Numéro d'ordre : 2056

# THESE

*présentée à*

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

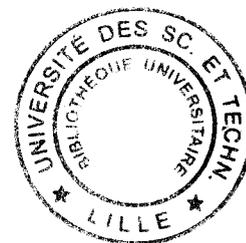
*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I**

Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides, réactivités

*par*

**LOUIS Florent**



**ETUDES EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES PARAMETRES CINETIQUES  
DE LA REACTION DES ATOMES DE FLUOR  
AVEC DES HALOGENOMETHANES DE TYPE  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ),  
AVEC  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  ET DE LA REACTION BIRADICALAIRE  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$**

*soutenu le 11 Juillet 1997 devant la Commission d'Examen*

Président du Jury :	J.-C. Rayez	Université de Bordeaux I
Rapporteurs :	G. Poulet	CNRS-Université d'Orléans
	G. Scacchi	INPL-Nancy
Membres :	D. Bougeard	CNRS-Université de Lille I
	J. Demaison	CNRS-Université de Lille I
	M.-T. Rayez	CNRS-Université de Bordeaux I
	J.-P. Sawerysyn	Université de Lille I

*Les travaux de cette thèse ont été réalisés entre Octobre 1993 et Juillet 1997 dans le groupe "Mécanismes et Réactions de Cinétique élémentaire" du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université de Lille I.*

*Je remercie vivement Louis-René Sochet, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire.*

*Je tiens tout particulièrement à manifester ma sincère gratitude à Jean-Pierre Sawerysyn, Professeur à l'Université de Lille I, d'avoir dirigé cette thèse. Je le remercie pour tous ses conseils et son sens critique qui m'ont permis de mener à bien les travaux de recherche présentés dans ce mémoire.*

*Je remercie tout spécialement Marie-Thérèse et Jean-Claude Rayez du Laboratoire de Physicochimie Théorique de l'Université de Bordeaux I pour l'accueil qu'ils m'ont réservé lors de mes séjours dans leur Laboratoire. Je leur exprime également toute ma reconnaissance pour m'avoir initié aux outils de chimie quantique et pour les nombreuses discussions que nous avons eues pendant toute la durée de ces travaux de thèse.*

*Que Gilles Poulet, Directeur de Recherche au CNRS, et Gérard Scacchi, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et de participer au jury.*

*Jean Demaison, Professeur à l'Université de Lille I, et Daniel Bougeard, Directeur de Recherche au CNRS, ont également accepté de juger ce travail en étant membres du jury. Je leur en suis reconnaissant.*

*Je remercie également Joseph Bozzelli, Professeur au New-Jersey Institute of Technology, pour les discussions fructueuses que nous avons eues lors de sa visite au Laboratoire ainsi que Jean-Marie Libre de la société Elf-Atochem pour avoir mis à notre disposition les échantillons des substituts de fréons étudiés dans ce mémoire.*

*Enfin, je remercie le centre de calcul IDRIS du CNRS à Orsay pour les heures allouées aux calculs ab initio.*

*Je tiens également à remercier tout spécialement l'ensemble du personnel du Laboratoire et notamment pour leur disponibilité Mariska Lememu, Valérie Vilain, Patrick Bartier et Bernard Mériaux. Pour la réalisation des pièces mécaniques et en verre, je remercie sincèrement Michel Clément, Hervé Trullard et Gabriel Maille. Concernant l'informatique et l'électronique, je remercie cordialement Jean-Jacques Lédée et Bernard Lhoyez.*

*De plus, j'adresse mes plus vifs remerciements à Abdelmonaem Talhaoui qui m'a fait partager son savoir faire expérimental et son amical soutien.*

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

---

<b>CHAPITRE I</b>	<b>3</b>
<b>METHODE EXPERIMENTALE</b>	

---

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I- Dispositif d'alimentation du réacteur à écoulement</b>	<b>3</b>
<b>I-1. Réactifs chimiques</b>	<b>3</b>
<b>I-2. Purification des réactifs chimiques</b>	<b>4</b>
<b>I-3. Mesure des débits volumiques</b>	<b>5</b>
<b>I-3.1. Méthode Pression-Volume-Température-Temps</b>	<b>5</b>
<b>I-3.2. Débitmètre massique régulateur</b>	<b>5</b>
<b>II- Réacteur à écoulement</b>	<b>6</b>
<b>II-1. Propriétés de l'écoulement gazeux</b>	<b>6</b>
<b>II-1.1. Nombre de Knudsen</b>	<b>6</b>
<b>II-1.2. Nombre de Reynolds</b>	<b>6</b>
<b>II-1.3. Récapitulatif des différents types d'écoulement</b>	<b>7</b>
<b>II-1.4. Caractérisation d'un écoulement d'hélium</b>	<b>8</b>
<b>II-1.5. Loi de distribution des vitesses dans un tube cylindrique</b>	<b>8</b>
<b>II-1.6. Approximation de l'écoulement-piston</b>	<b>9</b>
<b>II-1.7. Loi de Poiseuille</b>	<b>10</b>
<b>II-2. Méthodes de mesure et de calcul</b>	<b>11</b>
<b>II-2.1. Mesure d'une constante de vitesse élémentaire en phase gazeuse</b>	<b>11</b>
<b>II-2.2. Calcul de la vitesse moyenne d'écoulement</b>	<b>13</b>
<b>II-2.3. Calcul de la concentration des espèces stables</b>	<b>13</b>

<b>II-3. Interaction écoulement, diffusion et réaction chimique</b>	<b>14</b>
<b>II-3.1. Equation de continuité de l'écoulement</b>	<b>14</b>
<b>II-3.2. Influence de la diffusion sur la mesure d'une constante de vitesse</b>	<b>15</b>
<b>II-3.2.1. Terme correctif dû à la diffusion radiale</b>	<b>15</b>
<b>II-3.2.2. Terme correctif dû à la diffusion axiale</b>	<b>15</b>
<b>II-3.3. Temps de mélange</b>	<b>17</b>
<b>II-3.4. Rétrodiffusion</b>	<b>17</b>
<b>II-4. Mise en oeuvre du réacteur à écoulement</b>	<b>18</b>
<b>III- Technique de prélèvement par faisceau moléculaire</b>	
<b>couplée à un spectromètre de masse</b>	<b>20</b>
<b>III-1. Principe de la technique de prélèvement</b>	<b>20</b>
<b>III-2. Caractéristiques de la technique de prélèvement</b>	<b>20</b>
<b>III-3. Spectromètre de masse</b>	<b>22</b>
<b>III-3.1. Description du spectromètre de masse</b>	<b>22</b>
<b>III-3.2. Source d'ions</b>	<b>22</b>
<b>III-3.3. Analyseur quadripolaire</b>	<b>23</b>
<b>III-3.4. Détecteur</b>	<b>24</b>
<b>III-4. Traitement du signal</b>	<b>25</b>
<b>III-5. Acquisition et traitement des données</b>	<b>25</b>
<b>IV- Types d'erreurs de mesure</b>	
<b>IV-1. Erreurs systématiques</b>	<b>26</b>
<b>IV-2. Erreurs aléatoires</b>	<b>26</b>

---

<b>CHAPITRE II</b>	<b>27</b>
<b>ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION DES ATOMES DE FLUOR AVEC LES HALOGENOMETHANES DE TYPE <math>\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x</math> (<math>x = 0, 1, 2</math> ou <math>3</math>) ET <math>\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}</math></b>	
<b>Introduction</b>	<b>27</b>
<b>I- Choix des conditions opératoires</b>	<b>27</b>
<b>I-1. Cas où <math>[\text{F}]_0 \ll [\text{RH}]_0</math></b>	<b>28</b>
<b>I-2. Cas où <math>[\text{F}]_0 \gg [\text{RH}]_0</math></b>	<b>30</b>
<b>II- Traitement cinétique des données</b>	<b>30</b>
<b>III- Génération des atomes de fluor</b>	<b>31</b>
<b>IV- Détermination de la concentration en atomes de fluor</b>	<b>32</b>
<b>V- Etude de la réaction <math>\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow</math> produits</b>	<b>35</b>
<b>V-1. Etudes préliminaires</b>	<b>35</b>
<b>V-2. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 298 K</b>	<b>39</b>
<b>V-3. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire         en fonction de la température</b>	<b>43</b>
<b>VI- Etude de la réaction <math>\text{F} + \text{CHClF}_2 \rightarrow</math> produits</b>	<b>46</b>
<b>VI-1. Etudes préliminaires</b>	<b>46</b>
<b>VI-2. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 298 K</b>	<b>49</b>

<b>VI-3. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température</b>	<b>55</b>
<b>VII- Etude de la réaction <math>F + CHCl_2F \rightarrow</math> produits</b>	<b>58</b>
<b>VII-1. Etudes préliminaires</b>	<b>58</b>
<b>VII-2. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 297 K</b>	<b>60</b>
<b>VII-3. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température</b>	<b>65</b>
<b>VIII- Etude de la réaction <math>F + CHCl_3 \rightarrow</math> produits</b>	<b>68</b>
<b>VIII-1. Etudes préliminaires</b>	<b>68</b>
<b>VIII-2. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 298 K</b>	<b>69</b>
<b>VIII-2.1. Par méthode relative</b>	<b>69</b>
<b>VIII-2.2. Par méthode absolue</b>	<b>71</b>
<b>VIII-3. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température</b>	<b>77</b>
<b>IX- Etude de la réaction <math>F + CF_3CH_2F \rightarrow HF + CF_3CHF</math></b>	<b>80</b>
<b>IX-1. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 296 K</b>	<b>80</b>
<b>IX-2. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température</b>	<b>84</b>
<b>X- Implication atmosphérique</b>	<b>87</b>
<b>Conclusion</b>	<b>88</b>

---

<b>CHAPITRE III</b>	<b>90</b>
<b>ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION DES ATOMES DE FLUOR AVEC LES HALOGENOMETHANES DE TYPE <math>\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x</math> (<math>x = 0, 1, 2</math> ou <math>3</math>) ET <math>\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}</math></b>	
<b>Introduction</b>	<b>90</b>
<b>I- Analyse des différents chemins réactionnels pour la série de réactions <math>\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x</math></b>	<b>91</b>
<b>I-1. Approche semi-empirique</b>	<b>91</b>
<b>I-2. Approche ab initio</b>	<b>93</b>
<b>II-Analyse du mécanisme de la réaction d'abstraction de H pour la série de réactions <math>\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x</math></b>	<b>96</b>
<b>II-1. Propriétés structurales</b>	<b>97</b>
<b>II-1.1. Géométries</b>	<b>97</b>
<b>II-1.2. Fréquences vibrationnelles</b>	<b>101</b>
<b>II-2. Paramètres thermodynamiques et cinétiques</b>	<b>102</b>
<b>II-2.1. Calculs préliminaires</b>	<b>102</b>
<b>II-2.2. Application de la méthode ISO-M</b>	<b>105</b>
<b>II-2.3. Corrélation énergie d'activation-enthalpie de réaction                 et tendances de réactivité</b>	<b>106</b>
<b>II-2.4. Calculs des constantes de vitesse et effet tunnel</b>	<b>109</b>
<b>III-Analyse du mécanisme de la réaction d'abstraction de H pour la réaction <math>\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}</math></b>	<b>112</b>

---

<b>III-1. Propriétés structurales</b>	<b>112</b>
<b>III-2. Paramètres thermodynamiques et cinétiques</b>	<b>114</b>
<b>Conclusion</b>	<b>117</b>

---

<b>CHAPITRE IV</b>	<b>118</b>
<b>ETUDES EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA REACTION BIRADICALAIRE <math>\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}</math></b>	

---

<b>Introduction</b>	<b>118</b>
<b>I- Conditions opératoires</b>	<b>119</b>
<b>I-1. Production et dosage des atomes de chlore</b>	<b>119</b>
<b>I-2. Production et dosage des radicaux <math>\text{CF}_3\text{O}_2</math></b>	<b>120</b>
<b>I-3. Production et dosage des radicaux <math>\text{ClO}</math></b>	<b>121</b>
<b>II- Résultats expérimentaux</b>	<b>122</b>
<b>II-1. Etude de la réaction de <math>\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2</math> à 298 K</b>	<b>123</b>
<b>II-1.1. Conditions paramétriques</b>	<b>123</b>
<b>II-1.2. Détermination de la constante de vitesse</b>	<b>123</b>
<b>II-2 Etude de la réaction de <math>\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow</math> produits à 298 K</b>	<b>128</b>
<b>II-2.1. Etudes préliminaires</b>	<b>128</b>
<b>II-2.2. Conditions paramétriques</b>	<b>131</b>
<b>II-2.3. Détermination de la constante de vitesse</b>	<b>131</b>
<b>III- Etude théorique ab initio de la réaction <math>\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}</math></b>	<b>136</b>
<b>III-1. Caractérisation structurale de deux complexes         de formule brute <math>\text{CF}_3\text{O}_2\text{Cl}</math></b>	<b>136</b>

<b>III-2. Etude théorique des différents chemins réactionnels</b>	<b>138</b>
<b>III-2.1. Surface Singulet</b>	<b>139</b>
<b>III-2.2. Surface Triplet</b>	<b>141</b>
<b>IV- Etude comparative avec la réaction <math>\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Cl}</math></b>	<b>141</b>
<b>Conclusion</b>	<b>144</b>

---

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>145</b>
----------------------------	------------

---

---

<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>147</b>
----------------------	------------

---

---

<b>ANNEXE A</b>	<b>159</b>
-----------------	------------

<b>CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION POUR DES GAZ PURS OU DES MELANGES BINAIRES A L'AIDE DE NOMOGRAMMES</b>
--

---

<b>I- Cas d'un gaz pur</b>	<b>159</b>
----------------------------	------------

<b>II- Cas d'un mélange binaire</b>	<b>160</b>
-------------------------------------	------------

---

<b>ANNEXE B</b>	<b>163</b>
-----------------	------------

<b>PROPRIETES STRUCTURALES DES REACTIFS ET PRODUITS DETERMINEES PAR CALCULS AB INITIO</b>
---

---

---

<b>ANNEXE C</b>	<b>169</b>
<b>DESCRIPTION DES METHODES THEORIQUES</b>	
<hr/>	
<b>I- Approche semi-empirique</b>	<b>169</b>
<b>II- Approche ab initio</b>	<b>169</b>
<b>II-1. Equation de Schrödinger</b>	<b>170</b>
<b>II-2. Séparation des mouvements nucléaire et électronique</b>	<b>170</b>
<b>II-3. Méthodes de calcul de l'énergie électronique</b>	<b>171</b>
<b>II-3.1. Théorie des orbitales moléculaires</b>	<b>171</b>
<b>II-3.2. Approximation LCAO</b>	<b>171</b>
<b>II-3.3. Bases</b>	<b>172</b>
<b>II-3.3.1. Bases de type N-XYG</b>	<b>173</b>
<b>II-3.3.2. Bases de type N-XYZG</b>	<b>173</b>
<b>II-3.3.3. Fonctions de polarisation</b>	<b>173</b>
<b>II-3.3.4. Fonctions diffuses</b>	<b>173</b>
<b>II-3.4. Méthode Hartree-Fock</b>	<b>174</b>
<b>II-3.4.1. Méthode Hartree-Fock Restreinte RHF</b>	<b>174</b>
<b>II-3.4.2. Méthode Hartree-Fock non Restreinte UHF</b>	<b>174</b>
<b>II-3.5. Méthodes de corrélation</b>	<b>175</b>
<b>II-3.5.1. Méthode perturbative</b>	<b>175</b>
<b>II-3.5.2. Méthode variationnelle</b>	<b>176</b>
<b>II-3.6. Méthodes de projection</b>	<b>176</b>
<b>II-4. Unités atomiques</b>	<b>177</b>
<b>II-5. Exemples de temps de calculs</b>	<b>177</b>
<b>II-6. Méthode d'estimation</b>	<b>178</b>
<b>II-6.1. Méthode G2MP2</b>	<b>178</b>
<b>II-6.2. Méthode ISO-M</b>	<b>179</b>
<b>II-6.2.1. Principe de la méthode</b>	<b>179</b>
<b>II-6.2.2. Exemple d'application</b>	<b>180</b>
<b>II-6.3. Méthode BAC-MP4</b>	<b>181</b>

---

**ANNEXE D**

**183**

**METHODES DE CALCUL**

**DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES**

---

**I- Notions de surface d'énergie potentielle** **183**

**II- Calcul des fréquences vibrationnelles et de l'entropie molaire** **185**

**III- Calcul du facteur préexponentiel** **186**

**IV- Calcul de l'enthalpie de réaction et de l'énergie d'activation** **186**

**V- Effet tunnel** **188**

### Techniques expérimentales

**DF/ARA** : Discharge Flow/Atomic Resonance Absorption (réacteur à écoulement/spectroscopie d'absorption atomique par résonance)

**DF/LIF** : Discharge Flow Tube/Laser Induced Fluorescence (réacteur à écoulement/fluorescence induite par laser)

**DF/MS** : Discharge Flow Tube/Mass Spectrometry (réacteur à écoulement/spectrométrie de masse)

**FFT/ESR** : Fast Flow Tube/Electron Spin Resonance (réacteur à écoulement rapide/résonance paramagnétique électronique)

**FP/MS** : Flash Photolysis/Mass Spectrometry (photolyse par éclairs/spectrométrie de masse)

**FP/TRUV** : Flash Photolysis/Time Resolved Ultra-Violet Spectroscopy (photolyse par éclairs/spectroscopie dans l'ultra-violet résolue dans le temps)

**FT/CIMS** : Flow Tube/Chemical Ionization Mass Spectrometry (réacteur à écoulement/spectrométrie de masse à ionisation chimique)

**LP/LIF** : Laser Photolysis/Laser Induced Fluorescence (photolyse laser/fluorescence induite par laser)

**LP/MS** : Laser Photolysis/Mass Spectrometry (photolyse laser/spectrométrie de masse)

**LP/TRUV** : Laser Photolysis/Time Resolved Ultra-Violet Spectroscopy (photolyse laser/spectroscopie dans l'ultra-violet résolue dans le temps)

**PR/KS** : Pulse Radiolysis/Kinetic Spectroscopy (radiolyse pulsée/spectroscopie UV)

**PR/UV** : Pulse Radiolysis/Ultra Violet Spectroscopy (radiolyse pulsée/spectroscopie dans l'ultra-violet)

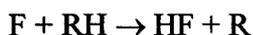
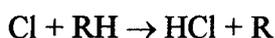
**RR** : Relative Rate (méthode relative)

### Calculs théoriques

Les notations utilisées pour décrire les niveaux de calculs et les méthodes théoriques utilisés sont explicitées dans les Annexes C et D.

**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 leur remplacement. Les substituts envisagés à ce jour appartiennent à 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 atomes de chlore par des atomes d'hydrogène (HydroFluoroCarbures : HFC). De nombreuses études en Laboratoire ont été consacrées à la réactivité des radicaux primaires halogénoalcoyle (de type R) et de leurs dérivés (de type RO<sub>2</sub> et RO) pour prédire le devenir troposphérique et l'impact éventuel de ces substituts sur la couche d'ozone. La plupart de ces études ont utilisé comme source de radicaux la réaction d'attaque de l'halogénoalcane correspondant par les atomes de chlore ou de fluor :



La détermination des paramètres cinétiques des réactions de plusieurs halogénoalcane en C1 et C2 avec les atomes de chlore ont fait l'objet d'études expérimentales et théoriques dans le Laboratoire [Sawerysyn *et al.*, 1992 ; Talhaoui *et al.* (a) et (b), 1996]. Suite à ces travaux, nous avons cherché à compléter notre connaissance des paramètres cinétiques concernant la réaction des halogénoalcane avec les atomes de fluor.

L'intérêt de l'étude d'une série de composés homologues est de permettre une meilleure compréhension de l'évolution de la réactivité lors de la substitution d'un atome de fluor par un atome de chlore dans la structure de l'halogénométhane. Pour analyser le mécanisme de ces réactions, nous avons eu recours à des calculs théoriques *ab initio* nous permettant d'expliquer et de prédire les tendances de réactivité observées expérimentalement.

Dans le cadre des études sur la réactivité des radicaux CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub>O d'intérêt atmosphérique auxquelles notre laboratoire a participé [Bourbon *et al.*, 1996], un projet de recherche a également été développé concernant la réactivité des radicaux CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> avec les radicaux ClO. Les études expérimentale et théorique de la réaction CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + Cl présentées dans ce mémoire constituent la partie préliminaire de ce projet, cette réaction intervenant dans le système réactionnel CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + ClO. Préalablement à cette étude et dans le but de valider notre dispositif expérimental et nos conditions de génération des radicaux CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, nous avons

mesuré la constante de vitesse de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}$  dont la valeur avait fait l'objet dans la littérature de nombreuses déterminations.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Le Chapitre I est consacré à la description de la technique expérimentale et des méthodes de mesures et de calculs utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions étudiées.

Le Chapitre II présente les méthodes de création et de calibrage des atomes de fluor et l'ensemble des résultats cinétiques obtenus sur la réaction des atomes de fluor avec les halogénométhanés de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) et l'halogénoéthane  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ .

Le Chapitre III regroupe les résultats des calculs théoriques effectués sur les réactions étudiées expérimentalement au Chapitre II. L'évolution des paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques les caractérisant seront examinées et comparées aux valeurs expérimentales.

Le Chapitre IV décrit les conditions de production et de calibrage des espèces radicalaires mises en jeu dans la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$  et l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques.

*Tous les calculs théoriques ont été réalisés par l'auteur excepté les calculs effectués au niveau de théorie MP2/6-31G(d, p) pour la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  et les calculs des enthalpies de formation à l'aide du programme BAC de [Melius, 1990] pour la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$ . Dans ces deux cas, les calculs théoriques ont été réalisés par M.-T. Rayez. Une initiation aux outils de chimie quantique a été nécessaire et rendue possible par un stage d'un mois en 1995 au Laboratoire de Physicochimie Théorique (URA CNRS 503, Université de Bordeaux I) dirigé par le Professeur J.-C. Rayez. Toute la partie théorique de ce mémoire a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec M.-T. Rayez et J.-C. Rayez.*

**CHAPITRE I**  
**METHODE EXPERIMENTALE**

## INTRODUCTION

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 associée à différentes techniques de détection : spectrométrie de masse, fluorescence de résonance ou induite par laser et spectrométrie de résonance paramagnétique électronique. 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 du 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 du dispositif expérimental. Il présente également les différentes méthodes de mesure et de calcul utilisées pour déterminer les constantes de vitesse des réactions étudiées.

### **I. Dispositif d'alimentation du réacteur à écoulement**

Le dispositif d'alimentation du réacteur en réactifs comporte plusieurs lignes de gaz comprenant chacune une source d'alimentation (bouteille commerciale de gaz comprimé, mélange gazeux contenu dans un ballon de stockage ou mélange liquide contenu dans une ampoule en verre), un ou plusieurs systèmes de purification de gaz et un appareil permettant de mesurer le débit volumique.

Pour réaliser des mélanges gazeux de réactifs dilués dans un gaz inerte (dans notre cas l'hélium), on utilise la méthode des pressions partielles à l'aide de plusieurs capteurs de pression capacitifs Baratron dont les gammes de mesure sont les suivantes :

0-10 Torr ; 0-100 Torr ; 0-1000 Torr et 0-10000 Torr.

#### **I-1. Réactifs chimiques**

La liste des composés employés ainsi que leurs puretés commerciales est rassemblée dans le tableau I-1.

**Tableau I-1 : Liste des réactifs et produits chimiques utilisés**

Réactif chimique	Fournisseur	Pureté (% vol)
He	Air Liquide	99,9995
F <sub>2</sub> (5 %)-He	Air Liquide	99,3
Cl <sub>2</sub> (2 %)-He	Air Liquide	99,99
CHCl <sub>3</sub>	Aldrich	99,8
CHCl <sub>2</sub> F	Elf Atochem	99,9
CHClF <sub>2</sub>	Elf Atochem	99,5
CHF <sub>3</sub>	Air Liquide	99,995
CF <sub>4</sub>	Air Liquide	99,995
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	Elf Atochem	99,7
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br	Aldrich	98,0
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	Matheson	99,99
NO	Air Liquide	99,0
NO <sub>2</sub>	Air Liquide	98,0
NaOCIO	Aldrich	80,0

## **I-2. Purification des réactifs chimiques**

### Hélium :

L'hélium est purifié pour éliminer les traces d'eau éventuelles en passant le gaz sur un piège comportant du tamis moléculaire 5 Å avec indicateur suivi d'un piège à diazote liquide.

### Chlore moléculaire dilué dans l'hélium :

Le chlore moléculaire à 2 % dans l'hélium doit être impérativement desséché afin de limiter la formation de FeCl<sub>2</sub> sur les différentes parties en acier inox (filtre et débitmètre massique régulateur). Le gaz passe donc sur un piège à P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anhydride ou à CaCl<sub>2</sub> anhydride.

### Monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote NO est purifié lors de la préparation du mélange avec le diluant (hélium). Les traces de NO<sub>2</sub> qu'il contient sont éliminées par passage à faible débit de NO sur tamis moléculaire à -110 °C.

Tous les autres composés chimiques ont été utilisés sans purification préalable.

### I-3. Mesure des débits volumiques

Pour mesurer un débit volumique, deux techniques différentes peuvent être utilisées :

- méthode Pression-Volume-Température-Temps,
- débitmètre massique régulateur.

#### I-3.1. *Méthode Pression-Volume-Température-Temps*

Le principe de cette méthode est de faire passer un gaz dans un volume  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) connu à une température  $T$  (K) et de mesurer la variation de pression  $\Delta P$  (Torr) pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  (s) donné correspondant au remplissage ou à la purge de ce même volume  $V$ .

Le débit volumique  $Q_X$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'un gaz X peut être donc calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$Q_X = \frac{V \Delta P T_{\text{ref}}}{T \Delta t P_{\text{ref}}} \quad (\text{I-1})$$

$T_{\text{ref}}$  et  $P_{\text{ref}}$  représentent respectivement la température et la pression de référence dans les Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP) ;  $T_{\text{ref}} = 273$  K et  $P_{\text{ref}} = 760$  Torr.

Cette méthode est principalement utilisée pour la mesure de débits volumiques gazeux de composés ayant une faible tension de vapeur dans les conditions opératoires ou dans le cas de composés corrosifs ou thermosensibles.

#### I-3.2. *Débitmètre massique régulateur*

Il s'agit de débitmètres massiques régulateurs Tylan FC-260. Le principe de fonctionnement repose sur la perturbation thermique créée par l'écoulement du gaz à travers un tube capillaire chauffé par deux résistances électriques connectées à un pont de Wheatstone. Le transfert de chaleur généré par l'écoulement du gaz engendre un signal proportionnel au débit ; ce signal est amplifié puis comparé à un signal de consigne fixé par un potentiomètre. La vanne de régulation ajuste alors le signal à celui affiché à la consigne.

Un calibrage du débitmètre massique régulateur est nécessaire pour connaître son facteur de réponse selon la nature du gaz employé. Celui-ci est déterminé expérimentalement à l'aide d'un débitmètre à bulles placé en aval du débitmètre massique.

Afin de réduire les risques d'obstruction accidentelle du capillaire, un filtre à poussières est placé en amont du débitmètre massique.

## II- Réacteur à écoulement

### II-1. Propriétés de l'écoulement gazeux

#### II-1.1. Nombre de Knudsen

C'est un nombre sans dimension caractérisant la nature de l'écoulement (visqueux ou moléculaire). Il est défini comme le rapport du libre parcours moyen du fluide  $\lambda$  (m) sur le diamètre du tube  $d$  (m) :

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{I-2})$$

D'après la théorie cinétique des gaz, le libre parcours moyen  $\lambda$  est défini comme le rapport de la vitesse moyenne due à l'agitation thermique  $\bar{c}$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) sur la fréquence des collisions  $Z$  ( $\text{s}^{-1}$ ) :

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z} \quad (\text{I-3})$$

La fréquence de collisions est définie par l'expression suivante :

$$Z = \frac{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} P}{k_B T} \quad (\text{I-4})$$

avec  $\sigma$  : diamètre efficace de collision (m)  
 $P$  : pression (Pa)  
 $k_B$  : constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )  
 $T$  : température (K)

En remplaçant dans (I-3)  $Z$  par son expression tirée de (I-4), nous obtenons :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P} \quad (\text{I-5})$$

Le libre parcours moyen d'un fluide dépend donc de la température, de la pression et de la nature même du fluide.

#### II-1.2. Nombre de Reynolds

C'est un nombre sans dimension caractérisant le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Il est donné par la relation suivante :

$$R_e = \frac{\bar{v} d \rho}{\mu} \quad (\text{I-6})$$

avec  $\bar{v}$  : vitesse moyenne du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ )  
 $\rho$  : masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $\mu$  : viscosité dynamique (Pa.s)

### II-1.3. Récapitulatif des différents types d'écoulement

Les différents types d'écoulement observables sont caractérisés par les valeurs des nombres de Knudsen et de Reynolds.

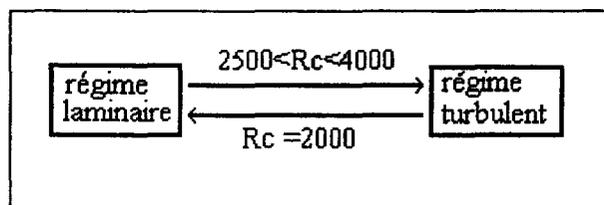
- Si  $K_n$  est inférieur à  $10^{-2}$ , cas où le libre parcours moyen  $\lambda$  des molécules qui constituent l'écoulement est très petit devant la dimension transversale représentative du tube, alors :

*l'écoulement est visqueux*

Un régime de transition est observé pour un nombre de Knudsen compris entre  $10^{-2}$  et 1.

Deux régimes principaux caractérisent l'écoulement visqueux d'un fluide quelconque dans un tube (figure I-1) :

- le régime laminaire,
- le régime turbulent.



**Figure I-1 : Caractérisation des transitions entre régimes laminaire et turbulent [Brun et al., 1960]**

L'écoulement est dit laminaire quand le nombre de Reynolds  $R_e$  est inférieur à une valeur critique  $R_c \approx 2000$ . Ce type d'écoulement se caractérise par une diffusion très lente 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.

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

*l'écoulement est moléculaire*

Dans ce type d'écoulement, les particules possèdent un libre parcours moyen suffisamment long pour ne plus réagir entre elles en phase gazeuse.

### II-1.4. Caractérisation d'un écoulement d'hélium

Si nous considérons un écoulement d'hélium ( $\sigma = 2,551 \cdot 10^{-10}$  m) [*Handbook of Heat Transfer Fundamentals (a)*], le libre parcours moyen à température ambiante est donné par l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{1,42 \cdot 10^{-2}}{P} \text{ (m)} \quad (\text{I-7})$$

Dans nos conditions opératoires, la gamme de pression utilisée étant de 133 à 665 Pa (1 à 5 Torr) et le diamètre du réacteur étant de  $2,4 \cdot 10^{-2}$  m, nous pouvons en déduire d'après (I-7) :

$$2,13 \cdot 10^{-5} \leq \lambda \text{ (m)} \leq 1,07 \cdot 10^{-4}$$

soit  $8,88 \cdot 10^{-4} \leq K_n \leq 4,46 \cdot 10^{-3}$

L'écoulement est donc visqueux ( $K_n < 10^{-2}$ ) dans nos conditions expérimentales.

Concernant le calcul du nombre de Reynolds, les caractéristiques physiques de l'hélium sont les suivantes :

$$\rho (273 \text{ K, } 1 \text{ atm}) = 0,17847 \text{ kg.m}^{-3} \quad [\text{CRC Handbook of Chemistry and Physics (a)}]$$

$$\mu (300 \text{ K, limite basse pression}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s} \quad [\text{CRC Handbook of Chemistry and Physics (b)}]$$

Il est nécessaire de prendre en compte la correction de température et de pression pour respecter nos conditions expérimentales. A titre d'exemple, à  $T = 300$  K, pour une pression de 2 Torr et pour une vitesse moyenne d'écoulement de  $22 \text{ m.s}^{-1}$ , nous pouvons en déduire :

$$\rho (300 \text{ K, } 2 \text{ Torr}) = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3}$$

d'où  $R_e = 11,3$

L'écoulement est donc laminaire ( $R_e \ll R_c$ ) dans nos conditions expérimentales.

### II-1.5. Loi de distribution des vitesses dans un tube cylindrique

En régime laminaire, la vitesse d'écoulement des particules appartenant à une même section droite (figure I-2) varie en fonction de leur position par rapport à l'axe selon la loi de distribution parabolique suivante :

$$v = v_z \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (\text{I-8})$$

avec  $r_0$  : rayon du réacteur (cm)

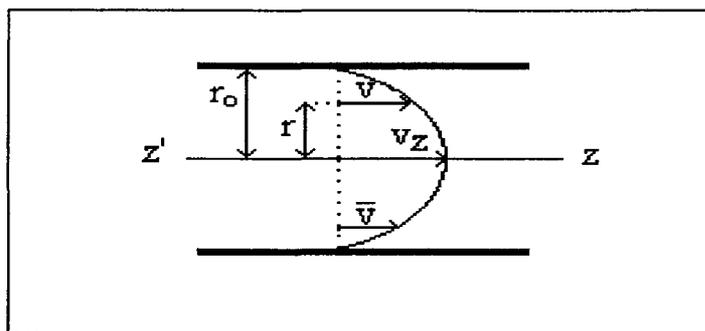


Figure I-2 : Distribution des vitesses dans un tube cylindrique [Brun et al., 1960]

Cette loi de distribution parabolique des vitesses conduit à une valeur moyenne  $\bar{v}$  égale à la moitié de la valeur de la vitesse maximale obtenue sur l'axe.

La longueur d'entrée  $l_e$  définie par [Langhaar, 1942] pour que la loi de distribution des vitesses soit effectivement parabolique est donnée par la relation suivante :

$$l_e = 0,115 r_0 Re \quad (\text{I-9})$$

Dans les conditions opératoires envisagées pour le calcul du nombre de Reynolds, nous trouvons une longueur d'entrée de 3 cm, ce qui correspond à un temps de séjour voisin d'une milliseconde.

### II-1.6. Approximation de l'écoulement-piston

La distribution parabolique de la vitesse linéaire des espèces chimiques engendre une distribution radiale du temps de séjour. Les espèces se trouvant le long de l'axe du réacteur se déplacent plus rapidement que celles près des parois. Ces différences de temps de séjour créent un gradient radial de concentration lorsque l'écoulement est le siège de réactions en phase homogène.

En l'absence de réactions hétérogènes pouvant accentuer le gradient radial de concentration de l'espèce A, le traitement numérique de l'équation de continuité de l'écoulement (Cf. : II-3.1.) montre que, pour obtenir un gradient radial de concentration négligeable, le temps diffusionnel des espèces A selon le rayon  $r_0$  doit être au plus égal au double de la durée de vie moyenne de l'espèce A disparaissant en phase homogène selon la constante de pseudo-premier ordre  $k_{\text{obs}}$  ou de premier ordre  $k$ , soit [Poirier et al., 1971] :

$$\frac{1}{2} \leq \frac{D}{k_{\text{obs}} r_0^2} < \infty \quad (\text{I-10})$$

avec  $D$  : coefficient de diffusion de l'espèce réactive ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

L'expression (I-10) est équivalente à :

$$a \leq 2 \quad (\text{I-11})$$

avec  $a$  : critère de Damkhöler homogène

$$\text{où } a = \frac{k_{\text{obs}} r_0^2}{D} \quad (\text{I-12})$$

C'est le critère de Damkhöler qui permet de vérifier si l'écoulement peut être assimilé à un écoulement-piston. Si celui-ci est satisfait et compte tenu que la variation du débit volumique est négligeable en raison de la forte dilution des réactifs utilisée, nous pouvons en déduire que chaque tranche de gaz, entre deux sections droites du réacteur, s'écoule de manière uniforme à une vitesse linéaire constante  $\bar{v}$  (figure I-3).

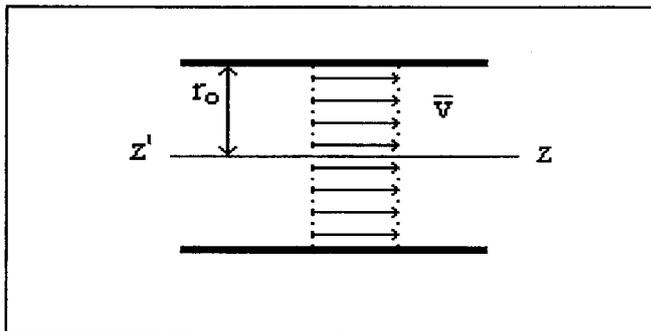


Figure I-3 : Distribution des vitesses d'écoulement dans le cas d'un écoulement-piston

Si l'approximation de l'écoulement-piston est vérifiée, le temps de réaction peut se calculer simplement à l'aide de la relation suivante :

$$t = \frac{z}{\bar{v}} \quad (\text{I-13})$$

avec  $z$  : distance de réaction axiale (cm)

### II-1.7. Loi de Poiseuille

La loi de Poiseuille définit dans le système d'unités C.G.S le gradient de pression observé lors de l'écoulement d'un fluide ayant lieu en régime laminaire, à faible pression et en absence de frottements à la paroi :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = - \frac{8\mu \bar{v}}{r_0^2} \quad (\text{I-14})$$

avec  $\Delta P$  : variation de pression ( $\text{dyn.cm}^{-2}$ )

$\Delta z$  : longueur de la zone réactionnelle (cm)

$\mu$  : viscosité dynamique (Po)

$\bar{v}$  : vitesse moyenne de déplacement du fluide ( $\text{cm.s}^{-1}$ )

Si l'on souhaite exprimer ce gradient de pression en Torr.cm<sup>-1</sup>, la relation (I-14) devient :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = - \frac{6 \cdot 10^{-3} \mu \bar{v}}{r_0^2} \quad (\text{I-15})$$

Pour un écoulement d'hélium à température ambiante dans un réacteur de rayon 1,2 cm, l'équation (I-15) peut s'écrire sous la forme réduite suivante :

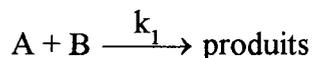
$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = - 0,82 \cdot 10^{-6} \bar{v} \quad (\text{I-16})$$

En déplaçant l'injecteur central auquel est reliée une jauge de pression capacitive, nous pouvons mesurer directement la variation de pression le long du réacteur tubulaire et vérifier la loi de Poiseuille. A titre d'exemple, pour une vitesse moyenne d'écoulement de 20 m.s<sup>-1</sup>, la chute de pression sur une distance de 60 cm est négligeable ( $\Delta P \approx 10^{-1}$  Torr).

## II-2. Méthodes de mesure et de calcul

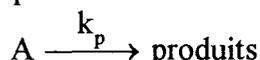
### II-2.1. Mesure d'une constante de vitesse élémentaire en phase gazeuse

Nous examinerons le principe général de mesure d'une constante de vitesse élémentaire  $k_1$  en phase gazeuse pour une réaction bimoléculaire du type [Sawerysyn et al., 1987] :



où A est une espèce labile de nature radicalaire et B une espèce moléculaire.

En général, le radical A est sensible à la nature de la paroi du réacteur et peut y disparaître avec une constante de vitesse  $k_p$  telle que :



D'après la théorie cinétique des gaz, la constante de vitesse hétérogène de premier ordre  $k_p$  peut être exprimée par la relation suivante :

$$k_p = \frac{\gamma \bar{c} S}{4V} = \frac{\gamma \bar{c}}{2r_0} \quad (\text{I-17})$$

avec  $\gamma$  : probabilité de collisions réactives de A avec la paroi

$\bar{c}$  : vitesse d'agitation thermique de l'espèce A

S et V : respectivement la surface interne du réacteur tubulaire et le volume occupé par l'écoulement gazeux contenant les espèces réactives ( $S/V = 2/r_0$ )

En opérant dans des conditions où  $[A]_0 \ll [B]_0$ , l'équation de vitesse de disparition de l'espèce A peut s'écrire sous la forme suivante :

$$-R_A = k_1 [A][B] + k_p [A] \quad (\text{I-18})$$

soit également, 
$$-R_A = k_{\text{obs}} [A] \quad (\text{I-19})$$

avec 
$$k_{\text{obs}} = k_1 [B]_0 + k_p \quad (\text{I-20})$$

$k_{\text{obs}}$  est donc une pseudo-constante de vitesse de premier ordre.

Réalisée dans un réacteur tubulaire, isotherme, à écoulement-piston, la réaction étudiée admet comme expression de vitesse :

$$R_A = -\frac{dF_A}{dV} \quad (\text{I-21})$$

avec 
$$F_A = Q [A] \quad (\text{I-22})$$

où  $F_A$  représente le débit molaire de l'espèce minoritaire A, Q le débit volumique total et V le volume réactionnel mis en jeu. En identifiant les équations (I-19) et (I-21), on obtient l'expression générale de la vitesse de réaction :

$$Q \frac{d[A]}{dV} + [A] \frac{dQ}{dV} = -k_{\text{obs}} [A] \quad (\text{I-23})$$

avec 
$$\frac{dV}{Q} = dt \quad (\text{I-24})$$

Le terme correctif dû à la variation du débit volumique total en fonction du volume gazeux réactionnel demeure généralement négligeable devant la variation de [A] en fonction du temps en raison de la forte dilution des réactifs utilisée. Dans ce cas, l'équation (I-23) prend la forme simplifiée suivante :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{obs}} [A] \quad (\text{I-25})$$

Par intégration, elle devient :

$$\text{Ln}[A] = -k_{\text{obs}} t + \text{Ln}[A]_0 \quad (\text{I-26})$$

A température et  $[B]_0$  fixées, la valeur de la pseudo-constante de premier ordre  $k_{\text{obs}}$  est obtenue à partir de la pente de la droite  $\text{Ln}[A] = f(t)$ , calculée par régression linéaire des moindres carrés.

Dans le cas de l'utilisation de la spectrométrie de masse comme technique de détection, il est souvent plus commode de suivre sélectivement la variation temporelle d'un ion spécifique du réactif moléculaire plutôt que celle de l'atome ou du radical. Dans ces conditions de détection, nous opérons avec un excès de concentration de l'atome ou du radical par rapport au réactif moléculaire, soit  $[A]_0 \gg [B]_0$ . Par analogie avec l'équation (I-26), elle devient :

$$\text{Ln}[B] = -k_{\text{obs}} t + \text{Ln}[B]_0 \quad (\text{I-27})$$

avec 
$$k_{\text{obs}} = k_1 [A]_0 \quad (\text{I-28})$$

Pour obtenir la constante de vitesse bimoléculaire  $k_1$  (et celle de la disparition hétérogène  $k_p$ ), nous étudions la variation de  $k_{obs}$  en fonction de la concentration du réactif excédentaire ( $[A]_0$  ou  $[B]_0$ ).

### II-2.2. Calcul de la vitesse moyenne d'écoulement

La vitesse moyenne d'écoulement  $\bar{v}$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est définie par la relation suivante :

$$\bar{v} = \frac{Q}{\pi r_0^2} \quad (\text{I-29})$$

avec  $Q$  : débit volumique total ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à une pression  $\bar{P}$  et à une température  $T$

Dans les conditions où le gradient de pression le long du réacteur tubulaire est faible, la valeur de la pression régnant à chaque abscisse réactionnelle  $z$  est assimilée à la valeur moyenne  $\bar{P}$  calculée entre les abscisses réactionnelles  $z = 0$  et  $z$  telle que :

$$\bar{P} = \frac{P_0 + P}{2} \quad (\text{I-30})$$

Si  $Q_0$  est le débit volumique total rapporté à la pression et à la température de référence dans les Conditions Normales de Température et de Pression ( $P_{ref} = 760$  Torr et  $T_{ref} = 273$  K), le débit volumique total est égal à :

$$Q = Q_0 \times \frac{P_{ref}}{P} \times \frac{T}{T_{ref}} \quad (\text{I-31})$$

D'où :

$$\bar{v} = \frac{760}{P} \times \frac{T}{273} \times \frac{Q_0}{\pi r_0^2} \quad (\text{I-32})$$

### II-2.3. Calcul de la concentration des espèces stables

Dans un réacteur à écoulement gazeux, la concentration d'un composé  $C_i$  est calculée à partir de sa fraction molaire  $X_i$  et de la concentration totale des espèces mises en jeu à la pression moyenne  $\bar{P}$  régnant dans le réacteur.

Par définition, nous avons :

$$X_i = \frac{Q_i}{\sum_i Q_i} = \frac{Q_i}{Q} = \frac{P_i}{\sum_i P_i} = \frac{P_i}{P} \quad (\text{I-33})$$

$Q_i$  et  $P_i$  représentent respectivement le débit volumique et la pression partielle du composé  $C_i$ ,  $Q$  et  $P$  le débit volumique total et la pression totale utilisés.

Si nous admettons que ce composé obéit à la loi des gaz, nous avons :

$$[C_i] = \frac{P_i}{RT} \quad (\text{I-34})$$

R : constante des gaz

d'où :

$$[C_i] = \frac{Q_i}{\sum_i Q_i} \frac{P}{RT} \quad (\text{I-35})$$

La valeur de la pression est assimilée à la pression moyenne  $\bar{P}$  régnant au milieu de la zone réactionnelle. Si nous souhaitons travailler avec une concentration  $[C_i]$  exprimée en molécules.cm<sup>-3</sup>, la pression en Torr et le débit volumique en cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> ; nous obtenons l'expression suivante :

$$[C_i] = 9,66 \cdot 10^{18} \frac{Q_i}{\sum_i Q_i} \frac{\bar{P}}{T} \quad (\text{I-36})$$

### **II-3. Interaction écoulement, diffusion et réaction chimique**

#### ***II-3.1. Equation de continuité de l'écoulement***

Dans le cas d'une réaction chimique de premier ordre de type  $A \xrightarrow{k} \text{produits}$ , la disparition de l'espèce réactive A peut être mise sous la forme suivante :

$$\bar{v} \frac{d[A]}{dz} = -k[A] \quad (\text{I-37})$$

avec  $[A]$  : concentration de l'espèce réactive (molécules.cm<sup>-3</sup>)

Pour prendre en compte les effets de l'interaction écoulement, diffusion et réaction chimique, il faut considérer l'équation de continuité de l'écoulement :

$$2\bar{v} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) \frac{\partial [A]}{\partial z} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial [A]}{\partial r} \right) + D \frac{\partial^2 [A]}{\partial z^2} - k[A] \quad (\text{I-38})$$

Le terme de gauche dans l'équation (I-38) représente la variation de  $[A]$  convoluée avec le profil radial de vitesse tandis que les trois termes à droite de l'égalité représentent respectivement la variation de  $[A]$  due à la diffusion radiale, à la diffusion axiale et aux réactions chimiques régies par une constante de vitesse globale d'ordre 1.

L'influence de la réaction hétérogène sur l'interaction entre l'écoulement, la diffusion et la réaction chimique est prise en compte dans la condition limite donnée par l'équation :

$$D \left( \frac{\partial [A]}{\partial r} \right)_{r=r_0} = - \frac{r_0 k_p}{2} [A]_{r=r_0} \quad (\text{I-39})$$

De nombreux auteurs ont proposé différentes méthodes numériques pour résoudre l'équation de continuité dans des cas limites [Walker, 1961 ; Poirier et al., 1971 ; Ogren, 1975 ; Brown, 1978 ; Keyser, 1984].

### II-3.2. Influence de la diffusion sur la mesure de la constante de vitesse

#### II-3.2.1. Terme correctif dû à la diffusion radiale

[Taylor, 1953 et 1954] a montré que l'action combinée du profil parabolique de la vitesse linéaire d'écoulement et de la diffusion radiale conduit le composé A dilué dans le gaz inerte à se disperser axialement comme un écoulement de vitesse moyenne  $\bar{v}$  avec un coefficient de diffusion total  $G'$  tel que :

$$G' = \frac{r_0^2 \bar{v}^2}{48D} \quad (\text{I-40})$$

L'analyse de Taylor a été élargie par [Aris, 1956] pour prendre en compte l'effet de la diffusion axiale, le coefficient de diffusion total de A dans le gaz diluant devenant :

$$G = D + \frac{r_0^2 \bar{v}^2}{48D} \quad (\text{I-41})$$

#### II-3.2.2. Terme correctif dû à la diffusion axiale

Suite aux travaux de Taylor, l'équation de continuité de l'écoulement se simplifie formellement :

$$v(r) \frac{\partial [A]}{\partial z} = G \frac{\partial^2 [A]}{\partial z^2} - k[A] \quad (\text{I-42})$$

soit, en remplaçant  $v(r)$  par sa valeur moyenne  $\bar{v}$  :

$$\bar{v} \frac{d[A]}{dz} = G \frac{d^2[A]}{dz^2} - k[A] \quad (\text{I-43})$$

L'équation (I-43) est une équation différentielle du second ordre avec second membre admettant pour solution générale :

$$[A] = C \exp(-\alpha z) \quad (\text{I-44})$$

où C est une constante d'intégration et  $\alpha$  est solution de l'équation caractéristique suivante :

$$G\alpha^2 + \bar{v}\alpha - k = 0 \quad (\text{I-45})$$

avec

$$\alpha = \frac{-\bar{v} \pm \sqrt{\bar{v}^2 + 4 G k}}{2 G} \quad (\text{I-46})$$

$$\alpha = \frac{\bar{v}}{2 G} \times \left\{ \left[ \sqrt{1 + \frac{4 G k}{\bar{v}^2}} \right] - 1 \right\} \quad (\text{I-47})$$

Expérimentalement, nous mesurons la pseudo-constante de premier ordre  $k_{\text{obs}}$  telle que :

$$\bar{v} \frac{d[A]}{dz} = -k_{\text{obs}} [A] \quad (\text{I-48})$$

En remplaçant [A] dans (I-48) par son expression tirée de l'équation (I-44), nous obtenons par identification :

$$k_{\text{obs}} = \bar{v} \times \alpha \quad (\text{I-49})$$

soit, en remplaçant  $\alpha$  par son expression :

$$k = k_{\text{obs}} \times \left[ 1 + \frac{G k_{\text{obs}}}{\bar{v}^2} \right] \quad (\text{I-50})$$

[Villermans, 1971] a étudié les effets de la diffusion en présence de réactions chimiques homogène et hétérogène du premier ordre au sein d'un fluide en écoulement dans un réacteur tubulaire. Concernant un écoulement-piston et dans le cas d'une réaction chimique homogène de premier ordre, nous pouvons distinguer deux régimes :

- régime où la diffusion axiale est négligeable si nous avons :  $P_e^2 \geq 4 a$

- régime où la diffusion axiale est dominante si nous avons :  $P_e^2 \leq 4 a$

où  $P_e$  correspond au critère de Péclet défini par l'expression (I-51) et  $a$  est le critère de Damköhler (Cf. : II-1.6.) :

$$P_e = \frac{\bar{v} l_0}{D} \quad (\text{I-51})$$

Pour accéder à la valeur vraie de la constante de vitesse  $k$ , la constante de vitesse  $k_{\text{obs}}$  doit être corrigée des effets de la diffusion radiale et axiale à l'aide de l'expression suivante [Mulcahy et al., 1963 ; Brown, 1978 ; Taylor, 1953 et 1954 ; Howard, 1979 ; Keyser, 1984] :

$$k_{\text{corr}} = k_{\text{obs}} \times \left( 1 + \frac{k_{\text{obs}} D}{\bar{v}^2} + \frac{k_{\text{obs}} r_0^2}{48 D} \right) \quad (\text{I-52})$$

### II-3.3. Temps de mélange

Il est utile également de connaître le temps mis par les réactifs pour se mélanger en sortie de l'injecteur. Ce temps de mélange  $\tau$  a été défini par [Taylor, 1953] comme le temps nécessaire pour que la variation de la concentration radiale diminue à 1/e de sa valeur initiale :

$$\tau = \frac{r_0^2}{(3,8)^2 D} \quad (\text{I-53})$$

$D$  représentant le coefficient de diffusion de l'espèce réactive minoritaire dont les valeurs sont reportées dans l'Annexe A.

A partir des équations postulées par [Taylor, 1953], [Keyser, 1984] propose une formule permettant d'estimer le temps nécessaire pour réduire la concentration radiale à 5% de sa valeur initiale :

$$\tau = \frac{r_0^2}{5D} \quad (\text{I-54})$$

A température ambiante et à 1 Torr, le temps de mélange  $\tau$  calculé pour toutes les réactions à partir de l'équation (I-54) est inférieur à 1 ms.

### II-3.4. Rétrodiffusion

Les espèces légères telles que les atomes d'hydrogène par exemple ont tendance à rétrodiffuser dans l'écoulement gazeux. Cette rétrodiffusion est d'autant plus grande que l'espèce réactive possède un coefficient de diffusion élevé. Celle-ci est négligeable lorsque  $\frac{k_{\text{obs}} D}{\bar{v}^2} \ll 1$  [Kaufman, 1961].

#### **II-4. Mise en oeuvre du réacteur à écoulement**

Le réacteur à écoulement utilisé pour mesurer une constante de vitesse de réaction élémentaire est constitué d'un tube en Pyrex à double paroi de longueur 60 cm et 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 430 K environ. L'injecteur central est équipé d'un thermocouple chromel-alumel fixé sur son extrémité pour mesurer la température des gaz. Toutes les surfaces exposées aux espèces radicalaires ont été traitées soit par de l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  (cas des réactions  $F + CHCl_{3-x}F_x$  et  $F + CF_3CH_2F$ ), soit, dans le cas de la réaction  $CF_3O_2 + Cl$ , par de la cire halogénée Série 1500 de KMZ Chemicals Ltd. Sur la figure I-4 est représenté le dispositif expérimental correspondant à un simple injecteur.

Le réacteur tubulaire à écoulement est un tube ouvert dans lequel circulent les différents réactifs gazeux fortement dilués dans de l'hélium à des vitesses moyennes d'écoulement très grandes. Les conditions d'écoulement doivent être choisies afin de pouvoir appliquer l'approximation de l'écoulement-piston. Les réactifs initiaux sont introduits séparément dans le réacteur. Dans le cas d'une réaction bimoléculaire du type atome-molécule, le réactif moléculaire est introduit par un tube injecteur de diamètre inférieur à celui du réacteur et mobile le long de son axe. Les atomes sont générés par décharge micro-ondes à 2450 MHz dans un tube latéral extérieur au réacteur traversant la cavité micro-ondes. La cavité résonnante est refroidie par un flux d'air comprimé provenant du réseau du Laboratoire. La réaction chimique est alors initiée par le mélange des réactifs en aval de l'injecteur mobile grâce à la diffusion rapide des gaz à basse pression.

Lors du choix des conditions opératoires, il faut tenir compte des différentes zones caractérisant les changements de régime dans l'écoulement gazeux réactif circulant dans le réacteur à écoulement-piston (figure I-5). La zone de réaction 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. Cette zone de réaction varie par le déplacement de l'injecteur central le long de l'axe du réacteur.

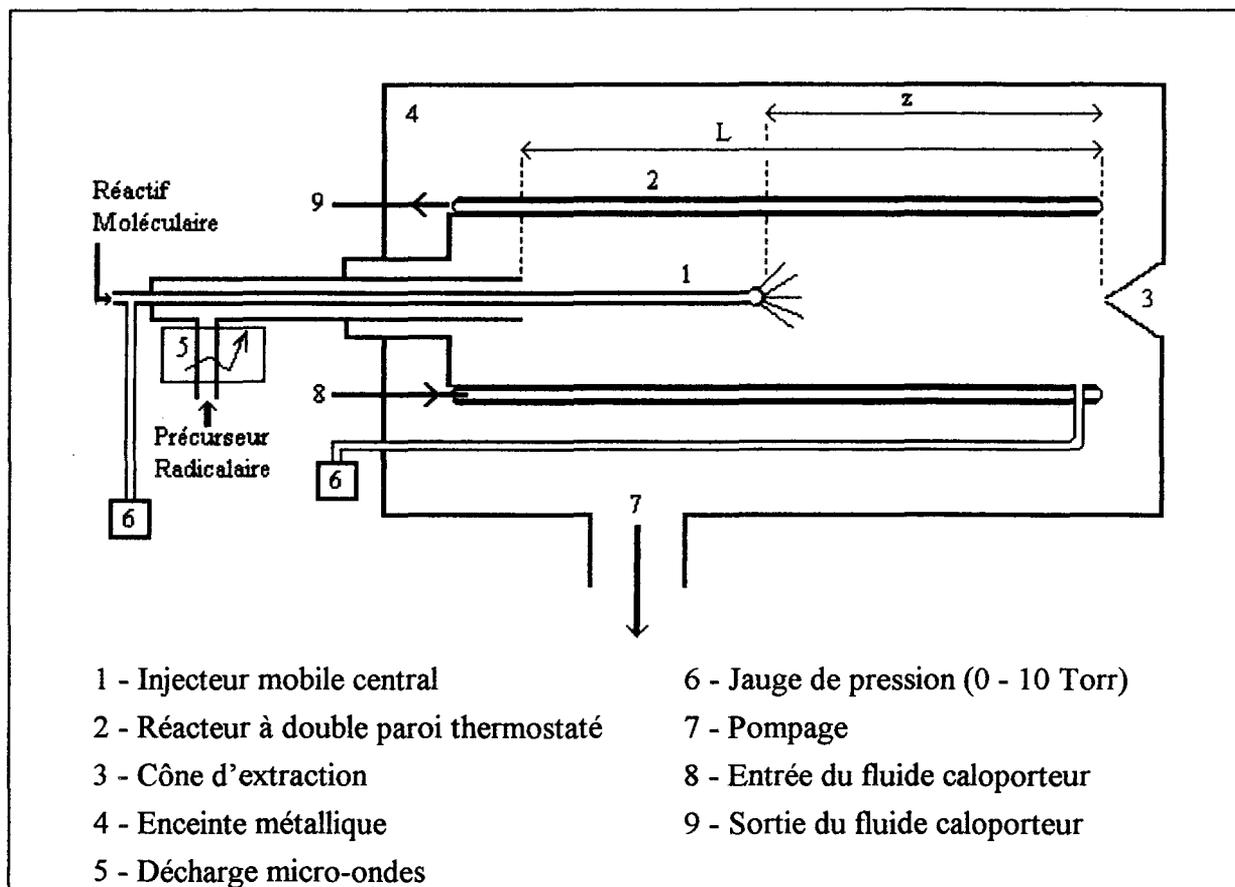


Figure I-4 : Schéma d'un réacteur à écoulement équipé d'un simple injecteur

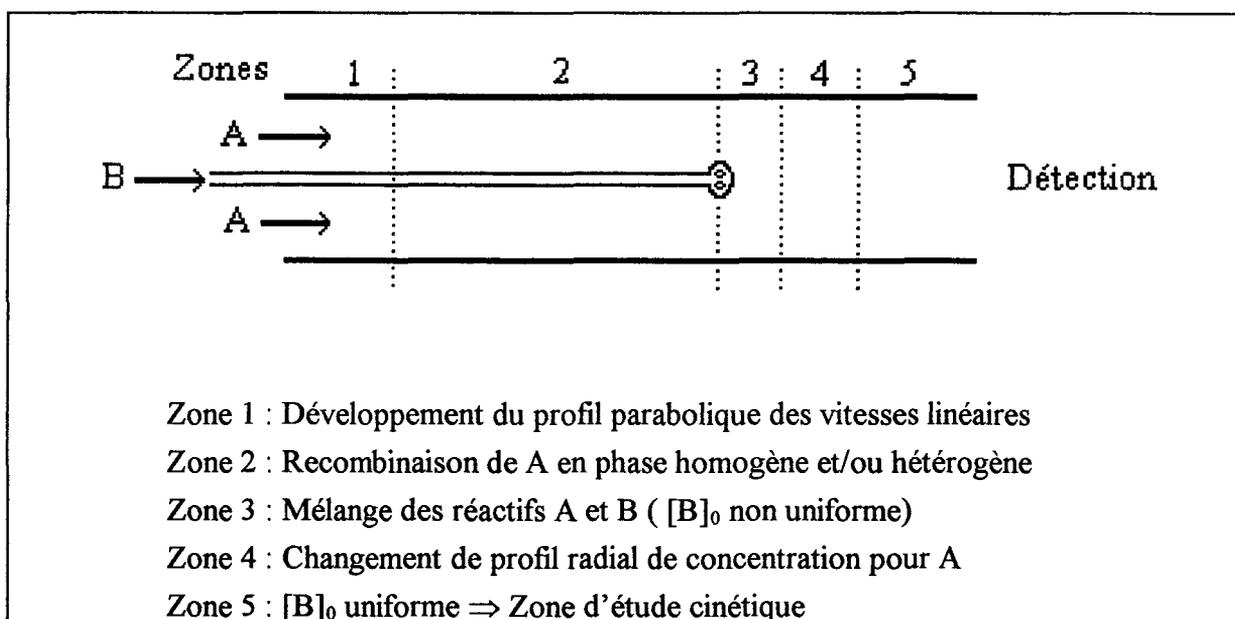


Figure I-5 : Zones caractérisant un changement de régime dans l'écoulement gazeux réactif circulant dans un réacteur à écoulement-piston

### **III- Technique de prélèvement par faisceau moléculaire couplée à un spectromètre de masse**

#### **III-1. Principe de la technique de prélèvement**

Pour exploiter le caractère universel de la spectrométrie de masse permettant d'analyser toutes les espèces présentes (molécules, radicaux, atomes ou ions) dans le milieu en cours de réaction, il faut concevoir une technique de prélèvement d'échantillons gazeux qui 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 après l'extraction.

L'absence de collisions entre les espèces constituant l'échantillon ne peut s'obtenir en toute rigueur qu'en régime moléculaire. Ce régime d'écoulement est obtenu dans des conditions où le libre parcours moyen de chaque espèce est supérieur à la plus petite dimension du système extracteur. Le nombre de Knudsen correspondant doit être largement supérieur à 1 pour que le régime moléculaire soit bien établi.

La transition entre le régime visqueux régnant dans le réacteur tubulaire à écoulement et le régime moléculaire peut s'effectuer soit directement par effusion du gaz à travers un orifice très étroit, soit par l'intermédiaire d'une détente libre supersonique [*Kantrowitz et al., 1951 et Kistiakovsky et al., 1951*]. Ce dernier mode de production qui réduit l'effet des couches limites qui stagnent près de la paroi du cône extracteur constitue un excellent moyen d'introduction des espèces dans un spectromètre de masse.

#### **III-2. Caractéristiques de la technique de prélèvement**

Le système de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse (figure I-6) est constitué de trois enceintes en acier inoxydable dans lesquelles règnent un vide poussé. Ce vide est assuré par plusieurs pompes rotatives et à diffusion d'huile [*Sawerysyn et al., 1987*]. 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 de diamètre égal à 0,4 mm, situé juste à la sortie du réacteur selon son axe.

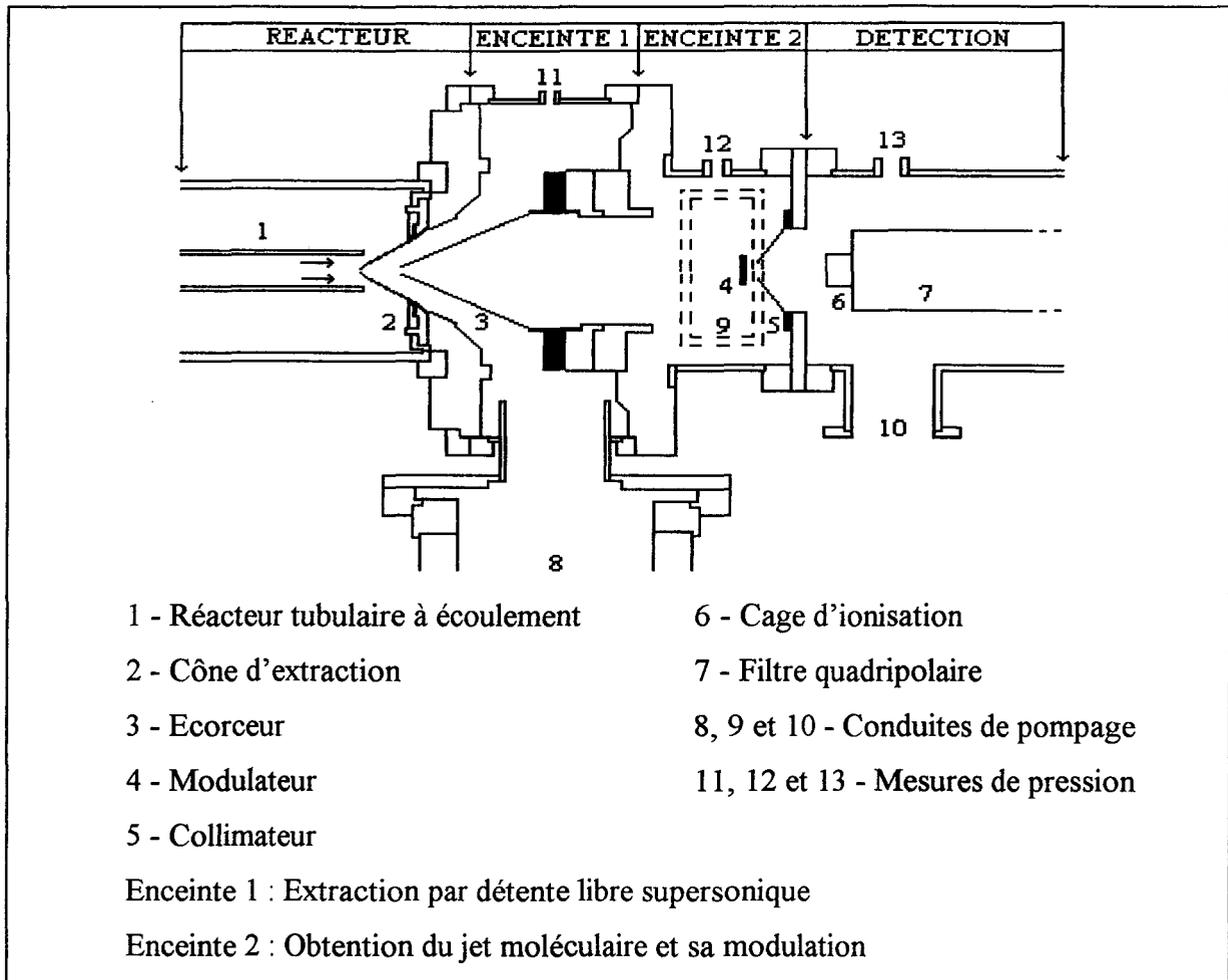


Figure I-6 : Technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse [Sawerysyn et al., 1987]

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 supersonique 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 à nouveau de réduire la contamination du faisceau moléculaire par les molécules résiduelles.

### **III-3. Spectromètre de masse**

#### **III-3.1. Description du spectromètre de masse**

Un spectromètre de masse comprend trois éléments essentiels :

- une source d'ions qui produit des ions à partir de la substance à analyser, les accélère et en forme un faisceau de section convenable ;
- un analyseur qui sépare les espèces ioniques en fonction de leur rapport  $M/q$  ( $M$  masse de l'ion et  $q$  sa charge)
- un détecteur qui convertit le courant ionique en courant électronique et fournit un signal proportionnel à l'abondance des ions détectés.

La source, l'analyseur et le détecteur sont placés sous vide et l'ensemble est complété par des éléments de mesure et d'enregistrement des signaux détectés, par des sources d'alimentation électrique et des pompes pour maintenir le vide.

Le spectromètre de masse utilisé est un analyseur quadripolaire de marque Riber modèle SQ 156 équipé d'un multiplicateur d'électrons à 21 dynodes.

#### **III-3.2. Source d'ions**

Les composés à analyser sont préalablement ionisés dans une cage d'ionisation. De manière générale, l'ionisation des espèces gazeuses introduites peut être obtenue par divers modes, à savoir : source à impact d'électrons ; source à émission de champ ; source à rayonnement photonique et source à ionisation chimique [Constantin et al., 1986].

Dans notre cas, il s'agit d'une source où l'ionisation se fait par impact électronique. La source comprend différents éléments : deux filaments d'émission, la cage d'ionisation proprement dite, une plaque d'extraction des électrons et trois lentilles électrostatiques servant à extraire et à focaliser les ions formés puis à les introduire dans la chambre de filtrage quadripolaire.

Dans cette cage d'ionisation, le faisceau moléculaire est bombardé par un faisceau d'électrons obtenu par l'émission thermoélectronique de l'un des filaments. Les électrons sont accélérés par le potentiel appliqué entre le filament d'émission et la cage d'ionisation : ce potentiel définit l'énergie des électrons. Selon l'énergie appliquée aux électrons, chaque espèce soumise au bombardement électronique est transformée en ions moléculaires et/ou fragmentaires positifs dont la nature et la distribution en abondance relative après séparation et détection constitue le spectre de masse correspondant.

Les ions positifs ainsi obtenus dans la cage subissent ensuite un affinement de leur focalisation à l'aide d'un système jouant un double rôle, à savoir : extraire les ions de la cage où ils sont créés et les présenter à l'entrée du filtre quadripolaire dans de bonnes conditions de vitesse et de positionnement. La cage d'ionisation se trouve à un potentiel réglable par rapport à la masse : ce potentiel détermine l'énergie des ions lorsque ceux-ci pénètrent dans le filtre quadripolaire. Toutes les autres espèces (molécules, radicaux, ions négatifs et électrons) créées lors de l'impact électronique sont éliminées de la cage par pompage et neutralisation pour les espèces négativement chargées.

### *III-3.3. 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. Dans le modèle SQ 156, ces barres font 250 mm de longueur et ont un diamètre de 15,6 mm. Le rayon d'ouverture est de 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  $M/q$  donné.

On applique à deux barres adjacentes un potentiel égal en valeur absolue mais de signe opposé de la forme :

$$\phi_0 = U_0 + V_0 \cos(\omega t) \quad (\text{I-55})$$

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

Le mouvement de l'ion à l'intérieur du filtre quadripolaire est défini par un ensemble d'équations différentielles du second ordre dites équations de Mathieu [Constantin *et al.*, 1986]. D'après ces équations, pour un rapport donné  $U_0/V_0$ , seuls les ions de rapport  $M/q$  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.

Le pouvoir séparateur ou résolution du filtre quadripolaire dépend donc du rapport  $U_0/V_0$ . Pour augmenter la résolution, il suffit de faire croître le rapport  $U_0/V_0$ . De plus, à rapport  $U_0/V_0$  constant, les ions seront transmis dans l'ordre croissant du rapport  $M/q$  avec une meilleure résolution en faisant varier les deux amplitudes  $U_0$  et  $V_0$  de 0 à leur valeur maximale.

### III-3.4. Détecteur

Le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électrons constitué par une chaîne de 21 dynodes en cuivre - béryllium. Les ions sélectionnés par le filtre quadripolaire bombardent la première dynode avec une énergie suffisante pour arracher un ou plusieurs électrons : le courant ionique est ainsi converti en courant électronique.

Ces électrons secondaires sont accélérés, rebondissent sur la succession de dynodes et, sur chacune d'elles, l'émission secondaire amplifie le courant électronique. Celui-ci est capté à l'anode pour donner un courant total proportionnel au nombre d'ions incidents. Le gain obtenu est de l'ordre de  $10^6$  et dépend de la tension appliquée aux bornes du multiplicateur d'électrons. Cette tension est comprise entre -1 et -3 kV. Afin d'affiner les différents réglages, le spectre de masse est visualisé sur l'écran d'un oscilloscope.

### **III-4. Traitement du signal**

Le signal à la sortie du multiplicateur d'électrons est amplifié à l'aide d'un préamplificateur de type EP11 M.O.S. possédant sept décades d'amplification.

Le signal amplifié est ensuite traité par un amplificateur et détecteur de phase de marque EGG modèle 5205 délivrant des signaux dans l'intervalle [1  $\mu$ V à 5 V]. La composante alternative ayant la même fréquence que celle utilisée pour la modulation du faisceau moléculaire est ainsi extraite du signal global. L'intérêt majeur de cette détection synchrone est de discriminer les espèces appartenant au faisceau moléculaire (composante modulée) de celles contribuant à la résiduelle du spectromètre (composante continue du signal).

### **III-5. Acquisition et traitement des données**

Une carte d'interfaçage permet d'acquérir et de traiter les données sur un micro-ordinateur type PC. Une lecture rapide quasi continue du signal de sortie de l'amplificateur et un moyennage sur un temps d'acquisition donné sont réalisés. Un programme informatique permet de traiter ces valeurs moyennes du signal et, compte tenu des conditions opératoires, d'en extraire la constante de vitesse recherchée.

## **IV- Types d'erreurs de mesure**

La mesure expérimentale de toute grandeur cinétique est affectée de deux types d'erreurs :

- les erreurs systématiques, inhérentes aux instruments utilisés et aux méthodes employées. Ces erreurs sont identifiables et doivent autant que faire se peut être réduites ;
- les erreurs aléatoires, non identifiables, qui ne peuvent être réduites que par la répétition d'un grand nombre d'expériences dans les mêmes conditions paramétriques.

#### IV-1. Erreurs systématiques

En cinétique, les erreurs systématiques peuvent avoir quatre origines :

- instrumentale : effets de l'environnement sur l'appareil ou son utilisation,...
- opérationnelle : erreur due, par exemple, à une mauvaise calibration des débitmètres, à l'utilisation de produits imparfaitement purs ou à des conditions expérimentales particulières.
- méthodologique : méthodes insuffisamment précises par rapport à la complexité du phénomène étudié,...
- mécanistique : réactions secondaires non prises en compte, connaissance incomplète du mécanisme chimique,...

Pour mettre en évidence des erreurs systématiques et les réduire, plusieurs approches sont possibles :

- comparer les données obtenues dans diverses conditions paramétriques à l'aide de la même technique,
- comparer les paramètres cinétiques en utilisant différentes techniques expérimentales.

#### IV-2. Erreurs aléatoires

Elles sont d'origine inconnue et peuvent intervenir même lorsque toutes les erreurs systématiques ont été levées. Le seul moyen de réduire les erreurs aléatoires est d'augmenter le nombre de mesures répétitives et d'employer des techniques de traitement statistique afin d'en extraire la vraie valeur du paramètre mesuré. Pour un grand nombre d'observations, les erreurs aléatoires obéissent à une loi de distribution gaussienne.

Pour déterminer l'incertitude  $\Delta A$  sur une mesure isolée d'un paramètre  $A$ , il faut appliquer la relation suivante :

$$\Delta A = t \times \sigma_{n-1} \quad (\text{I-56})$$

où  $t$  est le coefficient de Student,  $\sigma_{n-1}$  l'écart-type au rang  $n-1$

Les valeurs de  $t$  sont fonction du nombre  $n$  de mesures et du niveau de confiance choisi. Ces valeurs sont reportées dans [CRC Handbook of Chemistry and Physics (c)]. Pour les différents calculs effectués dans ce travail, l'intervalle de confiance choisi est de 95%.

**CHAPITRE II**

**ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION  
DES ATOMES DE FLUOR AVEC LES HALOGENOMETHANES  
DE TYPE  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) ET  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$**

## INTRODUCTION

Excepté le cas du trifluorométhane ( $\text{CHF}_3$ ), peu d'études cinétiques expérimentales ont été entreprises sur la réaction des halogénométhane de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  et de l'halogénoéthane  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  avec les atomes de fluor :



A notre connaissance, il existe peu de travaux publiés ayant déterminé les paramètres d'Arrhénius de ces réactions. De plus, l'étude de ces réactions est motivée par la nécessité de mieux maîtriser en Laboratoire l'emploi de celles-ci comme sources de radicaux halogénoalcoyle R, eux-mêmes précurseurs des radicaux peroxy  $\text{RO}_2$  d'intérêt atmosphérique. L'intérêt d'étudier une série de composés comme les halogénométhane est de pouvoir corrélérer l'évolution des paramètres cinétiques avec le changement de structure résultant de la substitution progressive des atomes de fluor par le chlore.

Dans ce chapitre, nous décrivons successivement les facteurs qui nous ont guidés dans le choix des conditions opératoires, les méthodes de traitement des grandeurs mesurées expérimentalement, les techniques de création des atomes de fluor, les méthodes permettant de mesurer leur concentration et enfin les résultats obtenus que nous discuterons à l'examen des données expérimentales fournies dans la littérature.

### I- Choix des conditions opératoires

Comme il a été précisé dans le Chapitre I, l'emploi de la spectrométrie de masse comme méthode de détection associée à un réacteur tubulaire à écoulement permet de déterminer les constantes de vitesse 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 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  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) et  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ .

### I-1. Cas où $[\text{F}]_0 \ll [\text{RH}]_0$

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 Masse/charge ( $M/q$ ) égal à 19 correspondant à la masse atomique du fluor. Selon l'énergie appliquée aux électrons dans la chambre d'ionisation, l'intensité du pic de rapport  $M/q$  égal à 19 peut résulter de plusieurs contributions, à savoir celle du fluor atomique à laquelle peut s'ajouter la contribution de tous les ions fragmentaires  $\text{F}^+$  provenant des espèces fluorées présentes dans le milieu analysé. Pour un avancement quelconque de la réaction, l'échantillon gazeux prélevé peut contenir en plus des réactifs initiaux ( $\text{F}$  et  $\text{RH}$ ), du fluor moléculaire  $\text{F}_2$  non dissocié par la décharge micro-ondes et utilisé comme précurseur de  $\text{F}$  et des produits fluorés résultant de la réaction.

Le tableau II-1 fournit les potentiels d'apparition ( $P_a$ ) estimés pour les ions fragmentaires  $\text{F}^+$  issus des principales espèces fluorées rencontrées dans cette étude ainsi que le potentiel de première ionisation ( $P_i$ ) du fluor atomique à titre de comparaison [*Rosenstock et al.*, 1977].

**Tableau II-1 : Premier potentiel d'ionisation du fluor atomique et potentiels d'apparition de l'ion  $\text{F}^+$  issu des principales espèces fluorées mises en jeu**

	F	$\text{F}_2$	HF	$\text{CHCl}_2\text{F}$	$\text{CHClF}_2$	$\text{CHF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$
$P_i$ ou $P_a$ (eV)	17,44	19,01	23,33	22,97	22,53	22,28	22,39

D'après ce tableau, on constate qu'il est nécessaire d'opérer avec une énergie des électrons comprise approximativement entre 18 et 22 eV si l'on souhaite disposer d'une énergie juste suffisante pour ioniser les atomes de fluor et éviter la production de l'ion fragmentaire  $\text{F}^+$  à partir des espèces fluorées les plus abondantes dans le milieu. On remarque que, même dans ces conditions de détection, la fragmentation du fluor moléculaire ne peut pas être évitée. De plus, 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.

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 fluor) 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 atomes de fluor. Outre les réactions susceptibles d'intervenir entre les atomes de fluor et les produits primaires ou secondaires de la réaction étudiée, des réactions peuvent également avoir lieu entre les atomes de fluor et les impuretés de l'halogénométhane et ce d'autant plus que ce composé est ajouté initialement en fort excès par rapport aux atomes de fluor. Ces réactions peuvent en effet entrer en compétition avec la réaction étudiée si cette dernière est relativement plus lente.

Dans le cas de l'étude cinétique de la réaction des atomes de fluor avec les halogénométhane de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) et  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , nous n'avons pas choisi ces conditions opératoires pour les raisons évoquées précédemment.

**I-2. Cas où  $[\text{F}]_0 \gg [\text{RH}]_0$** 

Le choix de ces conditions opératoires permet 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. De même pour l'halogénoéthane  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , celui-ci possède un ion fragmentaire  $\text{CH}_2\text{F}^+$  abondant bien caractéristique. C'est donc cet ion que nous avons choisi pour suivre l'avancement de la réaction étudiée. Dans les conditions d'études, nous avons choisi d'opérer avec une énergie des électrons de 40 eV.

**II- Traitement cinétique des données**

Soit la réaction :



où RH désigne soit l'halogénométhane de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) soit l'halogénoéthane  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ .

La détermination expérimentale de la constante de vitesse bimoléculaire  $k$  a donc été réalisée avec un excès de concentration en atomes de fluor par rapport à celle de l'halogénoalcane étudié. Dans ces conditions expérimentales, sa détermination nécessite l'étude la variation de la concentration de l'espèce minoritaire RH le long du réacteur et la connaissance de la concentration excédentaire en atomes de fluor, celle-ci étant évaluée à partir de la mesure par titrage chimique in situ par le chlore moléculaire. Ce cas correspond au traitement classique d'une réaction du pseudo-premier ordre. Dans les conditions de dégénérescence d'ordre retenues ( $[\text{RH}]_0 \ll [\text{F}]_0$ ), l'expression de vitesse de la réaction s'écrit :

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k [\text{RH}] [\text{F}]_0 \quad (\text{II-1})$$

soit :

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{RH}] \quad (\text{II-2})$$

où  $k_{\text{obs}} = k [\text{F}]_0$  représente la constante de vitesse du pseudo-premier ordre.

Après intégration, il vient :

$$\text{Ln [RH]} = - k_{\text{obs}} \times t + \text{Ln [RH]}_0 \quad (\text{II-3})$$

Si la variation linéaire de  $\text{Ln [RH]}$  en fonction du temps de séjour  $t$  est vérifiée expérimentalement, alors l'hypothèse d'une concentration quasi-constante des atomes de fluor 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. Les effets dus à la diffusion sont pris en compte en corrigeant chaque valeur de  $k_{\text{obs}}$  à l'aide de l'équation (I-52) définie au chapitre I. Pour accéder à la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire  $k$ , on trace ensuite la droite représentant l'évolution de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration  $[\text{F}]_0$  des atomes de fluor, la pente de cette droite fournissant directement la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

### **III- Génération des atomes de fluor**

Dans les conditions opératoires, les atomes de fluor ont été générés par décharge micro-ondes (2450 MHz,  $P = 40$  W) à partir du fluor moléculaire  $\text{F}_2$  utilisé comme précurseur.

Afin d'optimiser la production en atomes de fluor, nous avons utilisé au niveau de la décharge un tube d'alumine [Rosner et al., 1971 ; Kolb et al., 1972] plutôt qu'un tube de Pyrex ou de quartz recouvert d'acide orthophosphorique, comme dans le cas de la génération des atomes de chlore à partir de  $\text{Cl}_2$  [Clyne et al., 1973]. Pour limiter l'attaque des atomes de fluor sur les parois du réacteur, il est nécessaire de diluer fortement le mélange gazeux initial ( $\text{F}_2$  à 5 % dans l'hélium) par de l'hélium en amont de la décharge.

A 300 K, la population des atomes de fluor à l'état fondamental selon une distribution de Boltzmann se répartit comme suit :  $^2\text{P}_{3/2}$ , 93% ;  $^2\text{P}_{1/2}$ , 7% [Appelman et al., 1975; Bemand et al., 1976]. Les atomes de fluor générés par décharge micro-ondes peuvent être formés dans l'état fondamental et dans une moindre proportion dans des états excités.

Compte tenu du taux de dilution employé ( $< 1 \%$ ), les espèces excitées sont rapidement thermalisées.

#### **IV- Détermination de la concentration en atomes de fluor**

Dans l'étude cinétique de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) et  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , il est important de bien connaître la concentration initiale excédentaire en atomes de fluor. Expérimentalement, nous avons constaté que les atomes de fluor réagissent partiellement avec les parois du réacteur en Pyrex recouvertes d'acide orthophosphorique produisant principalement HF,  $\text{SiF}_4$  et des espèces donnant des ions fragmentaires  $\text{PF}_2^+$ ,  $\text{PF}^+$ . De ce fait, pour déterminer précisément la concentration en atomes de fluor, une méthode de calibrage chimique in situ s'impose. Le principe même de cette méthode repose sur la conversion rapide de l'atome ou du radical dont on souhaite mesurer la concentration en une autre espèce plus stable et plus facilement quantifiable. Il existe plusieurs méthodes de calibrage proposées dans la littérature pour déterminer la concentration absolue des atomes de fluor [Jones et al., 1976]. Dans les conditions opératoires, nous avons opté pour le titrage chimique des atomes de fluor par le chlore moléculaire :



La réaction R2 a fait l'objet de plusieurs études cinétiques. Le tableau II-2 rassemble les valeurs des différentes constantes de vitesse publiées dans la littérature.

Le fluor moléculaire (non dissocié) peut réagir avec les atomes de chlore formés par la réaction R2 :



$$k_3 (298 \text{ K}) < 5,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [\text{Schatz et al., 1972 ; Bemand et al., 1976}]$$

L'impact de cette réaction sur le niveau de concentration des atomes de fluor peut être considéré comme négligeable dans nos conditions opératoires.

Tableau II-2 : Récapitulatif des différentes déterminations de  $k_2$ 

$k_2$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Méthode expérimentale	Températures (K)	Référence
$1,6 \times 10^{-10}$	DF/MS	298	<i>Appelman et al., 1975</i>
$1,1 \times 10^{-10}$	DF/MS	300	<i>Clyne et al., 1973</i>
$9,1 \times 10^{-10} \exp[-705/T]$	DF/MS	232-298	<i>Warnatz et al., 1971</i>

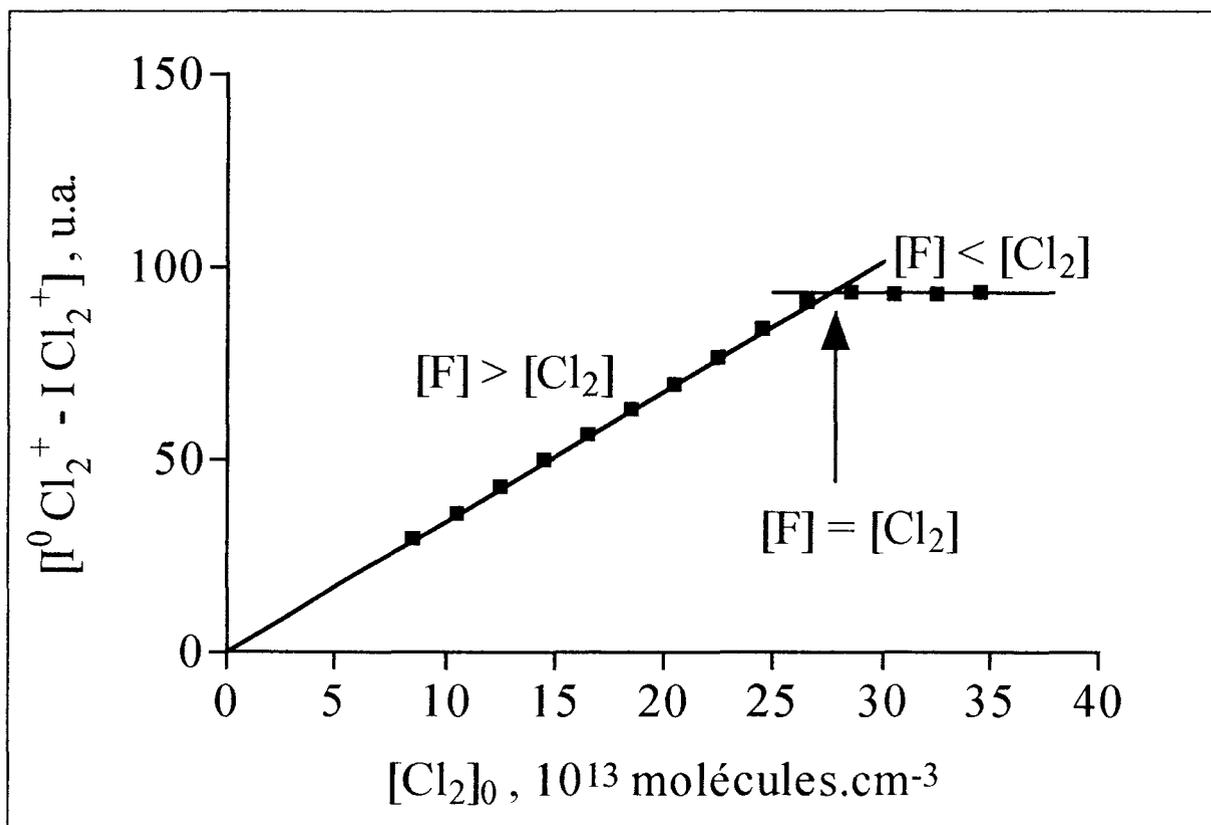


Figure II-1 : Exemple de courbe de titrage chimique de F par  $\text{Cl}_2$  ( $T = 297 \text{ K}$ ,  $\bar{P} = 1,60 \text{ Torr}$ ,  $\bar{v} = 2308 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $[\text{F}]_0 = 2,7 \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$ )

Pour déterminer la concentration en atomes de fluor, nous avons choisi de suivre la consommation du chlore moléculaire à  $M/q = 70$  ( $^{35}\text{Cl}_2^+$ ) en fonction d'ajouts de concentration connue de chlore moléculaire.

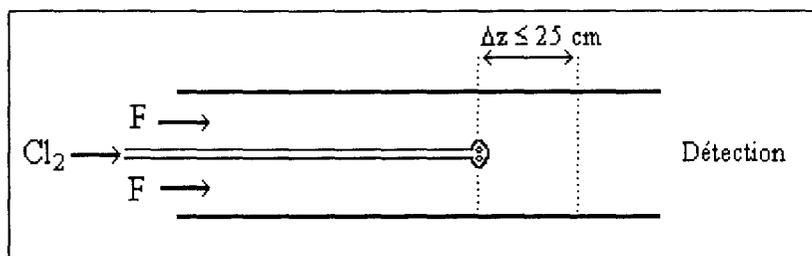
Sur la figure II-1 est représenté un exemple de courbe de titrage chimique où  $I_{\text{Cl}_2^+}^0$  et  $I_{\text{Cl}_2^+}$  représentent respectivement le signal de l'ion  $\text{Cl}_2^+$  obtenu sans et avec décharge micro-ondes. La différence entre les signaux  $I_{\text{Cl}_2^+}^0$  et  $I_{\text{Cl}_2^+}$  représente donc la consommation du chlore moléculaire.

Deux zones de fonctionnement peuvent être distinguées sur la figure II-1 :

- Zone où  $[F] > [\text{Cl}_2]$  : l'ion  $\text{Cl}_2^+$  n'est pas observé en présence de décharge micro-ondes ; l'écart entre les signaux  $I_{\text{Cl}_2^+}^0$  et  $I_{\text{Cl}_2^+}$  est proportionnel à la concentration initiale de chlore moléculaire.
- Zone où  $[F] < [\text{Cl}_2]$  : tous les atomes de fluor ont réagi avec le chlore moléculaire, l'écart entre les signaux  $I_{\text{Cl}_2^+}^0$  et  $I_{\text{Cl}_2^+}$  équivaut à la consommation complète des atomes de fluor dans le milieu, ceci se traduisant sur la courbe par un palier.

L'intersection des deux droites ainsi obtenues dans chaque zone donne le point pour lequel on a l'égalité des concentrations :  $[F] = [\text{Cl}_2]$ .

Pour déterminer la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire de chaque réaction étudiée du type  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  et  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , il est important d'évaluer correctement la concentration initiale en atomes de fluor. Dans ce but, pour chaque étude cinétique, nous avons effectué un titrage chimique in situ aux positions extrêmes de l'injecteur définissant la zone réactionnelle considérée (figure II-2) et nous avons observé que la variation de la concentration des atomes de fluor le long de la zone réactionnelle ( $\Delta z \leq 25$  cm) est inférieure à 2 %.

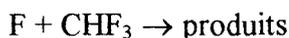


**Figure II-2 : Schéma de principe du mode opératoire utilisé pour le titrage chimique in situ effectué lors de chaque étude cinétique**

On peut donc en conclure que, dans les conditions opératoires mises en oeuvre, les réactions de recombinaison des atomes de fluor en phase homogène et/ou hétérogène demeurent très faibles le long de la distance réactionnelle.

**V- Etude de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow$  produits****V-1. Etudes préliminaires**

L'avancement de la réaction globale



a été suivi à température fixée en mesurant la variation temporelle de l'intensité de l'ion fragmentaire  $\text{CHF}_2^+$  ( $M/q = 51$ ) spécifique du réactif initial minoritaire  $\text{CHF}_3$ .

A priori, la réaction des atomes de fluor avec le trifluorométhane  $\text{CHF}_3$  peut s'effectuer selon deux voies possibles :

- par abstraction de l'atome d'hydrogène :



$$\Delta H_{\text{R4}}^0 = - 122,5 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

- ou bien, par substitution de l'atome d'hydrogène par l'atome de fluor :

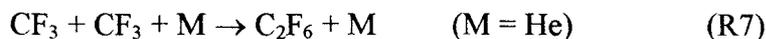


$$\Delta H_{\text{R4a}}^0 = - 96,6 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

En présence d'un fort excès d'atomes de fluor et de leur précurseur  $\text{F}_2$ , les radicaux primaires  $\text{CF}_3$  peuvent être rapidement convertis en  $\text{CF}_4$  selon les réactions secondaires suivantes :



Une autre réaction de recombinaison biradicalaire pourrait éventuellement contribuer à la disparition des radicaux trifluorométhyle et donner de l'hexafluoroéthane selon la réaction :



L'importance relative des deux réactions primaires R4 et R4a pourrait être évaluée en suivant en fonction du temps la formation des deux produits moléculaires de réaction HF et  $\text{CF}_4$ .

Ces deux composés sont respectivement observables en spectrométrie de masse au pic moléculaire de rapport masse/charge  $M/q$  égal à 20 ( $\text{HF}^+$ ) et au pic de base de rapport  $M/q$  égal à 69 ( $\text{CF}_3^+$ ). Or, expérimentalement, le suivi en fonction du temps de réaction de l'intensité des ions  $\text{HF}^+$  et  $\text{CF}_3^+$  montre que le signal attribué à  $\text{HF}^+$  ne varie pas avec le temps de réaction alors que celui de  $\text{CF}_3^+$  augmente de façon significative quand le temps de réaction augmente.

L'intensité du pic 20 résulte de deux contributions :

- celle de HF généré par la réaction R4, sachant que sa concentration est au plus égale à la concentration initiale du réactif minoritaire  $\text{CHF}_3$  (de l'ordre de  $10^{12}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ ) ;
- celle de HF engendré par la réaction hétérogène des atomes de fluor avec le recouvrement d'acide orthophosphorique du réacteur tubulaire, dont la concentration est de l'ordre de grandeur de la concentration initiale des atomes de fluor créés par la décharge micro-ondes, soit  $10^{14}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ .

Dans ces conditions opératoires, la variation de l'intensité du pic 20 due à la variation de concentration du fluorure d'hydrogène formé par la réaction R4 n'est pas observable, comme nous l'avons constaté expérimentalement. En conséquence, on a :

$$I_{20} = I_{20}(\text{HF formé par la réaction R4}) + I_{20}(\text{HF formé par la réaction hétérogène F} + \text{H}_3\text{PO}_4)$$

soit :

$$I_{20} \approx I_{20}(\text{HF formé par la réaction hétérogène F} + \text{H}_3\text{PO}_4)$$

Quant à l'intensité du pic de rapport  $M/q = 69$ , elle résulte également de plusieurs contributions :

- en présence seule du système réactionnel (F,  $\text{F}_2$  non dissocié et He), un signal permanent est observé au rapport  $M/q = 69$ . Celui-ci ne peut être attribué qu'à l'ion fragmentaire  $\text{PF}_2^+$  résultant de la réaction des atomes de fluor avec l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  utilisé pour protéger le réacteur en Pyrex. Cette attribution est confirmée par la présence de signaux d'intensités plus faibles à  $M/q = 50$  et  $31$  correspondant aux ions fragmentaires  $\text{PF}^+$  et  $\text{P}^+$ .

Des observations similaires ont été réalisées par [Clyne et al., 1973] lors de la création d'atomes de fluor dans un tube de Pyrex recouvert de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

- quand  $\text{CHF}_3$  est ajouté au système précédent, plusieurs espèces peuvent contribuer à l'intensité du pic 69 mesurée à 40 eV : le réactif initial  $\text{CHF}_3$  dont la contribution décroît avec le temps de réaction, le radical trifluorométhyle  $\text{CF}_3$  qui se comporte en fonction du temps comme une espèce labile intermédiaire et les deux produits de réaction possibles  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$  ;

soit :

$$I_{69} = I_{69} (\text{réactif } \text{CHF}_3 \text{ non consommé}) + I_{69} (\text{radical } \text{CF}_3) + I_{69} (\text{produit } \text{CF}_4) \\ + I_{69} (\text{produit } \text{C}_2\text{F}_6) + I_{69} (\text{PF}_2^+ \text{ formé par la réaction hétérogène } \text{F} + \text{H}_3\text{PO}_4)$$

La contribution au pic 69 du réactif  $\text{CHF}_3$  non consommé est évaluée en fonction du temps de réaction en mesurant la concentration restante de  $\text{CHF}_3$  à partir de son ion fragmentaire  $\text{CHF}_2^+$  et connaissant le rapport des abondances relatives des ions fragmentaires  $\text{CHF}_2^+$  et  $\text{CF}_3^+$  ( $I_{51} / I_{69} = 2,73$  à 40 eV pour  $\text{CHF}_3$ ).

La contribution du radical  $\text{CF}_3$  au pic 69 est considérée comme négligeable car, en tant qu'espèce intermédiaire très labile (confirmée par la simulation du système réactionnel), sa concentration demeure relativement faible dans les conditions opératoires.

La contribution de l'hexafluoroéthane  $\text{C}_2\text{F}_6$  au pic 69 a été également négligée car aucun signal n'a été détecté au pic de rapport  $M/q$  égal à 119 caractéristique de l'ion fragmentaire  $\text{C}_2\text{F}_5^+$ .

En conséquence, l'augmentation de l'intensité du pic 69 au cours de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$  doit être essentiellement attribuée à la formation du tétrafluorométhane  $\text{CF}_4$ . Après calibrage avec un mélange  $\text{CF}_4/\text{He}$ , il est alors possible d'établir le profil de concentration de ce produit en suivant l'évolution temporelle du pic 69, sachant que :

$$I_{69} (\text{produit } \text{CF}_4) = I_{69} - I_{69} (\text{réactif } \text{CHF}_3 \text{ non consommé}) - I_{69} (\text{PF}_2^+ \text{ formé par la réaction hétérogène } \text{F} + \text{H}_3\text{PO}_4)$$

Cependant, le tétrafluorométhane  $\text{CF}_4$  pouvant être formé par les réactions R4a, R5 et R6, il n'est pas possible expérimentalement de distinguer la contribution de ces différentes voies de formation. Afin d'évaluer l'importance relative de la réaction de substitution R4a et de la réaction d'abstraction R4, nous avons eu recours à des calculs théoriques (Cf. : Chapitre III). Les résultats nous laissent à penser que la voie de substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor R4a est largement défavorisée par rapport à la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène R4. Ce résultat implique donc que la réaction entre les atomes de fluor et le trifluorométhane a lieu majoritairement suivant la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène :



et que le tétrafluorométhane observé provient principalement des réactions secondaires du radical  $\text{CF}_3$  formé par cette unique réaction primaire.

Par ailleurs, concernant la réaction R4, si de nombreuses études cinétiques ont été réalisées ces dernières années par méthode relative, essentiellement à température ambiante, peu de travaux ont été consacrés à la mesure de la dépendance de la constante de vitesse avec la température.

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats cinétiques obtenus pour la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$  dans la gamme de température 298-398 K. Et, afin que l'analyse du système réactionnel  $\text{F} + \text{CHF}_3$  soit aussi complète que possible, le rôle des réactions secondaires R5 et R6 responsables de la formation de  $\text{CF}_4$  sera également examiné puisque ces deux réactions sont susceptibles de contribuer à la consommation des atomes de fluor excédentaires. Les conditions paramétriques concernant l'étude cinétique de la réaction R4 sont regroupées dans le tableau II-3.

**Tableau II-3 : Conditions paramétriques d'étude de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow$  produits**

$[\text{F}]_0, 10^{14}$ atomes. $\text{cm}^{-3}$	0,76 - 2,74
$[\text{CHF}_3]_0, 10^{12}$ molécules. $\text{cm}^{-3}$	2,2 - 5,2
Température (K)	298 - 398
Pression (Torr)	1,93 - 2,99
Vitesse moyenne d'écoulement ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	739-1375

**V-2. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 298 K**

En opérant dans des conditions de dégénérescence d'ordre  $[\text{F}]_0 \gg [\text{CHF}_3]_0$ , nous pouvons appliquer un traitement cinétique de pseudo-premier ordre en supposant que la concentration excédentaire en atomes de fluor demeure quasi-constante le long de la zone réactionnelle.

Des exemples de courbes donnant l'évolution du logarithme népérien de l'intensité du signal attribuée à l'ion fragmentaire  $\text{CHF}_2^+$ , spécifique de  $\text{CHF}_3$ , en fonction du temps sont représentées sur la figure II-3. La pente de chaque droite obtenue est égale à  $-k_{\text{obs}}$ . En portant la pseudo-constante de premier ordre  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration excédentaire en atomes de fluor, nous obtenons une droite (figure II-4) dont la pente fournit la constante de vitesse bimoléculaire  $k_4$ .

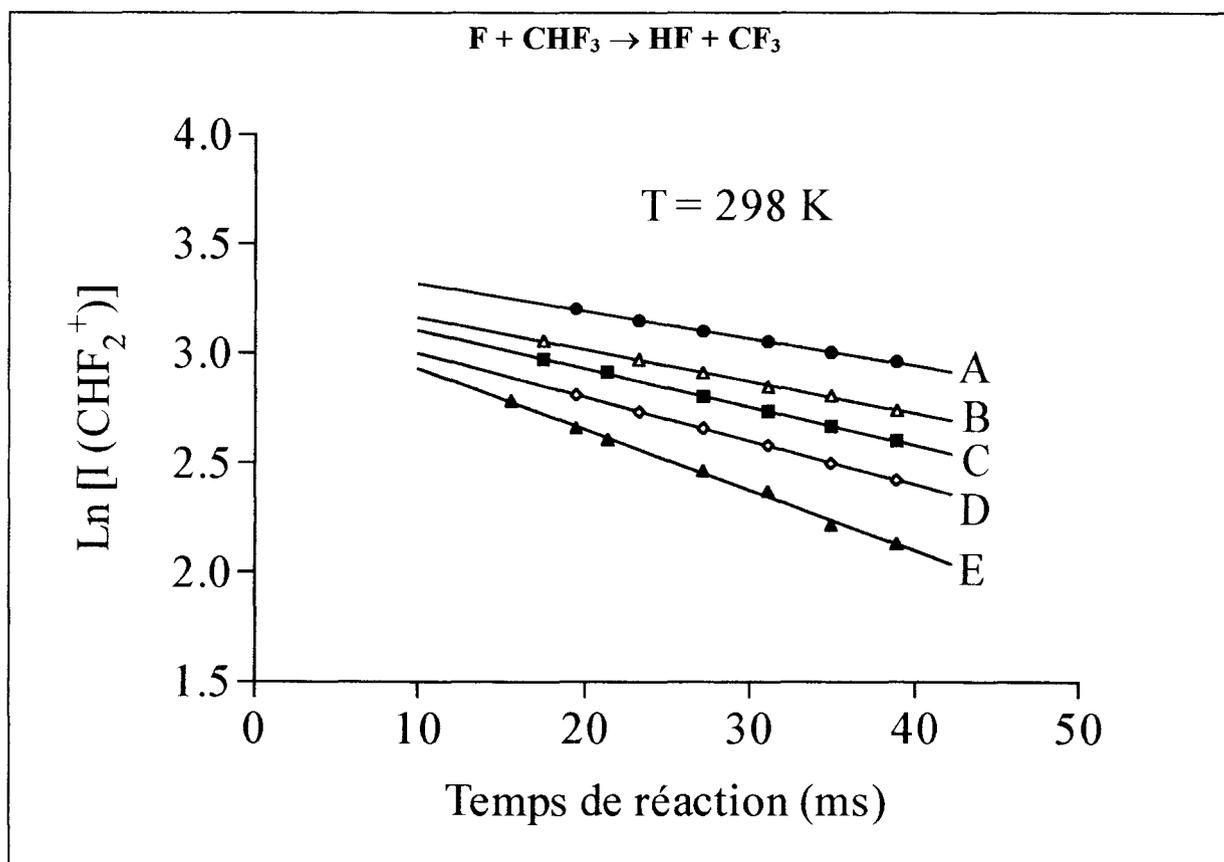


Figure II-3 : Exemples d'évolution temporelle du  $\text{Ln [I (CHF}_2^+)]$  à  $T = 298 \text{ K}$

$[\text{F}]_0, 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$  : A = 0,76 ; B = 0,96 ; C = 1,21 ; D = 1,41 ; E = 1,97

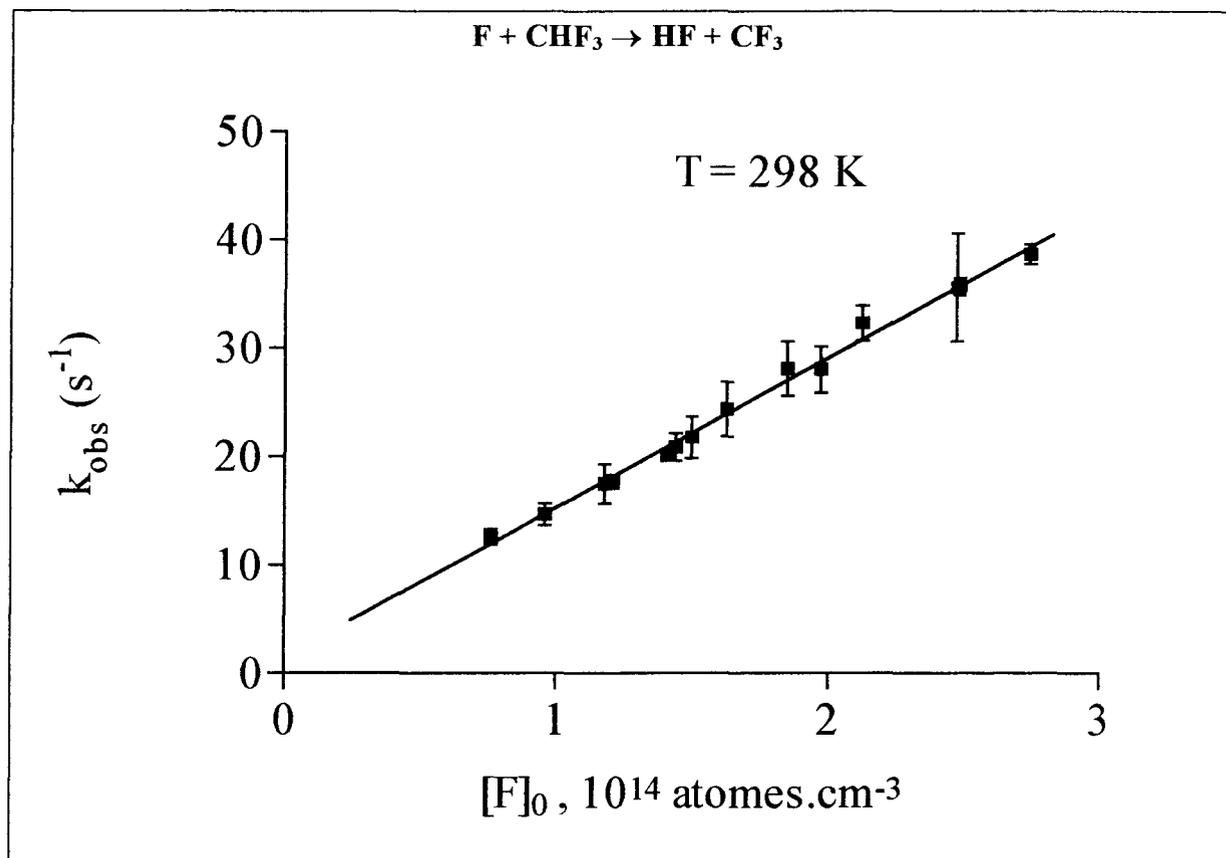


Figure II-4 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en atomes de fluor à  $T = 298 \text{ K}$

Après correction due aux effets de la diffusion ( $< 3 \%$ ) (Cf. : Annexe A), nous trouvons :

$$k_4 (298 \text{ K}) = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude affectant la valeur de la constante de vitesse à  $298 \text{ K}$  ne correspond qu'aux erreurs statistiques du traitement définies pour un intervalle de confiance de  $95 \%$ .

Afin d'examiner le rôle des réactions secondaires sur la valeur apparente de  $k_4$  que nous venons de déterminer, nous avons analysé le tétrafluorométhane formé au cours de la réaction à température ambiante. Un exemple d'évolution temporelle des concentrations absolues de  $\text{CHF}_3$  et de  $\text{CF}_4$  est représenté sur la figure II-5. L'examen de ces deux courbes montre que la quantité de  $\text{CHF}_3$  disparue en fonction du temps est en permanence égale à la quantité de  $\text{CF}_4$  formée. Ce résultat montre que tout  $\text{CHF}_3$  est rapidement converti en  $\text{CF}_4$ .

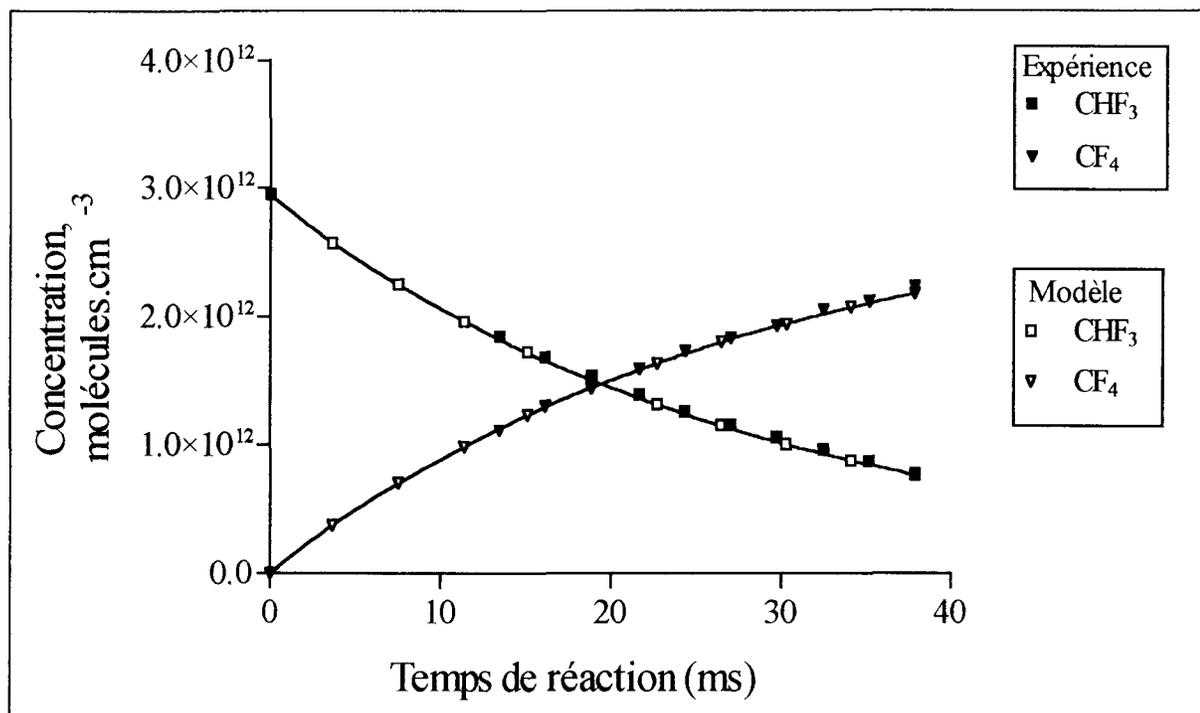


Figure II-5 : Exemples de profils de concentration mesurée et calculée pour  $\text{CHF}_3$  et  $\text{CF}_4$  à  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\bar{P} = 2,98 \text{ Torr}$ ,  $\bar{v} = 739 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $[\text{F}]_0 = 2,48 \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$

La réaction de disparition des atomes de fluor en phase hétérogène :



peut également contribuer à modifier la concentration des atomes de fluor le long du réacteur.

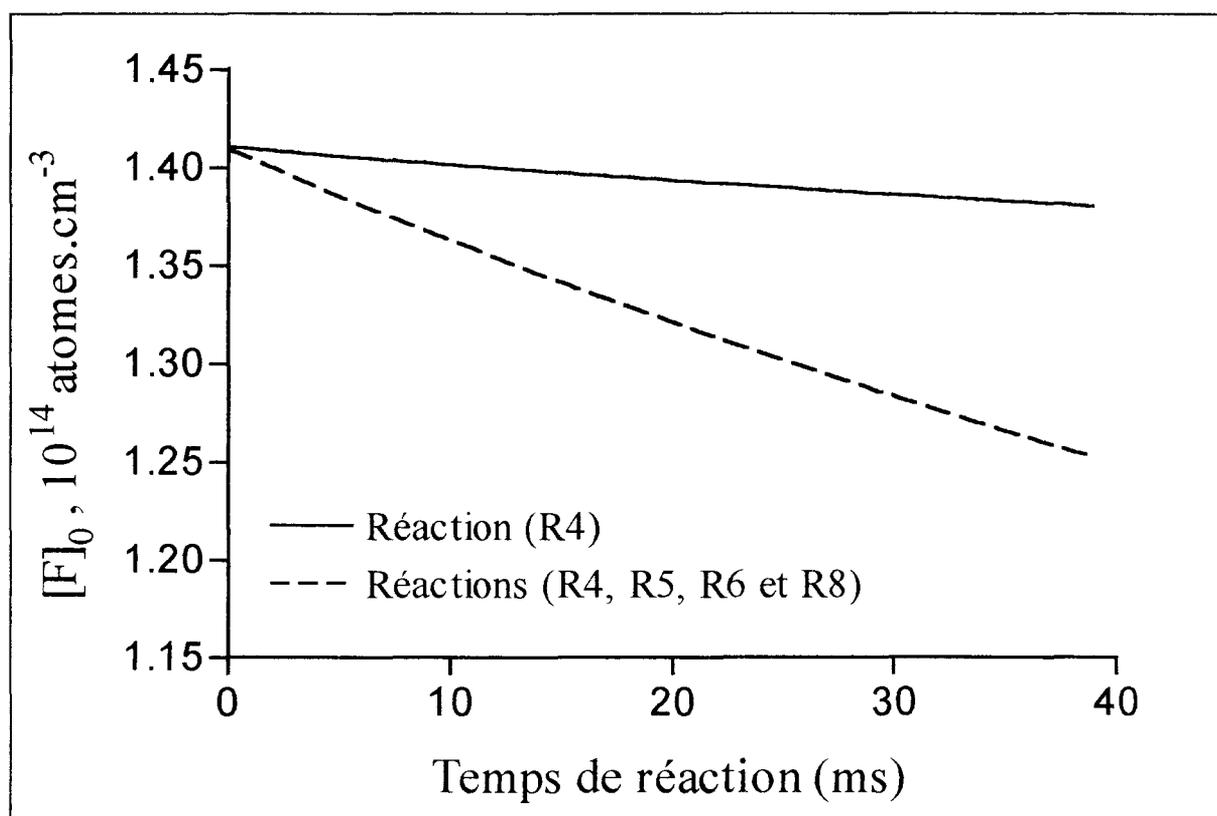
Dans le tableau II-4, nous avons reporté les valeurs des constantes de vitesse régissant à 298 K les réactions R5, R6 et R8. La validation du mécanisme réactionnel comportant les réactions R4, R5, R6 et R8 permet d'évaluer l'impact de ces réactions secondaires sur la valeur de la constante de vitesse  $k_4$ .

La figure II-6 montre les deux profils de concentration des atomes de fluor calculés à l'aide du logiciel de simulation Chemsimul [Pagsberg et al., 1985] en tenant compte de la réaction primaire R4, puis des réactions secondaires R5, R6 et R8.

**Tableau II-4 : Récapitulatif des réactions secondaires envisagées dans l'étude du système réactionnel  $\text{F} + \text{CHF}_3$  à température ambiante.**

Réaction secondaire	$k$ (298 K) $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Source
(R5) $\text{F} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4$	$2,0 \times 10^{-11}$	<i>Plumb et al., 1986</i> <sup>a</sup>
(R6) $\text{F}_2 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{F} + \text{CF}_4$	$7,0 \times 10^{-14}$	<i>Plumb et al., 1986</i>
(R8) $\text{F} \xrightarrow{\text{paroi}} \text{produits}$	$k < 2 \text{ s}^{-1}$	Ce travail

a : constante de vitesse correspondant à la valeur limite haute pression  $k_\infty$  ( $M = \text{He}$ )



**Figure II-6 : Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration du fluor atomique correspondant aux conditions initiales de la courbe D de la figure II-3. Noter l'échelle utilisée en ordonnée !**

La comparaison des profils calculés de la concentration excédentaire des atomes de fluor en tenant compte ou non des réactions secondaires R5, R6 et R8 montre que ces trois réactions secondaires contribuent à modifier la concentration en atomes de fluor le long du réacteur. Selon les conditions opératoires, le taux de consommation des atomes de fluor varie en moyenne de 8 % le long du réacteur à 298 K.

Si l'on accepte pour la réaction de décomposition thermique de  $\text{CHF}_3$



l'expression d'Arrhénius déterminée dans la gamme de pression 37-3700 Torr à très hautes températures par [Schug *et al.*, 1979] :

$$k_{9,\infty} (1500\text{-}2000 \text{ K}) = 1,29 \times 10^{14} \exp[-36300/T] \text{ s}^{-1}$$

on peut vérifier que la décomposition thermique du trifluorométhane reste totalement négligeable dans les domaines de température et de temps de séjour étudiés.

Au terme de cet examen visant à évaluer l'impact potentiel des réactions secondaires sur la valeur apparente de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_4$ , nous proposons pour la constante de vitesse de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$  à 298 K la valeur suivante :

$$k_{4,c} (298 \text{ K}) = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

en tenant compte des erreurs systématiques dues aux réactions secondaires.

Comparée aux valeurs publiées antérieurement (tableau II-5), cette valeur est en bon accord avec l'ensemble des études cinétiques effectuées à ce jour excepté la valeur déterminée par [Pollock *et al.*, 1973] par méthode relative.

### V-3. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température

L'évolution de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{4,c}$  en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure II-7. Par régression linéaire des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_{4,c} (298\text{-}398 \text{ K}) = (2,2_{-0,7}^{+1,0}) \times 10^{-11} \exp[(-1500 \pm 130)/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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 %. Le tableau II-5 et la figure II-8 permettent de comparer les résultats de la présente étude à ceux publiés dans la littérature.

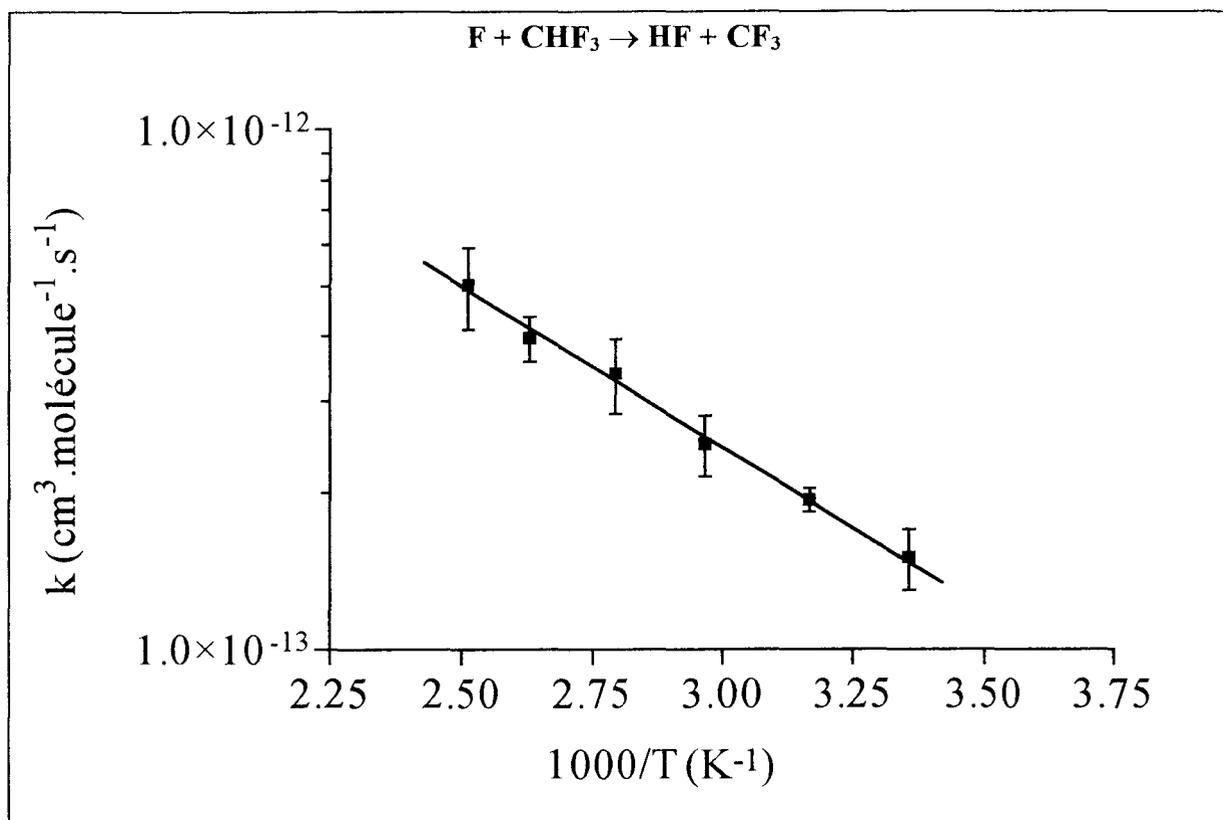


Figure II-7 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 298-398 K

Tableau II-5 : Récapitulatif des différentes valeurs de la constante de vitesse  $k_4$  déterminées pour la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3$ 

$k$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	T (K)	Technique	Référence
$3,2 \times 10^{-13}$	298	RR	<i>Pollock et al., 1973</i>
$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-11} \exp[-(1200 \pm 380)/T]$	301-667	DF/MS	<i>Clyne et al., 1973</i>
$1,9 \times 10^{-13}$	298		
$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-13}$	298	FFT/ESR	<i>Goldberg et al., 1976</i>
$2,0 \times 10^{-13}$	298	RR	<i>Smith et al., 1977</i>
$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-13}$	298	DF/LIF	<i>Clyne et al., 1983</i>
$(1,2_5 \pm 0,2_5) \times 10^{-13}$	298	FP/TRUV	<i>Maricq et al., 1992</i>
$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-13}$	298	RR	<i>Nielsen et al., 1992</i>
$(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-13}$	$295 \pm 2$	RR	<i>Wallington et al., 1993</i>
$(3,6 \pm 2,0) \times 10^{-12} \exp[-(950 \pm 170)/T]$	210-353	RR	<i>Maricq et al., 1993</i>
$1,5 \times 10^{-13}$	298		
$(1,2 \pm 0,4) \times 10^{-13}$	294	RR	<i>Moore et al., 1994</i>
$(1,3_5 \pm 0,3) \times 10^{-13}$	$298 \pm 4$	RR	<i>Moore et al., 1995</i>
$(2,2^{+1,0}_{-0,7}) \times 10^{-11} \exp[-(1500 \pm 130)/T]$	298-398	DF/MS	Ce travail
$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-13}$	298		

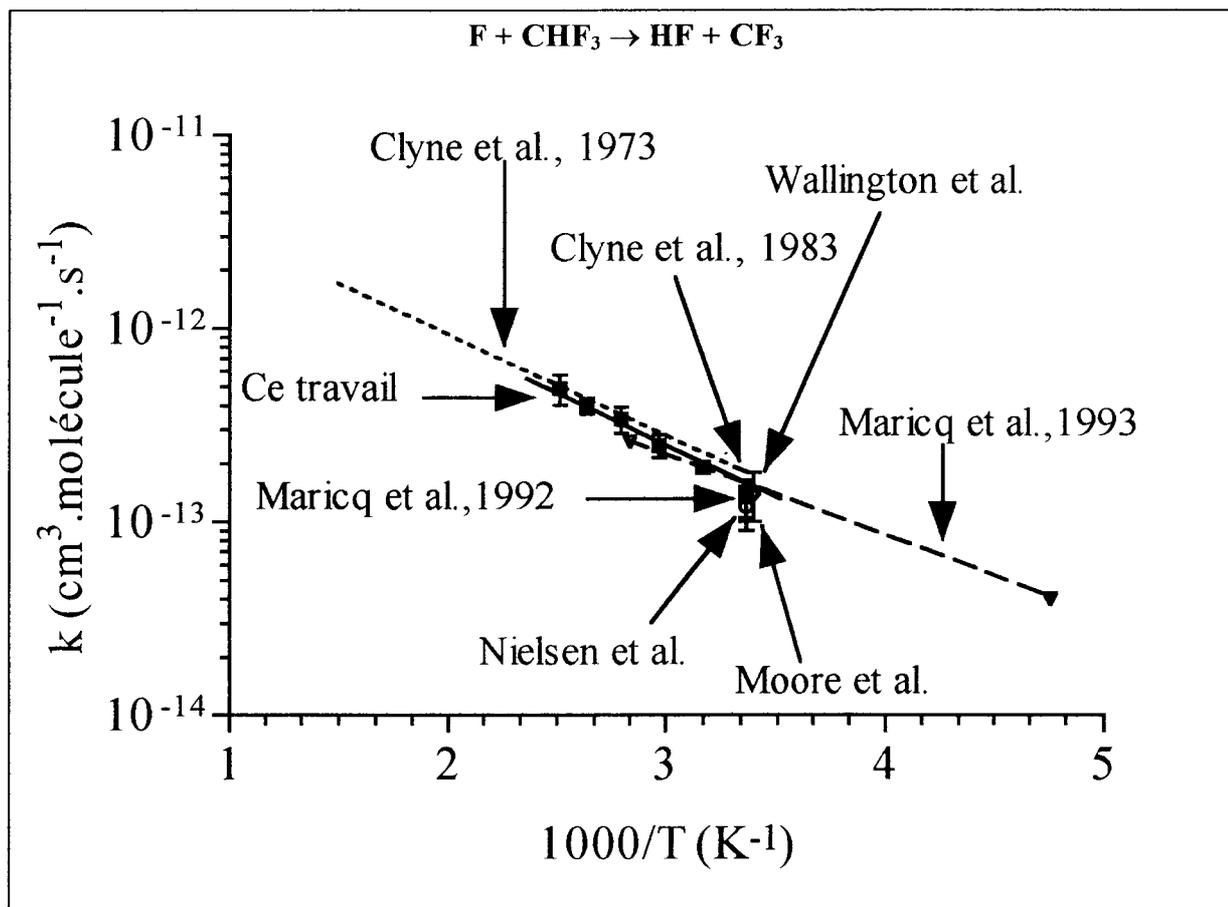


Figure II-8 : Comparaison de notre travail avec celui de la littérature

Comparée aux deux expressions d'Arrhénius publiées à ce jour, notre expression est en bon accord avec celle obtenue par [Clyne et al., 1973] à l'aide d'une technique similaire à la nôtre (DF/MS). Par contre, notre expression d'Arrhénius diffère de celle déterminée par [Maricq et al., 1993] par méthode relative. Pour obtenir leur expression d'Arrhénius, ces auteurs ont ajusté la constante de vitesse  $k_4$  à deux températures seulement (210 et 353 K) pour rendre compte de la consommation d'ozone après la photolyse du mélange  $\text{F}_2/\text{CHF}_3/\text{O}_3$  due à la compétition entre  $\text{F} + \text{CHF}_3$  et  $\text{F} + \text{O}_3$ . Notre facteur préexponentiel diffère d'un facteur 5 environ et notre énergie d'activation est plus grande d'un facteur 1,6 environ. Par comparaison avec les résultats des calculs théoriques ab initio (Cf. : Chapitre III), le facteur préexponentiel calculé est du même ordre de grandeur ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) alors que l'énergie d'activation calculée est plus grande de 50 % environ ( $E_a = 19,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Cependant, en incluant l'effet tunnel dans le calcul de la constante de vitesse à température ambiante, nous obtenons comme valeur  $1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est en excellent accord avec notre valeur expérimentale. A ce stade, il convient d'admettre que cet excellent accord est plutôt fortuit compte tenu du niveau de calcul utilisé.

## VI- Etude de la réaction $\text{F} + \text{CHClF}_2 \rightarrow \text{produits}$

### VI-1. Etudes préliminaires

La réaction des atomes de fluor avec le chlorodifluorométhane  $\text{CHClF}_2$  peut a priori s'effectuer selon trois voies possibles :

- par abstraction de l'atome d'hydrogène :



$$\Delta H_{\text{R10}}^0 = - 148,4 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

- par substitution de l'atome d'hydrogène par l'atome de fluor :



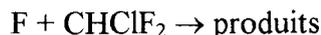
$$\Delta H_{\text{R10a}}^0 = - 85,7 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

- ou bien, par substitution de l'atome de chlore par l'atome de fluor :



$$\Delta H_{\text{R10b}}^0 = - 172,6 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

L'avancement de la réaction globale



pourrait être suivi en fonction du temps en mesurant la variation de l'intensité de l'ion fragmentaire  $\text{CHF}_2^+$  ( $M/q = 51$ ) correspondant au pic de base de  $\text{CHClF}_2$ . Or, le signal observé au rapport  $M/q = 51$  ( $\text{CHF}_2^+$ ) par spectrométrie de masse peut résulter non seulement du réactif initial  $\text{CHClF}_2$  mais aussi de  $\text{CHF}_3$  potentiellement formé par la réaction R10b. Les potentiels d'apparition de l'ion  $\text{CHF}_2^+$  à partir de  $\text{CHClF}_2$  et  $\text{CHF}_3$  étant respectivement de 12,59 eV et de 15,75 eV [Rosenstock et al., 1977], la discrimination entre ces deux contributions, en modifiant l'énergie des électrons, s'avère difficilement réalisable expérimentalement. En fait, on constate que l'intensité de l'ion  $\text{CHF}_2^+$  diminue lorsque le temps de réaction augmente, ce qui indique que la contribution à ce signal du réactif initial  $\text{CHClF}_2$  (en cours de consommation) est largement majoritaire par rapport à celle due au produit  $\text{CHF}_3$  potentiellement formé. Cette remarque ne permet pas toutefois d'exclure totalement la contribution de  $\text{CHF}_3$  au pic 51. Afin de mettre en évidence l'impact possible de  $\text{CHF}_3$  sur l'intensité du pic 51 choisi pour suivre la consommation globale de  $\text{CHClF}_2$  en fonction du temps, nous avons étudié dans les mêmes conditions opératoires l'évolution temporelle de

l'intensité de l'ion  $\text{CH}^{35}\text{ClF}^+$  ( $M/q = 67$ ), spécifique de  $\text{CHClF}_2$ , et celle de l'ion  $\text{CHF}_2^+$  ( $M/q = 51$ ). L'exploitation de ces données selon un traitement de réaction du pseudo-premier ordre (figure II-9) conduit dans chaque cas à une valeur identique de constante de vitesse de pseudo-premier ordre. On peut alors en déduire que la contribution de  $\text{CHF}_3$  au pic de rapport  $M/q$  égal à 51 n'est pas significative et que, par conséquent, la réaction de substitution R10b est négligeable par rapport à la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène R10. Notons qu'en utilisant une technique absolue similaire à la nôtre (réacteur à écoulement/spectrométrie de masse), [Butkovskaya et al., 1978] ont déterminé un rapport de branchement  $k_{10b}/k_{10} < 0,2$ .

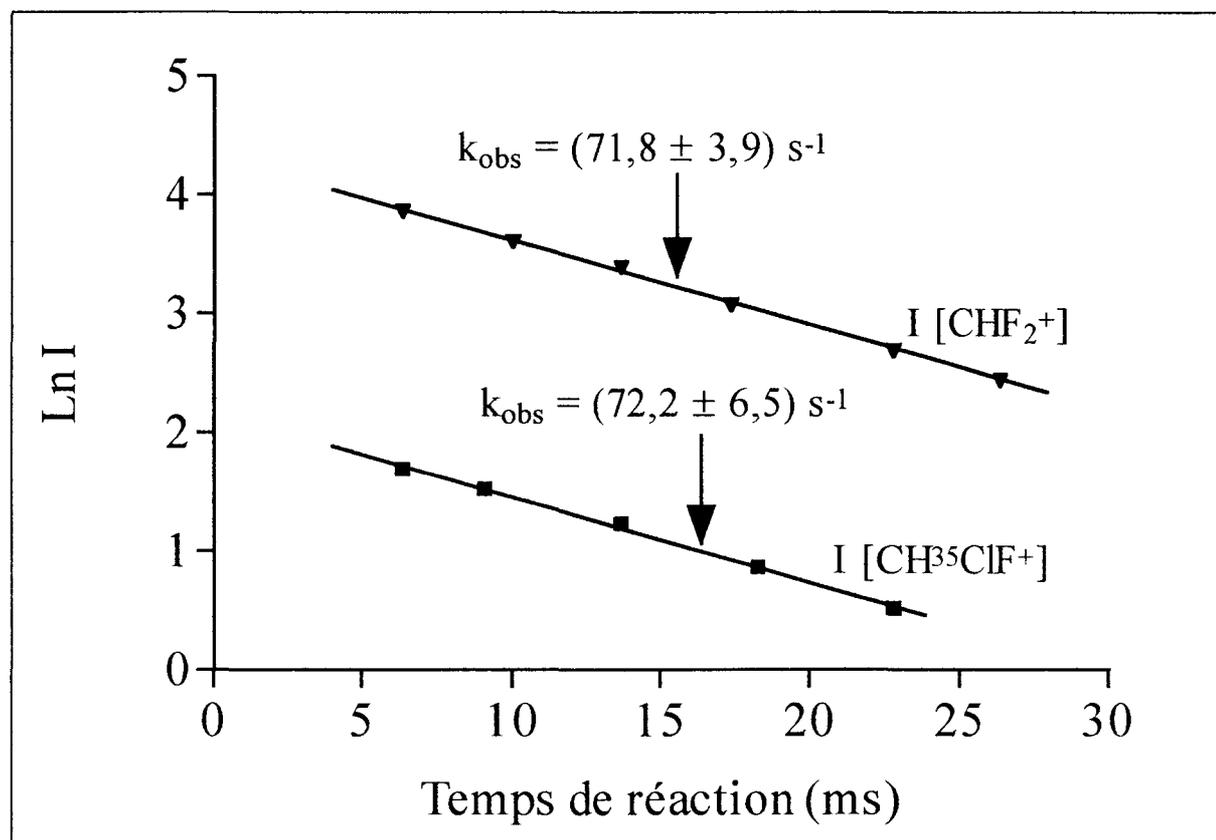


Figure II-9 : Exemple de courbes d'évolution temporelle de l'intensité des ions  $\text{CHF}_2^+$  ( $M/q = 51$ ) et  $\text{CH}^{35}\text{ClF}^+$  ( $M/q = 67$ ) dans les conditions opératoires suivantes :  $[\text{F}]_0 = 1,04 \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$  ;  $[\text{CHClF}_2]_0 = 9,5 \cdot 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $\bar{P} = 1,85 \text{ Torr}$ ,  $\bar{v} = 1098 \text{ cm.s}^{-1}$

Par ailleurs, en présence seule du système réactionnel constitué des espèces  $\text{F}$ ,  $\text{F}_2$  (non dissocié) et  $\text{He}$ , nous observons un pic au rapport  $M/q$  égal à 85.

Ce signal ne peut être attribué qu'à l'ion fragmentaire  $\text{SiF}_3^+$  provenant de  $\text{SiF}_4$  formé par la réaction des atomes de fluor avec le verre [*Butkovskaya et al., 1978*]. Le fait d'ajouter le réactif minoritaire  $\text{CHClF}_2$  ne provoque aucune variation significative du signal sur la distance réactionnelle. Nous pouvons donc en déduire qu'il n'y a pas de contribution observable de l'ion  $\text{C}^{35}\text{ClF}_2^+$  à  $M/q = 85$  provenant de  $\text{CClF}_3$  susceptible d'être formé par la réaction R10a ou encore, par la réaction secondaire suivante :



Par conséquent, la voie réactionnelle R10a paraît largement défavorisée par rapport à la voie d'abstraction. Sur les trois chemins réactionnels envisagés (R10, R10a et R10b), la réaction entre les atomes de fluor et le chlorodifluorométhane a donc lieu majoritairement suivant la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène :



Sur le plan bibliographique, l'examen de la littérature montre que la réaction R10 n'a fait l'objet que de deux études cinétiques faisant appel à une méthode absolue pour déterminer la constante de vitesse  $k_{10}$  à température ambiante. Concernant la dépendance de  $k_{10}$  en fonction de la température, une seule expression d'Arrhénius obtenue par une méthode relative [*Foon et al., 1969*] a été publiée.

Dans ce travail, nous présentons les résultats cinétiques obtenus sur la réaction  $\text{F} + \text{CHClF}_2$  ayant permis de déterminer de façon absolue les paramètres d'Arrhénius de cette réaction dans la gamme de température (298-390 K). Une étude visant à évaluer l'impact des réactions secondaires sur la valeur mesurée de  $k_{10}$  a également été réalisée. Les conditions paramétriques concernant l'étude cinétique de la réaction R10 sont rassemblées dans le tableau II-6.

**Tableau II-6 : Conditions paramétriques d'étude de la réaction  $\text{F} + \text{CHClF}_2 \rightarrow$  produits**

$[\text{F}]_0, 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$	0,21 - 1,78
$[\text{CHClF}_2]_0, 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$	0,83 - 4,33
Température (K)	298 - 390
Pression (Torr)	1,27 - 2,19
Vitesse moyenne d'écoulement ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	731 - 2998

**VI-2. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 298 K**

En opérant dans des conditions de dégénérescence d'ordre  $[\text{F}]_0 \gg [\text{CHClF}_2]_0$ , nous pouvons appliquer un traitement cinétique de pseudo-premier ordre en supposant que la concentration excédentaire en atomes de fluor demeure constante le long de la zone réactionnelle. L'évolution temporelle du logarithme népérien de l'intensité du signal attribuée à l'ion fragmentaire  $\text{CHF}_2^+$ , spécifique de  $\text{CHClF}_2$ , est représentée sur la figure II-10.

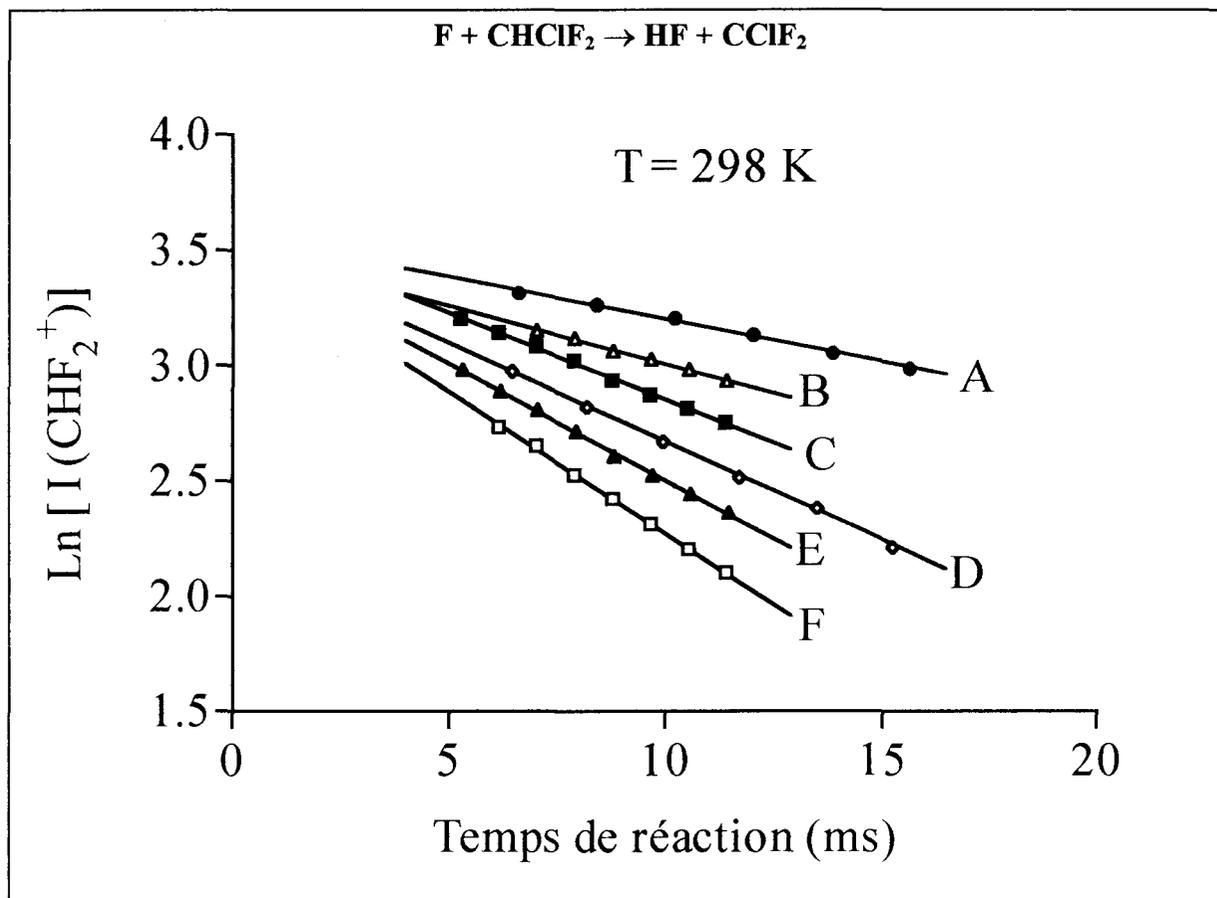


Figure II-10 : Exemples d'évolution temporelle du  $\text{Ln [I(CHF}_2^+)]$  à  $T = 298 \text{ K}$

$[\text{F}]_0, 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$  : A = 0,31 ; B = 0,72 ; C = 0,96 ; D = 1,08 ; E = 1,46 ; F = 1,78

La pente de chaque droite obtenue est égale à  $-k_{\text{obs}}$ . En portant la pseudo-constante de premier ordre  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration excédentaire en atomes de fluor, nous obtenons une droite (figure II-11) dont la valeur du coefficient directeur représente celle de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{10}$ .

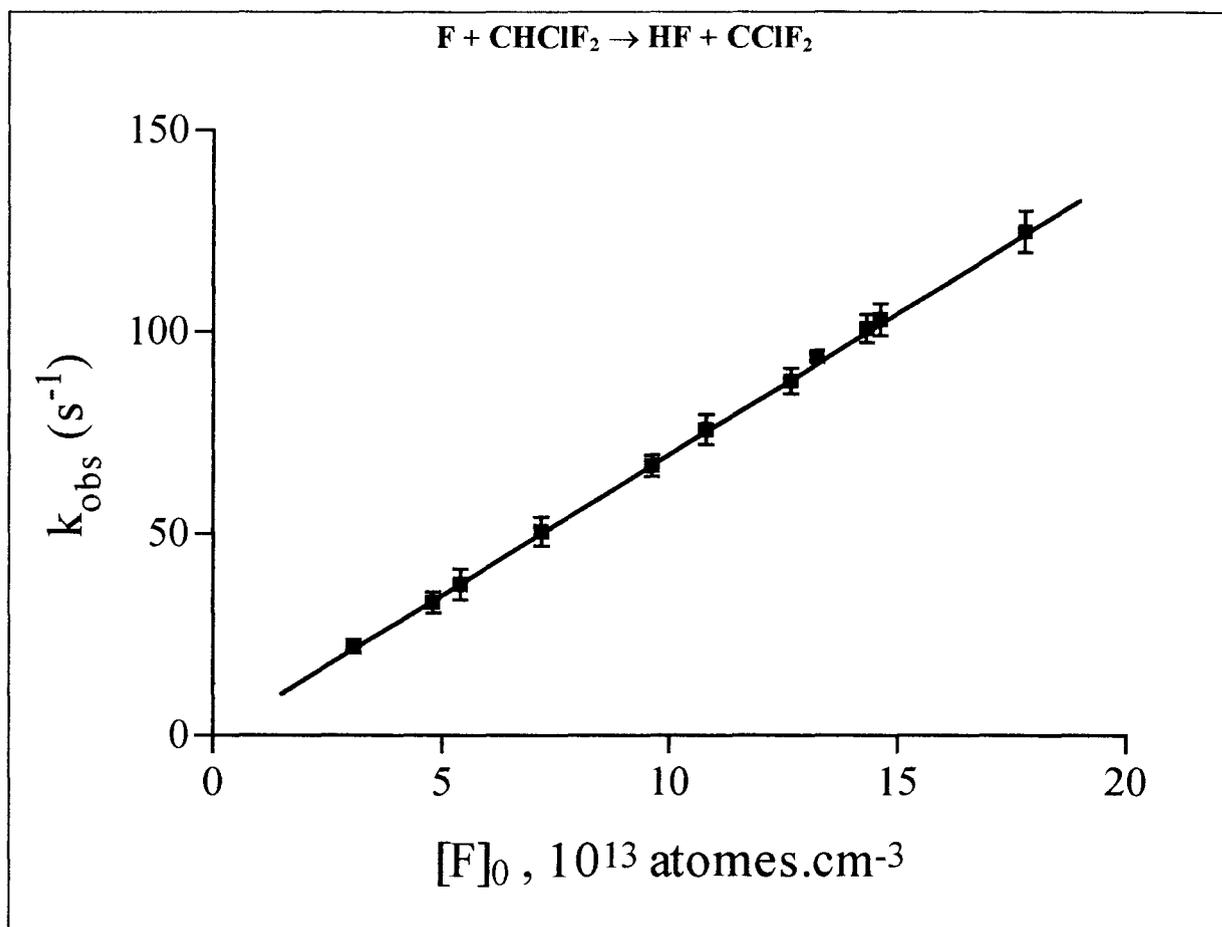


Figure II-11 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en atomes de fluor à  $T = 298 \text{ K}$

Après correction due aux effets de la diffusion ( $< 3 \%$ ) (Cf. : Annexe A), nous trouvons :

$$k_{10} (298 \text{ K}) = (7,0 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude affectant la valeur de la constante de vitesse ne correspond qu'aux erreurs statistiques définies pour un intervalle de confiance de 95%.

Comme dans l'étude de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$ , nous avons également cherché à évaluer le rôle possible des réactions secondaires sur la détermination de la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction  $\text{F} + \text{CHClF}_2$ . Deux produits finaux ont été identifiés et quantifiés : il s'agit de  $\text{CF}_4$  et de  $\text{FCl}$ .

Le profil de concentration de  $\text{CF}_4$  a été réalisé en mesurant en fonction du temps la variation de l'intensité du pic 69 à laquelle a été soustraite la contribution constante de l'ion  $\text{PF}_2^+$  mesurée en absence de  $\text{CHClF}_2$  ( $\approx 10\%$ ). Le signal du pic 69 ( $\text{CF}_3^+$ ) a été ensuite calibré en introduisant un mélange  $\text{CF}_4/\text{He}$  dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse.

Une formation rapide de  $\text{FCl}$  a été observée en suivant la variation temporelle de l'intensité du pic de rapport  $M/q$  égal à 54 ( $\text{F}^{35}\text{Cl}^+$ ). L'attribution de ce signal à  $\text{FCl}$  est confirmée par le fait que le rapport des intensités des pics 54 et 56, respectivement attribuables à  $\text{F}^{35}\text{Cl}$  et  $\text{F}^{37}\text{Cl}$ , vérifie le rapport des abondances naturelles des isotopes  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  quel que soit le temps de réaction ( $I_{54}/I_{56} \approx 3$ ). La quantification du signal attribué à  $\text{FCl}$  a été réalisée au moyen de la réaction de titrage [Clyne *et al.*, 1973] suivante :



La figure II-12 fournit un exemple des profils de concentration mesurée et calculée pour  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{FCl}$  et  $\text{CF}_4$ .

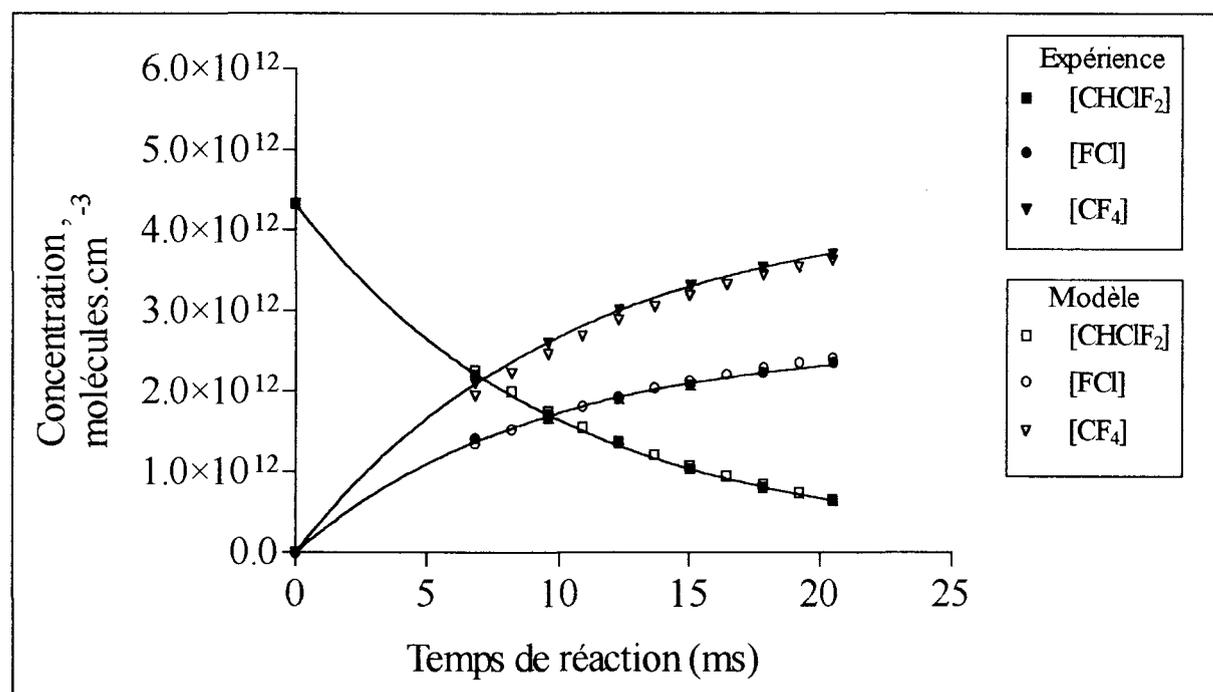
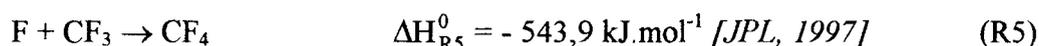
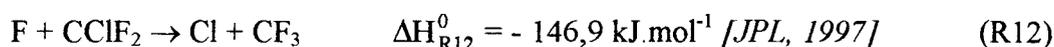


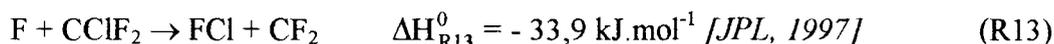
Figure II-12 : Exemple de profils de concentration mesurée et calculée pour  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{FCl}$  et  $\text{CF}_4$  à  $T = 298\text{ K}$  ;  $\bar{P} = 2,19\text{ Torr}$  ;  $\bar{v} = 731\text{ cm.s}^{-1}$  ;  $[\text{F}]_0 = 1,32 \cdot 10^{14}\text{ atomes.cm}^{-3}$

Comme dans le cas du système réactionnel  $\text{F} + \text{CHF}_3$ , nous observons que la quantité de  $\text{CHClF}_2$  disparue est en permanence égale à celle de  $\text{CF}_4$  formée, montrant à nouveau que tout le carbone initial contenu dans  $\text{CHClF}_2$  se retrouve sous forme de  $\text{CF}_4$ . Par contre, le bilan en atomes de chlore calculé à partir des concentrations des espèces chlorées dosées ( $\text{CHClF}_2$  non consommé et  $\text{FCl}$  formé) est déficitaire. Le pourcentage d'élément Cl dosé varie de 84 % à 6,8 ms à 70 % à 20,5 ms (figure II-12). Nous verrons ultérieurement comment on peut interpréter ce déficit.

D'après [Bozzelli *et al.*, 1973], la formation de  $\text{CF}_4$  implique le développement d'une séquence réactionnelle comportant une réaction de substitution Cl/F responsable de la formation des radicaux  $\text{CF}_3$ , suivie de leur recombinaison avec les atomes F :



La formation rapide de  $\text{FCl}$ , également observée dans le système réactionnel  $\text{F} + \text{CHCl}_3$  par [Wörsdörfer *et al.*, 1988], peut être expliquée par la réaction :



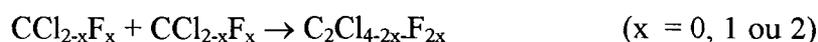
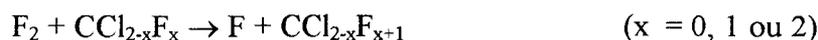
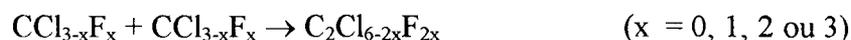
Le tableau II-7 rassemble l'ensemble des différentes réactions secondaires ainsi que la valeur de leur constante de vitesse à 298 K nous permettant de rendre compte des faits expérimentaux.

**Tableau II-7 : Récapitulatif des réactions secondaires envisagées dans l'étude du système réactionnel  $\text{F} + \text{CHClF}_2$  à température ambiante.**

Réaction secondaire	$k$ (298 K) $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Source
(R12) $\text{F} + \text{CClF}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{CF}_3$	$2,0 \times 10^{-11}$	Ajustement
(R13) $\text{F} + \text{CClF}_2 \rightarrow \text{FCl} + \text{CF}_2$	$3,9 \times 10^{-11}$	Ajustement
(R5) $\text{F} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4$	$2,0 \times 10^{-11}$	Plumb <i>et al.</i> , 1986 <sup>a</sup>
(R14) $\text{F} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3$	$1,3 \times 10^{-11}$	Plumb <i>et al.</i> , 1986 <sup>a</sup>
(R8) $\text{F} \xrightarrow{\text{paroi}} \text{produits}$	$k < 2 \text{ s}^{-1}$	Ce travail

a : constante de vitesse correspondant à la valeur limite haute pression  $k_\infty$  ( $M = \text{He}$ )

Dans l'étude de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ), nous n'avons pas retenu les réactions secondaires suivantes :



car la simulation numérique des mécanismes les incluant a montré qu'elles n'avaient aucun effet significatif sur les profils de concentration des espèces dosées.

Concernant les espèces non dosées, il faut prendre en compte les atomes de chlore formés par la réaction rapide R12 : leur contribution au bilan en élément Cl varie de 16 % ( $t = 6,8$  ms) à 29 % ( $t = 20,5$  ms) expliquant le bilan déficitaire observé expérimentalement.

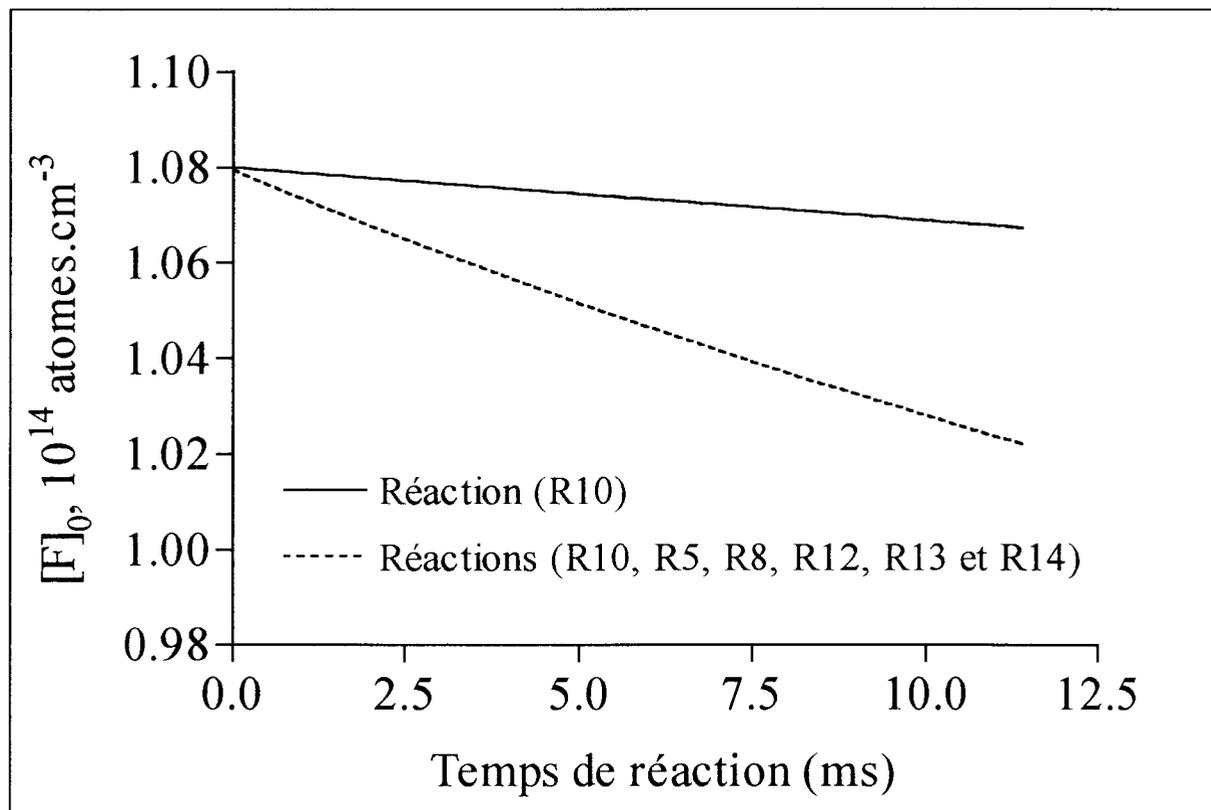
L'étude de l'impact de cet ensemble de réactions secondaires sur le profil de consommation des atomes de fluor à l'aide du logiciel de simulation Chemsimul [Pagsberg *et al.*, 1985] montre que les réactions secondaires envisagées (tableau II-7) ne modifient que légèrement la concentration excédentaire des atomes de fluor le long du réacteur (figure II-13).

Selon les conditions opératoires utilisées, nous constatons en effet que la concentration du fluor atomique varie en moyenne de 5 % le long du réacteur.

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



pourrait également contribuer à sa disparition dans la gamme de températures examinée.



**Figure II-13 : Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration du fluor atomique correspondant aux conditions initiales de la courbe D de la figure II-10**

D'après [Zhitnev *et al.*, 1991], l'expression d'Arrhénius déterminée à très hautes températures et dans la gamme de pression 2-4 Torr s'écrit :

$$k_{15, \infty} (1000-1200 \text{ K}) = 2,5 \times 10^{12} \exp[-26400/T] \text{ s}^{-1}$$

Il est aisé de vérifier que le taux de conversion de  $\text{CHClF}_2$  dû à la décomposition thermique selon la réaction R15 est totalement négligeable dans les gammes de températures et de temps de séjour étudiées.

En définitive, nous proposons pour la constante de vitesse de la réaction  $\text{F} + \text{CHClF}_2$  à 298 K la valeur suivante :

$$k_{10,c} (298 \text{ K}) = (7,2 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A température ambiante, cette valeur est relativement en bon accord avec la valeur absolue de [Butkovskaya et al., 1978] obtenue en employant une technique similaire à la nôtre (DF/MS) et dans des conditions de dégénérescence d'ordre par rapport à l'halogénométhane. Un bon accord est également observé avec la valeur absolue déterminée par [Clyne et al., 1978] qui a travaillé avec  $[\text{CHClF}_2]_0 \gg [\text{F}]_0$  (tableau II-8).

### VI-3. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température

L'évolution de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{10,c}$  en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure II-14. Par régression linéaire des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_{10,c} (298-390 \text{ K}) = (2,5^{+1,0}_{-0,7}) \times 10^{-11} \exp[(-1060 \pm 110)/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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 %.

Le tableau II-8 et la figure II-15 permettent de comparer les résultats de la présente étude à ceux publiés dans la littérature. En ce qui concerne l'expression d'Arrhénius, il s'agit à notre connaissance de la première expression obtenue par méthode absolue.

Quant à la valeur proposée par [Foon et al., 1969], elle a été déterminée par chromatographie en phase gaz en utilisant plusieurs méthodes relatives. [Foon et al., 1969] ont étudié la réactivité relative de chaque paire de composés adjacents de la série d'halogénométhanés ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$ ). Par rapport aux paramètres d'Arrhénius proposés par [Foon et al., 1969], notre facteur préexponentiel diffère d'un facteur 3 environ et notre énergie d'activation est plus grande d'un facteur 1,5 environ.

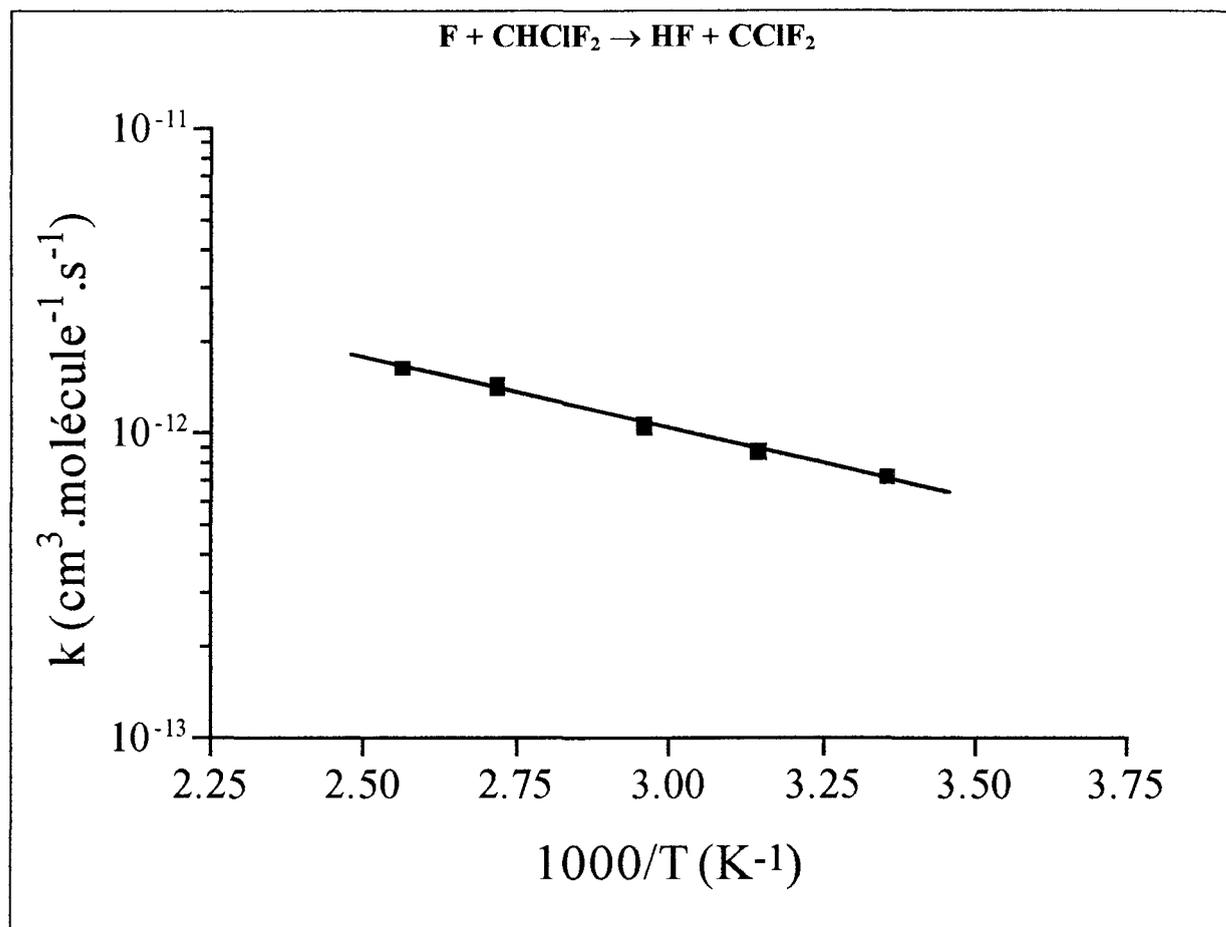


Figure II-14 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 298-390 K

Tableau II-8 : Récapitulatif des différentes valeurs de la constante de vitesse  $k_{10}$  déterminées pour la réaction  $\text{F} + \text{CHClF}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{CClF}_2$

$k$ (cm <sup>3</sup> .molécule <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	T (K)	Technique	Référence
$7,8 \times 10^{-12} \exp[-680/T]$ $7,9 \times 10^{-13}$	250-353 298	RR	<i>Foon et al., 1969</i>
$2,3 \times 10^{-12}$	298	RR	<i>Pollock et al., 1973</i>
$(9,7 \pm 1,5) \times 10^{-13}$	298	DF/MS	<i>Butkovskaya et al., 1978</i>
$(5,2 \pm 1,7) \times 10^{-13}$	298	DF/ARA	<i>Clyne et al., 1978</i>
$(2,5^{+1,0}_{-0,7}) \times 10^{-11} \exp[(-1060 \pm 110)/T]$ $(7,2 \pm 0,3) \times 10^{-13}$	298-390 298	DF/MS	Ce travail

Si nous comparons les valeurs des paramètres d'Arrhénius obtenues à partir de calculs ab initio (Cf. : Chapitre III) à celles déterminées expérimentalement, nous observons que le facteur préexponentiel calculé est plus petit d'un facteur 3 environ ( $A = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) alors que l'énergie d'activation calculée est plus grande de 75 % environ ( $E_a = 15,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

En tenant compte de l'effet tunnel dans le calcul de la constante de vitesse à température ambiante, nous obtenons à 298 K une valeur de  $7,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , c'est-à-dire une valeur dix fois plus faible que la valeur expérimentale.

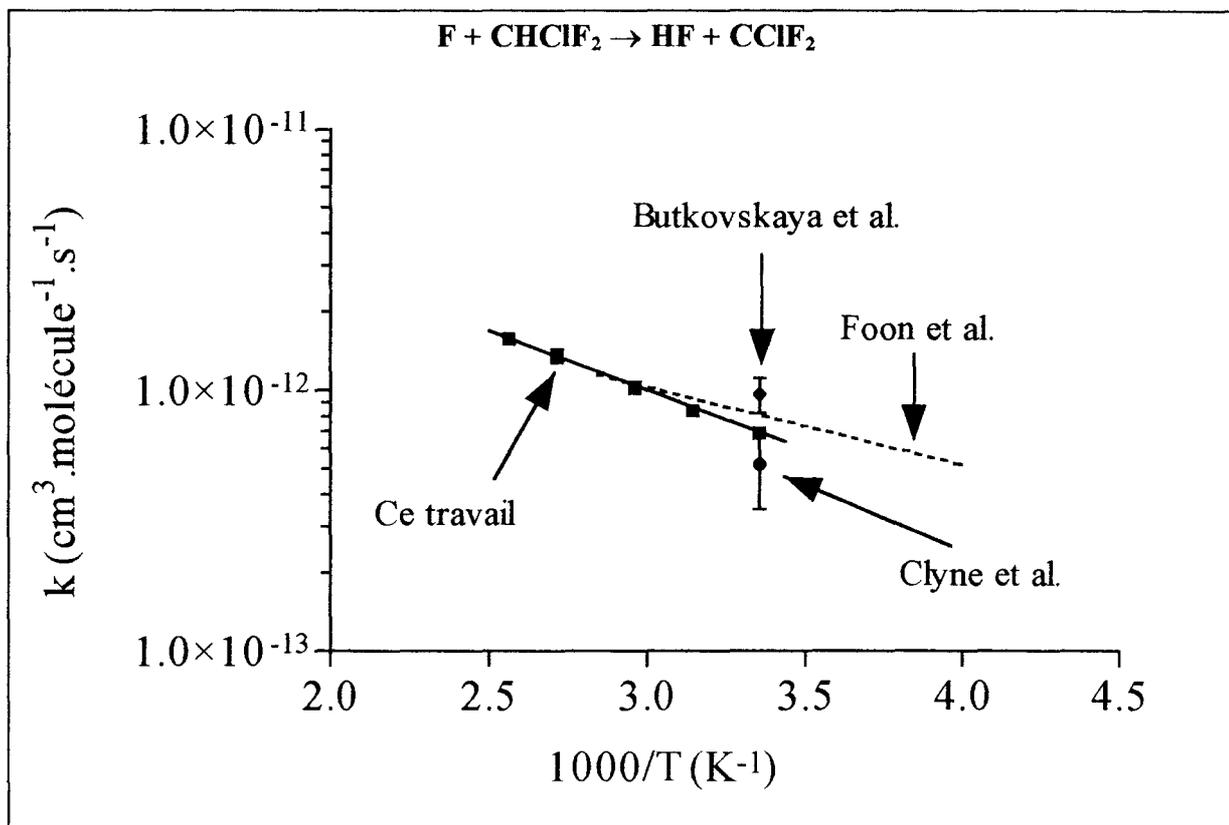


Figure II-15 : Comparaison de notre travail avec celui de la littérature

## VII- Etude de la réaction $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow$ produits

### VII-1. Etudes préliminaires

La réaction des atomes de fluor avec le dichlorofluorométhane  $\text{CHCl}_2\text{F}$  peut également s'effectuer a priori selon trois voies possibles :

- par abstraction de l'atome d'hydrogène :



$$\Delta H_{\text{R16}}^0 = - 158,8 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

- par substitution de l'atome d'hydrogène par un atome de fluor :



$$\Delta H_{\text{R16a}}^0 = - 69,8 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

- ou bien, par substitution de l'atome de chlore par un atome de fluor :



$$\Delta H_{\text{R16b}}^0 = - 157,2 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

L'étude cinétique de la réaction globale  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$  a été réalisée en suivant la variation temporelle de l'intensité du pic de masse caractérisée par le rapport  $M/q = 67$ . Ce pic correspond à l'ion fragmentaire  $\text{CH}^{35}\text{ClF}^+$ , spécifique de l'halogénométhane étudié. Toutefois, à l'intensité du pic de rapport  $M/q = 67$  peut également contribuer l'ion  $\text{CH}^{35}\text{ClF}^+$  provenant du produit  $\text{CHClF}_2$  susceptible d'être formé par la réaction R16b. Or, la formation de  $\text{CHClF}_2$  selon la voie 16b devrait être plus facilement observable en suivant le pic de base caractéristique  $\text{CHF}_2^+$  ( $M/q = 51$ ). De fait, ce pic n'étant pas observé dans nos conditions opératoires, nous pouvons en déduire que la réaction de substitution Cl/F joue un rôle négligeable.

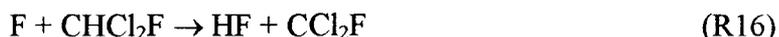
Par ailleurs, en présence seule du système réactionnel constitué de  $\text{F}$ ,  $\text{F}_2$  non dissocié et  $\text{He}$ , un signal est détecté au rapport  $M/q$  égal à 85. Comme dans les deux études précédentes, ce signal a été attribué à l'ion  $\text{SiF}_3^+$  provenant de  $\text{SiF}_4$  formé par la réaction des atomes de fluor avec le verre [*Butkovskaya et al.*, 1978].

Le fait d'ajouter le réactif initial  $\text{CHCl}_2\text{F}$  ne provoque aucune variation significative du signal quelle que soit la distance réactionnelle. Nous pouvons donc en déduire qu'il n'y a pas de contribution observable au pic 85 provenant de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  formé par la réaction R16a ou par la réaction secondaire suivante :



Par conséquent, la réaction de substitution H/F (R16a) est également largement défavorisée par rapport à la voie d'abstraction.

En définitive, nous pouvons en conclure que la réaction entre les atomes de fluor et le dichlorofluorométhane a lieu majoritairement selon la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène :



A notre connaissance, la constante de vitesse de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$  n'a fait l'objet que d'une seule détermination expérimentale par méthode absolue (DF/ARA) à température ambiante. De même, l'examen de la littérature montre qu'une seule étude cinétique a été réalisée en fonction de la température à l'aide d'une méthode relative.

Dans ce travail, nous présentons une étude cinétique de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$  effectuée par une méthode absolue dans la gamme de température (297-418 K). Les conditions paramétriques concernant l'étude de la réaction R16 sont regroupées dans le tableau II-9. De plus, nous proposons un mécanisme réactionnel permettant de rendre compte de l'impact des réactions secondaires sur la mesure de la constante de vitesse de la réaction primaire  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$ .

**Tableau II-9 : Conditions paramétriques d'étude de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow$  produits**

$[\text{F}]_0, 10^{14}$ atomes. $\text{cm}^{-3}$	0,38 - 2,70
$[\text{CHCl}_2\text{F}]_0, 10^{12}$ molécules. $\text{cm}^{-3}$	1,9 - 5,7
Température (K)	297 - 418
Pression (Torr)	1,21 - 2,08
Vitesse moyenne d'écoulement ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	775- 3191

## VII-2. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 297 K

Les figures II-16 et II-17 illustrent les courbes obtenues en appliquant le traitement classique pour déterminer une constante de vitesse bimoléculaire dans les conditions de pseudo-premier ordre cinétique. Ce traitement suppose que la concentration des atomes de fluor le long du réacteur demeure quasi-constante. La figure II-16 montre à 297 K la variation du logarithme népérien de l'intensité du signal attribuée à l'ion fragmentaire  $\text{CH}^{35}\text{ClF}^+$ , spécifique de  $\text{CHCl}_2\text{F}$ , en fonction du temps de réaction pour différentes valeurs de concentrations initiales en atomes de fluor.

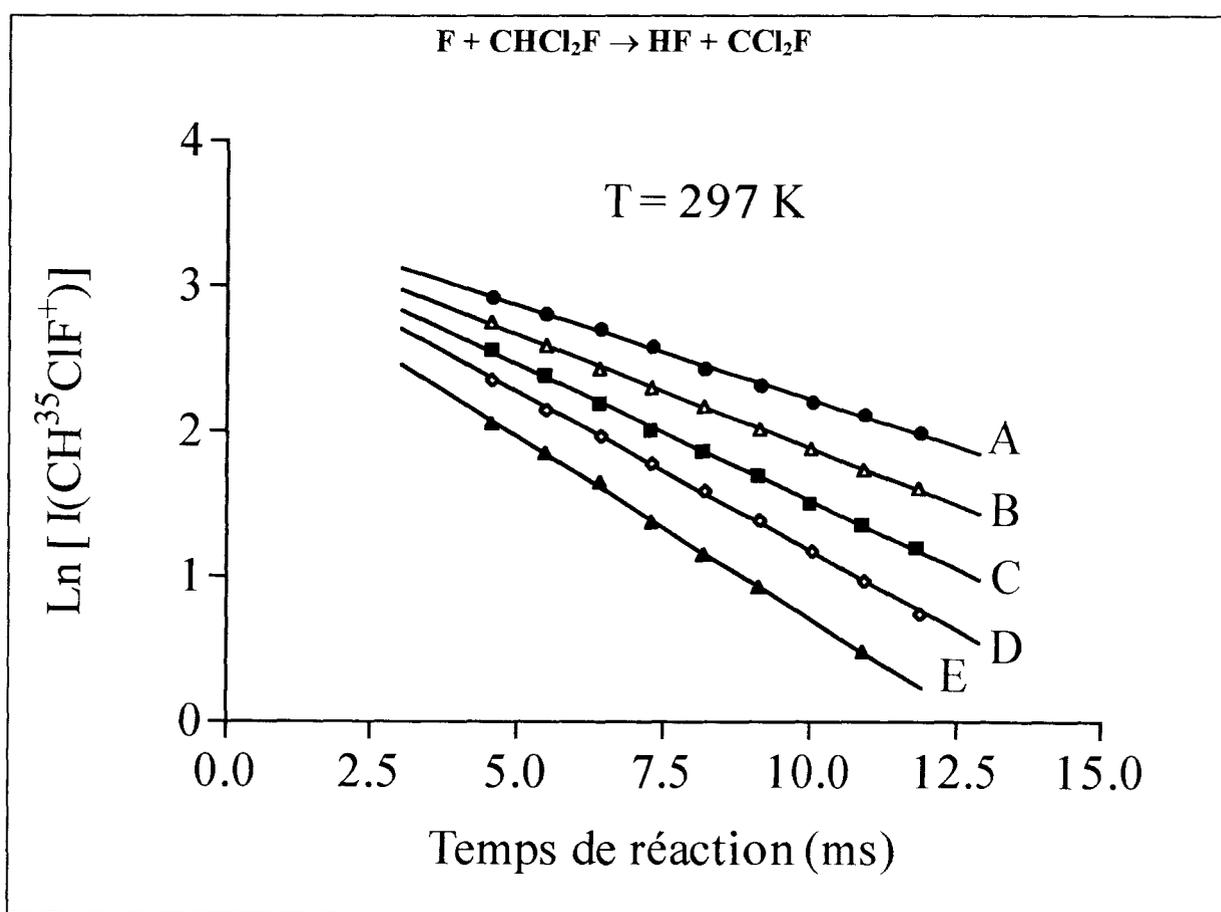


Figure II-16 : Exemples d'évolution temporelle du  $\text{Ln} [I(\text{CH}^{35}\text{ClF}^+)]$  à  $T = 297 \text{ K}$

$[\text{F}]_0, 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$  : A = 1,05 ; B = 1,30 ; C = 1,48 ; D = 1,72 ; E = 2,02

Les pentes des droites obtenues sont égales à  $-k_{\text{obs}}$ . En portant la pseudo-constante de premier ordre  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration excédentaire en atomes de fluor, nous obtenons une droite (figure II-17) dont la pente nous donne la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{16}$ .

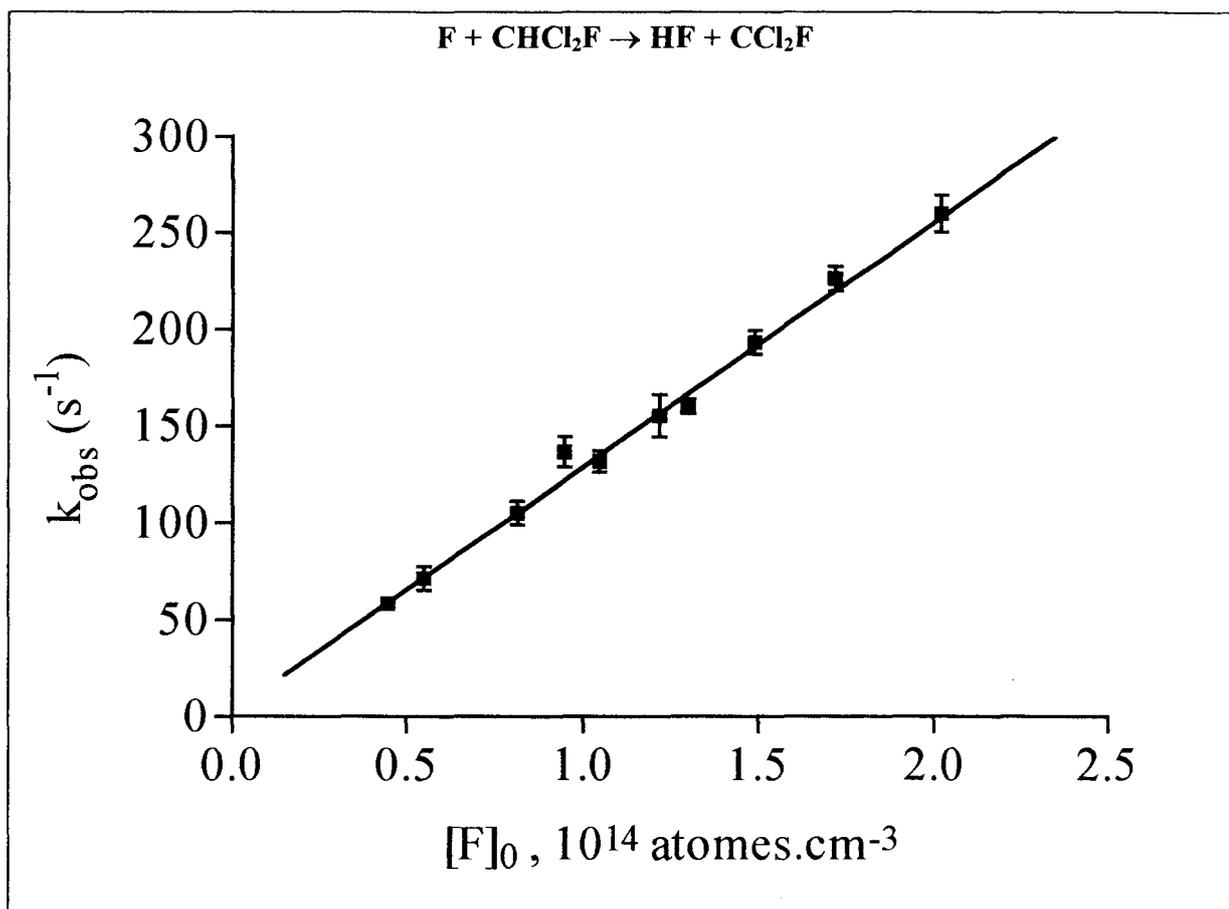


Figure II-17 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en atomes de fluor à  $T = 297 \text{ K}$

Après correction due aux effets de la diffusion ( $< 7\%$ ) (Cf. : Annexe A), nous trouvons :

$$k_{16} (297 \text{ K}) = (1,3 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude affectant la valeur de la constante de vitesse à  $297 \text{ K}$  ne correspond qu'aux erreurs statistiques définies pour un intervalle de confiance de  $95\%$ .

Comme dans les deux études précédentes, il est utile de vérifier si le développement de réactions secondaires peut modifier la concentration excédentaire des atomes de fluor le long de la distance réactionnelle.

Pour ce faire, nous avons cherché à mettre en évidence les produits moléculaires formés. De nouveau, deux produits finaux ont été identifiés et quantifiés :  $\text{CF}_4$  et  $\text{FCl}$ .

La figure II-18 donne un exemple d'évolution temporelle des concentrations de  $\text{CHCl}_2\text{F}$ , de  $\text{FCl}$  et de  $\text{CF}_4$ .

D'après cette figure, on constate que le bilan en atomes de carbone est déficitaire. Le pourcentage d'élément C retrouvé dans les composés dosés varie de 71 % ( $t = 5,2$  ms) à 91 % ( $t = 19,4$  ms). Il en est de même du bilan en atomes de chlore, celui-ci variant de 69 % ( $t = 5,2$  ms) à 52 % ( $t = 19,4$  ms).

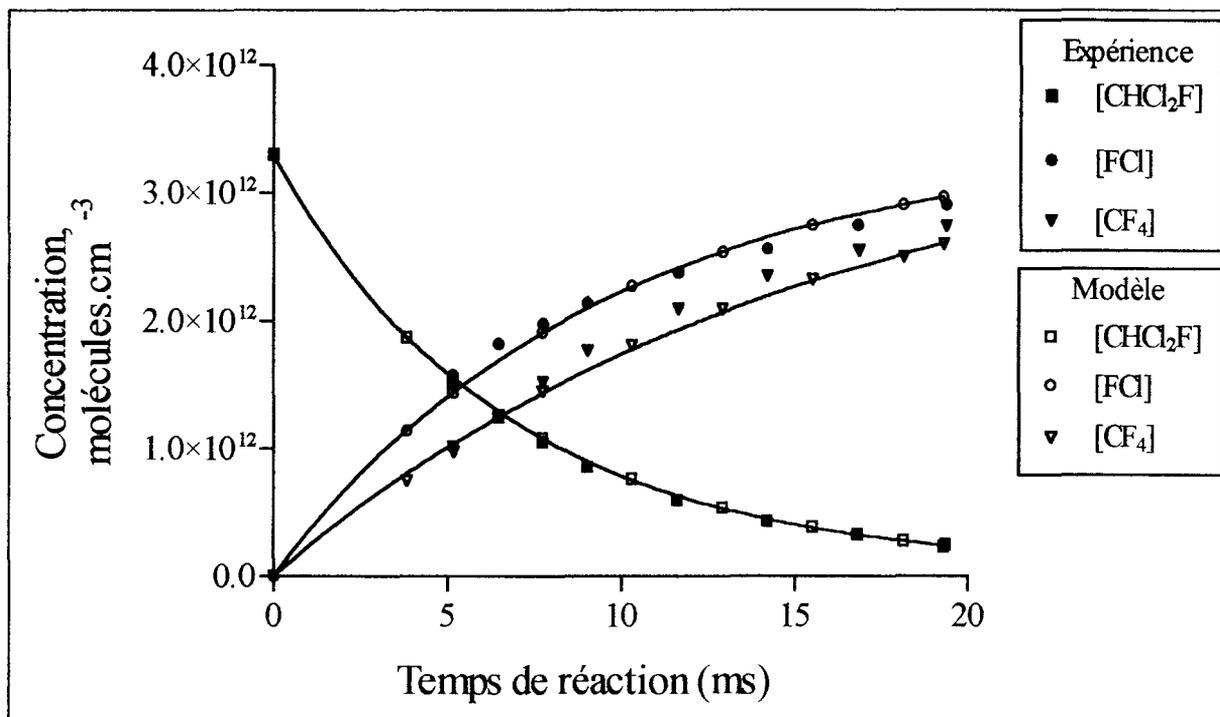
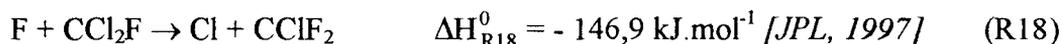


Figure II-18 : Exemple de profils de concentrations mesurée et calculée pour  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{FCl}$  et  $\text{CF}_4$  à  $T = 297$  K ;  $\bar{P} = 2,08$  Torr ;  $\bar{v} = 775$   $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  ;  $[\text{F}]_0 = 9,45 \cdot 10^{13}$   $\text{atomes}\cdot\text{cm}^{-3}$

La formation de  $\text{CF}_4$  peut être interprétée par :

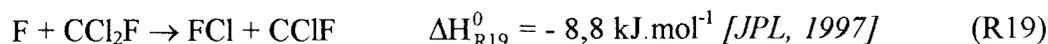
- deux réactions de substitution Cl/F



- et, une réaction de recombinaison :



Quant à la formation de FCl, elle peut être expliquée par les réactions suivantes :



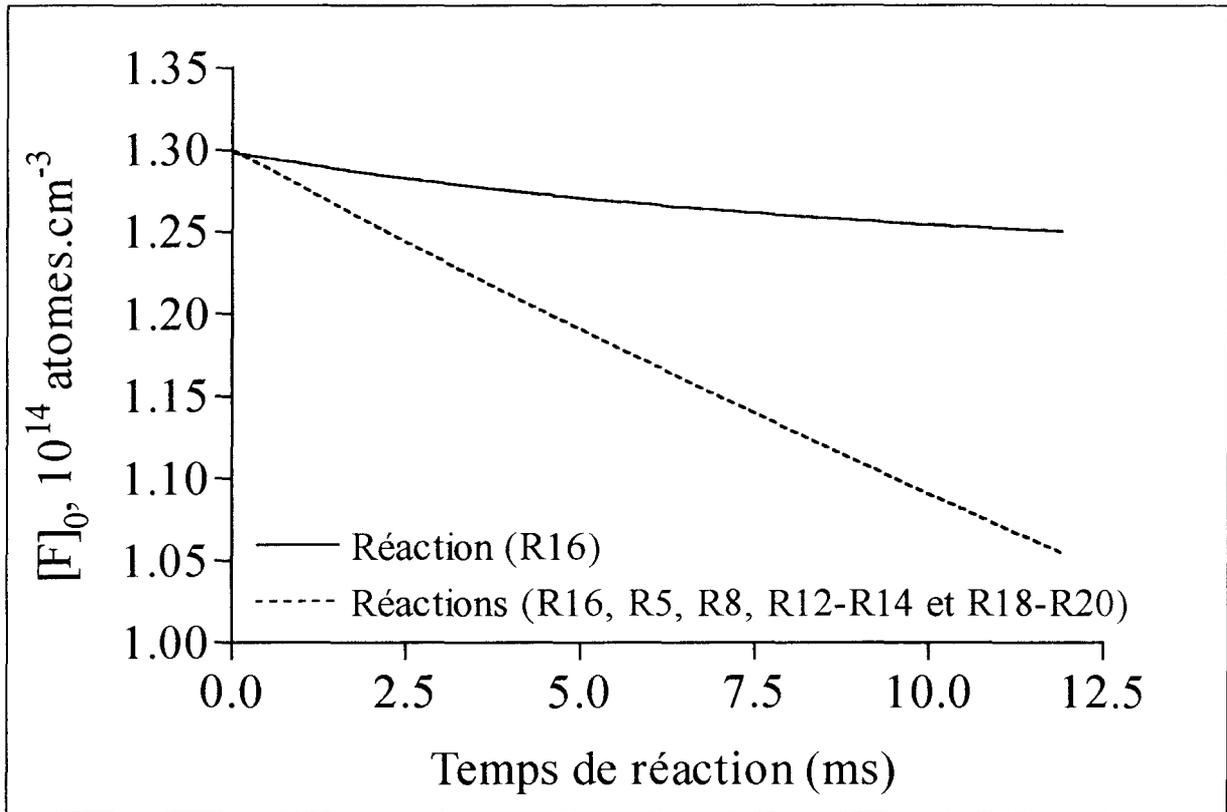
Le tableau II-10 regroupe les différentes réactions secondaires qu'il nous paraît raisonnable d'envisager pour la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$  ainsi que la valeur de leurs constantes de vitesse à 298K ajustées pour tenir compte des faits expérimentaux. Comme les réactions secondaires envisagées dans l'étude de la réaction  $\text{F} + \text{CHClF}_2$  font également partie du mécanisme de la réaction globale  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$ , nous avons conservé les valeurs des constantes de vitesse que nous avons précédemment ajustées.

L'emploi du logiciel de simulation Chemsimul [Pagsberg *et al.*, 1985] permet d'évaluer l'impact des réactions secondaires sur la concentration en atomes de fluor le long du réacteur (figure II-19). L'examen de ces courbes montre que la contribution des réactions secondaires regroupées dans le tableau II-10 à la variation de la concentration des atomes de fluor doit être prise en compte dans le cas du système réactionnel  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$ . En effet, selon les conditions opératoires utilisées, nous constatons que la concentration excédentaire du fluor atomique varie en moyenne de 12 % environ.

**Tableau II-10 : Récapitulatif des réactions secondaires envisagées dans l'étude du système réactionnel  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$  à température ambiante.**

Réaction secondaire	k (298 K) $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Source
(R18) $\text{F} + \text{CCl}_2\text{F} \rightarrow \text{Cl} + \text{CClF}_2$	$3,5 \times 10^{-11}$	Ajustement
(R19) $\text{F} + \text{CCl}_2\text{F} \rightarrow \text{FCl} + \text{CClF}$	$2,4 \times 10^{-11}$	Ajustement
(R12) $\text{F} + \text{CClF}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{CF}_3$	$2,0 \times 10^{-11}$	Ajustement ( $\text{F} + \text{CHClF}_2$ )
(R13) $\text{F} + \text{CClF}_2 \rightarrow \text{FCl} + \text{CF}_2$	$3,9 \times 10^{-11}$	Ajustement ( $\text{F} + \text{CHClF}_2$ )
(R5) $\text{F} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4$	$2,0 \times 10^{-11}$	Plumb <i>et al.</i> , 1986 <sup>a</sup>
(R20) $\text{F} + \text{CClF} \rightarrow \text{CClF}_2$	$1,0 \times 10^{-12}$	Ajustement
(R14) $\text{F} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3$	$1,3 \times 10^{-11}$	Plumb <i>et al.</i> , 1986 <sup>a</sup>
(R8) $\text{F} \xrightarrow{\text{paroi}} \text{produits}$	$k < 2 \text{ s}^{-1}$	Ce travail

a : constante de vitesse correspondant à la valeur limite haute pression  $k_\infty$  (M = He)



**Figure II-19 : Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration du fluor atomique correspondant aux conditions initiales de la courbe B de la figure II-16**

Examinons à présent l'impact de la décomposition thermique de  $\text{CHCl}_2\text{F}$  sur son évolution en fonction du temps dans la gamme de température considérée. Pour la réaction de décomposition selon :



l'expression d'Arrhénius proposée par [Kushina et al., 1972] à très hautes températures est la suivante:

$$k_{21,\infty} (823 - 943 \text{ K}) = 1,58 \times 10^{13} \exp[-26150/T] \text{ s}^{-1}$$

Une nouvelle fois, il est aisé de vérifier que la valeur du taux de conversion de  $\text{CHCl}_2\text{F}$  est extrêmement faible dans toutes les gammes de température et de temps de séjour utilisées dans cette étude.

Au terme de cette étude approfondie de l'impact des différentes réactions secondaires sur la consommation des atomes de fluor, nous proposons pour la constante de vitesse de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$  à 297 K la valeur suivante :

$$k_{16,c} (297 \text{ K}) = (1,4 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A température ambiante, notre valeur est en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature par [Foon *et al.*, 1969] et [Clyne *et al.*, 1978].

### VII-3. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température

L'évolution de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{16,c}$  en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure II-20.

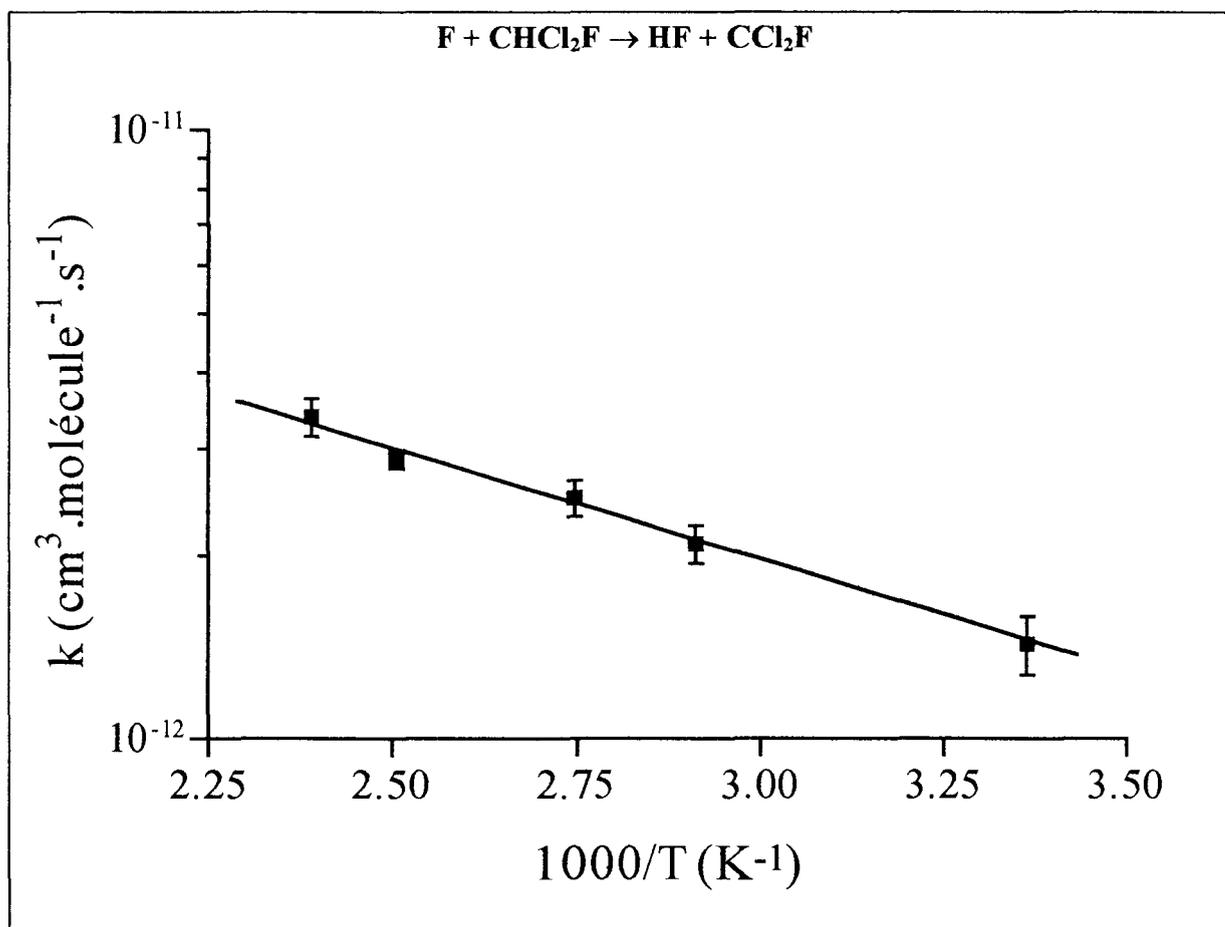


Figure II-20 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 297-418 K

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

$$k_{16,c} (297-418 \text{ K}) = (2,6^{+1,1}_{-0,8}) \times 10^{-11} \exp[(-860 \pm 120)/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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 %.

A titre de comparaison, le tableau II-11 et la figure II-21 présentent les données cinétiques proposées antérieurement. A notre connaissance, cette expression d'Arrhénius correspond à la première étude cinétique réalisée par méthode absolue en fonction de la température.

Quant à la valeur proposée par [Foon *et al.*, 1969], elle a été déterminée par chromatographie en phase gaz en utilisant plusieurs méthodes relatives. [Foon *et al.*, 1969] ont étudié la réactivité relative de chaque paire de composés adjacents de la série d'halogénométhanés ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ). Par rapport aux paramètres d'Arrhénius proposés par [Foon *et al.*, 1969], notre facteur préexponentiel est du même ordre de grandeur ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et notre énergie d'activation est plus grande de 25 % environ.

**Tableau II-11 : Récapitulatif des différentes valeurs de la constante de vitesse  $k_{16}$  déterminées pour la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_2\text{F}$**

$k$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	T (K)	Technique	Référence
$2,1 \times 10^{-11} \exp[-680/T]$ $2,1 \times 10^{-12}$	250-353 298	RR	<i>Foon et al., 1969</i>
$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	298	DF/ARA	<i>Clyne et al., 1978</i>
$(2,6^{+1,1}_{-0,8}) \times 10^{-11} \exp[(-860 \pm 120)/T]$ $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	297-418 297	DF/MS	Ce travail

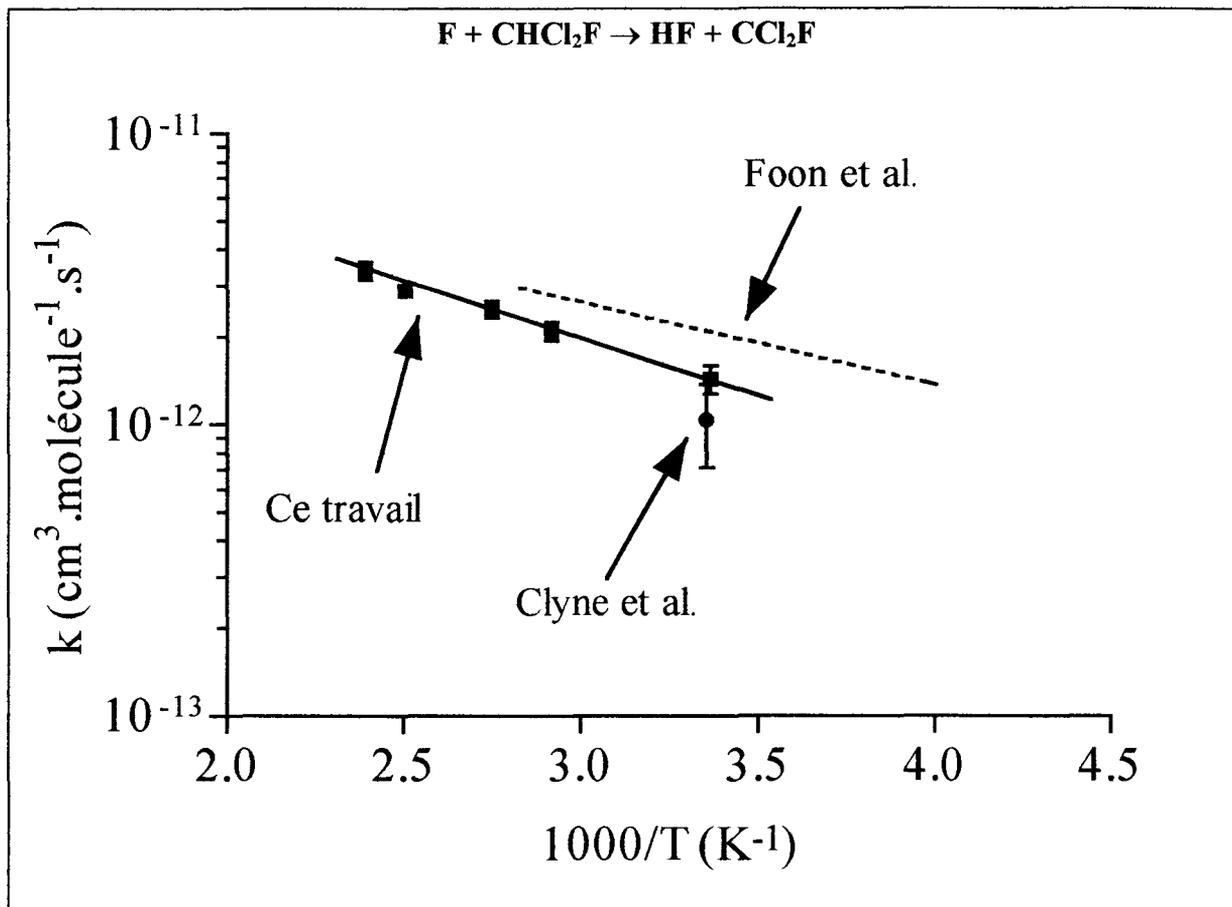


Figure II-21 : Comparaison de notre travail avec celui de la littérature

Si nous comparons également les valeurs expérimentales des paramètres d'Arrhénius que nous avons déterminées à celles prédites par nos calculs théoriques *ab initio* (Cf. : Chapitre III), le facteur préexponentiel calculé est plus petit d'un facteur 4 environ ( $A = 6,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) alors que l'énergie d'activation calculée est plus grande de 70 % environ ( $E_a = 12,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). En tenant compte de l'effet tunnel dans le calcul de la constante de vitesse à température ambiante, nous obtenons une valeur calculée de  $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , qui demeure environ dix fois plus faible que la valeur déterminée expérimentalement.

**VIII- Etude de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3 \rightarrow$  produits****VIII-1. Etudes préliminaires**

Comme c'est le cas des deux réactions précédentes, la réaction des atomes de fluor avec le trichlorométhane  $\text{CHCl}_3$  peut également a priori avoir lieu selon trois voies :

- par abstraction de l'atome d'hydrogène :



$$\Delta H_{\text{R22}}^0 = - 177,6 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

- par substitution de l'atome d'hydrogène par l'atome de fluor :



$$\Delta H_{\text{R22a}}^0 = - 43,5 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

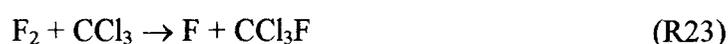
- ou bien, par substitution de l'atome de chlore par l'atome de fluor :



$$\Delta H_{\text{R22b}}^0 = - 140,4 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

L'avancement de la réaction globale  $\text{F} + \text{CHCl}_3$  a été suivi au cours du temps en mesurant l'intensité de l'ion fragmentaire  $\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^+$  ( $M/q = 83$ ) spécifique de  $\text{CHCl}_3$ .

L'importance des deux réactions de substitution R22a et R22b par rapport à la réaction d'abstraction R22 peut être évaluée à partir des produits moléculaires formés. Ainsi, l'intervention de la réaction R22a devrait se traduire par l'apparition du composé  $\text{CCl}_3\text{F}$  caractérisé en spectrométrie de masse par un pic de base situé au rapport  $M/q$  égal à 101 ( $\text{C}^{35}\text{Cl}_2\text{F}^+$ ) et la réaction R22b par celle du composé  $\text{CHCl}_2\text{F}$  ayant son pic de base au  $M/q$  égal à 67 ( $\text{CH}^{35}\text{ClF}^+$ ). Or, dans les conditions opératoires utilisées, aucun signal mesurable n'a été observé aux rapports  $M/q$  égaux à 101 et 67. Nous pouvons donc en déduire que l'absence de  $\text{CCl}_3\text{F}$  comme produit de réaction permet de négliger, d'une part, la contribution de la réaction R22a à la consommation du réactif initial  $\text{CHCl}_3$  et d'autre part, l'intervention potentielle de la réaction secondaire suivante :



De même, l'absence de  $\text{CHCl}_2\text{F}$  comme produit de réaction permet également de négliger la contribution de la réaction R22b à la consommation du réactif initial  $\text{CHCl}_3$ . Par conséquent, l'étude de l'évolution temporelle de l'intensité de l'ion  $\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^+$  ( $M/q = 83$ ) spécifique de  $\text{CHCl}_3$  permet de suivre l'avancement de la réaction d'abstraction R22 :



Par ailleurs, sur le plan bibliographique, l'examen de la littérature montre que, si la constante de vitesse de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3$  a déjà fait l'objet de quelques déterminations à température ambiante, peu de travaux ont été consacrés à la détermination des paramètres d'Arrhénius correspondants.

Dans cette étude, nous avons déterminé à 298 K la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{22}$  au moyen de deux méthodes expérimentales : une méthode relative et une méthode absolue. Les paramètres d'Arrhénius régissant la dépendance de  $k_{22}$  avec la température ont été évalués dans la gamme de températures 298-421 K par méthode absolue. Un mécanisme chimique détaillé est également proposé pour rendre compte de l'influence des réactions secondaires sur la mesure de  $k_{22}$ . Enfin, les résultats obtenus sont comparés avec ceux précédemment publiés dans la littérature.

Le tableau II-12 rassemble les conditions paramétriques mises en oeuvre au cours de l'étude de la réaction R22.

**Tableau II-12 : Conditions paramétriques d'étude de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3 \rightarrow$  produits**

$[\text{F}]_0, 10^{13}$ atomes. $\text{cm}^{-3}$	0,6 - 13,2
$[\text{CHCl}_3]_0, 10^{11}$ molécules. $\text{cm}^{-3}$	3,9 - 30,6
Température (K)	298 - 421
Pression (Torr)	1,26 - 2,01
Vitesse moyenne d'écoulement ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	798 - 3112

## VIII-2. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 298 K

### VIII-2.1. Par une méthode relative

La constante de vitesse de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3$  (R22) a été déterminée par rapport à celle de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$  (R4) :



en suivant par spectrométrie de masse, pour une concentration donnée en atomes de fluor, la disparition simultanée des réactifs minoritaires ( $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CHF}_3$ ) à l'aide de leurs ions spécifiques respectifs ( $\text{CH}(^{35}\text{Cl})_2^+$  :  $M/q = 83$  et  $\text{CHF}_2^+$  :  $M/q = 51$ ). Si  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CHF}_3$  ne sont consommés que par les réactions R22 et R4, nous obtenons l'expression suivante :

$$\text{Ln} \frac{I_{51}^0}{I_{51}} = \frac{k_4}{k_{22}} \text{Ln} \frac{I_{83}^0}{I_{83}} \quad (\text{II-4})$$

où ( $I_{51}^0, I_{51}$ ) et ( $I_{83}^0, I_{83}$ ) représentent respectivement les intensités des ions  $\text{CHF}_2^+$  et  $\text{CH}(^{35}\text{Cl})_2^+$  en absence ( $t = 0$ ) et en présence des atomes de fluor à un instant  $t$  quelconque de réaction. En portant  $\text{Ln} (I_{51}^0/I_{51})$  en fonction de  $\text{Ln} (I_{83}^0/I_{83})$ , nous obtenons une droite dont le coefficient directeur fournit la valeur du rapport des constantes de vitesse  $k_4/k_{22}$  (figure II-22).

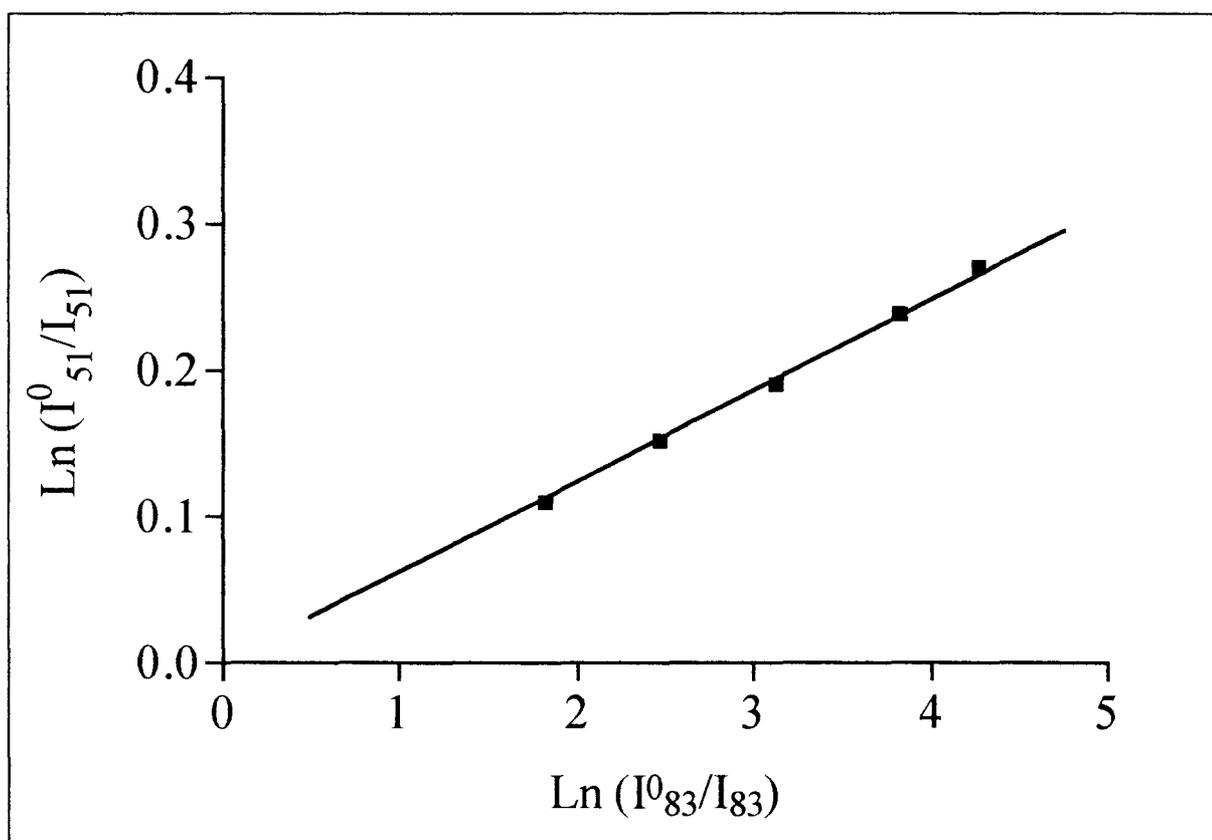


Figure II-22 : Exemple de variation de  $\text{Ln} (I_{51}^0/I_{51})$  en fonction de  $\text{Ln} (I_{83}^0/I_{83})$

à  $T = 298 \text{ K}$

Sachant que la constante de vitesse  $k_4$  est égale à  $(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 298 K (Cf. : V), nous pouvons en déduire la valeur de la constante de vitesse  $k_{22}$  de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3$  :

$$k_{22}(298 \text{ K}) = (2,4 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### VIII-2.2. Par une méthode absolue

Cette méthode est la même que celle utilisée pour les trois études cinétiques précédentes. L'évolution du logarithme népérien de l'intensité du signal attribuée à l'ion fragmentaire  $\text{CH}({}^{35}\text{Cl})_2^+$ , spécifique de  $\text{CHCl}_3$ , en fonction du temps est représentée sur la figure II-23.

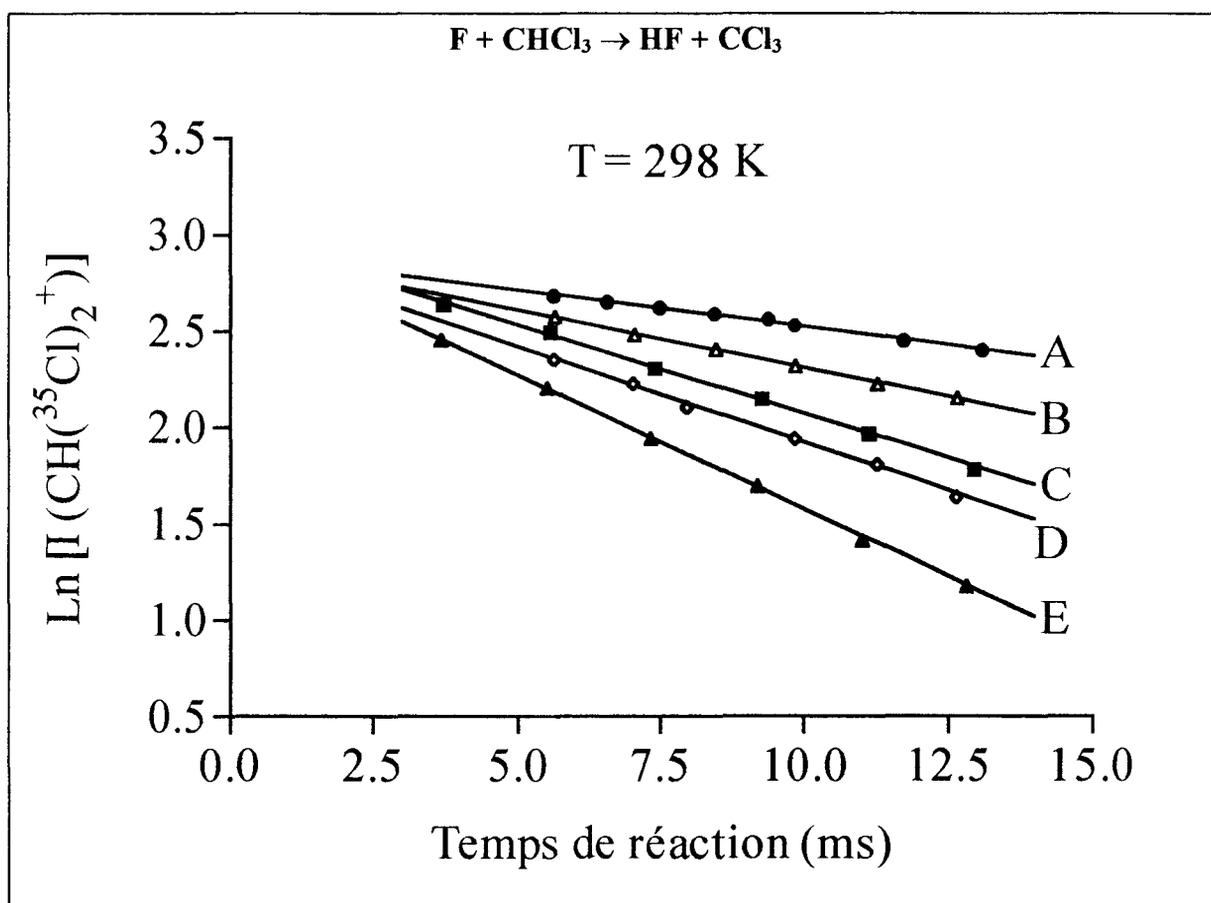


Figure II-23 : Exemples d'évolution temporelle du  $\text{Ln} [I(\text{CH}({}^{35}\text{Cl})_2^+)]$  à  $T = 298 \text{ K}$

$[\text{F}]_0, 10^{13} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$  : A = 1,7 ; B = 2,8 ; C = 4,0 ; D = 4,6 ; E = 6,3

La pente de chaque droite obtenue est égale à  $-k_{\text{obs}}$ . En portant la pseudo-constante de premier ordre  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration excédentaire en atomes de fluor, nous obtenons une droite (figure II-24) dont la pente donne la constante de vitesse bimoléculaire recherchée  $k_{22}$ .

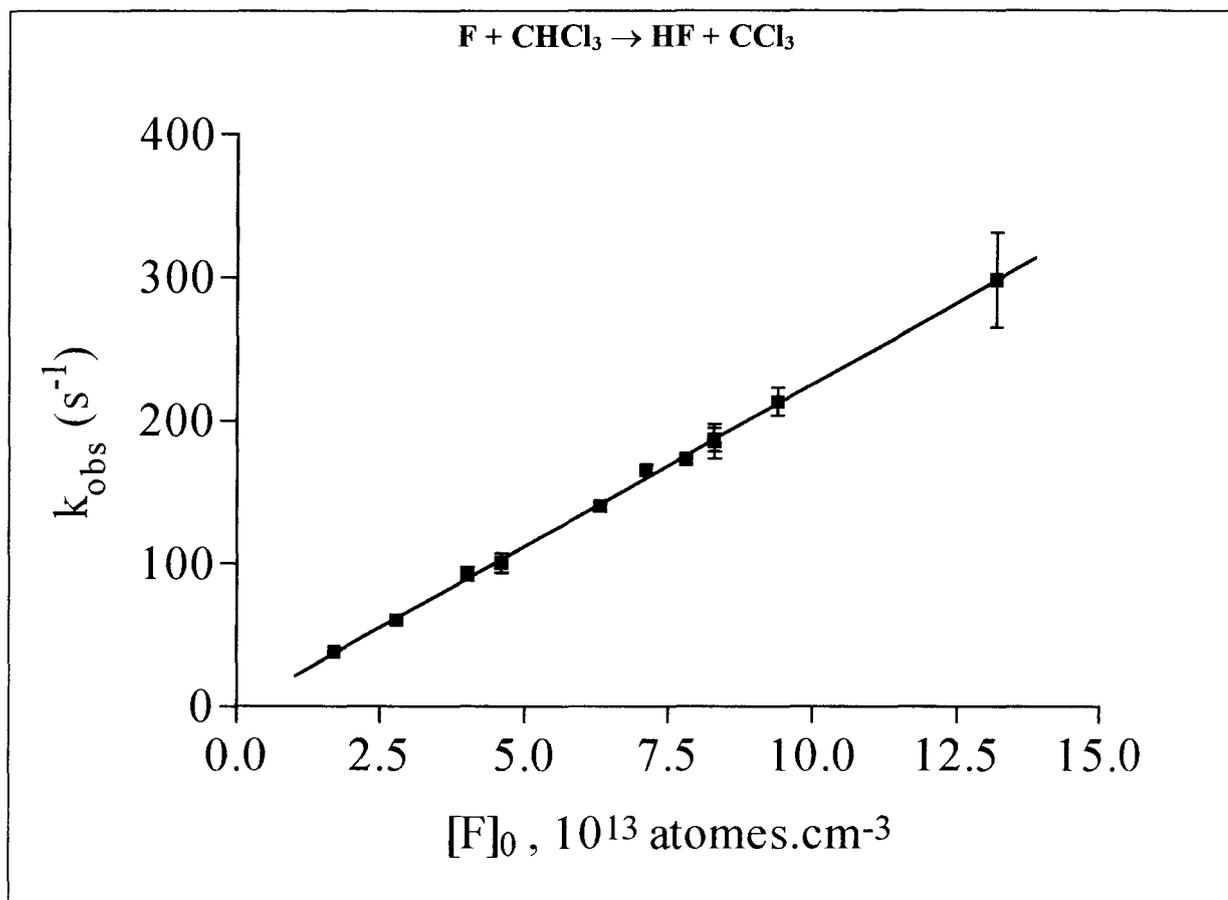


Figure II-24 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en atomes de fluor à  $T = 298 \text{ K}$

Après correction due aux effets de la diffusion ( $< 7\%$ ) (Cf. : Annexe A), nous trouvons :

$$k_{22} (298 \text{ K}) = (2,4 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

en très bon accord avec la valeur obtenue à l'aide de la méthode relative. L'incertitude affectant la valeur de la constante de vitesse à  $298 \text{ K}$  ne correspond qu'aux erreurs statistiques définies pour un intervalle de confiance de  $95\%$ .

Par ailleurs, nous avons également cherché à évaluer l'impact des réactions secondaires sur la valeur obtenue de  $k_{22}$  en analysant les produits moléculaires finaux formés. Comme précédemment, cette analyse met en évidence une formation rapide de tétrafluorométhane  $\text{CF}_4$  et celle du fluorure de chlore  $\text{FCl}$ . Les intensités des pics de base correspondants ont été quantifiées. Un exemple d'évolution temporelle des concentrations de  $\text{CHCl}_3$ , de  $\text{FCl}$  et de  $\text{CF}_4$  est représenté sur la figure II-25.

Le bilan en atomes de carbone calculé à partir des seules espèces dosées ( $\text{CHCl}_3$  non consommé et  $\text{CF}_4$  formé) s'avère déficitaire de 30 % environ quel que soit le temps de réaction. Quant au bilan en atomes de chlore, celui-ci est également déficitaire. Le pourcentage d'atomes de chlore conservé dans les produits moléculaires varie de 58 % ( $t = 3,8$  ms) à 38 % ( $t = 16,3$  ms). Pour interpréter ces résultats, il est nécessaire de proposer un mécanisme chimique détaillé rendant compte des différentes réactions secondaires possibles.

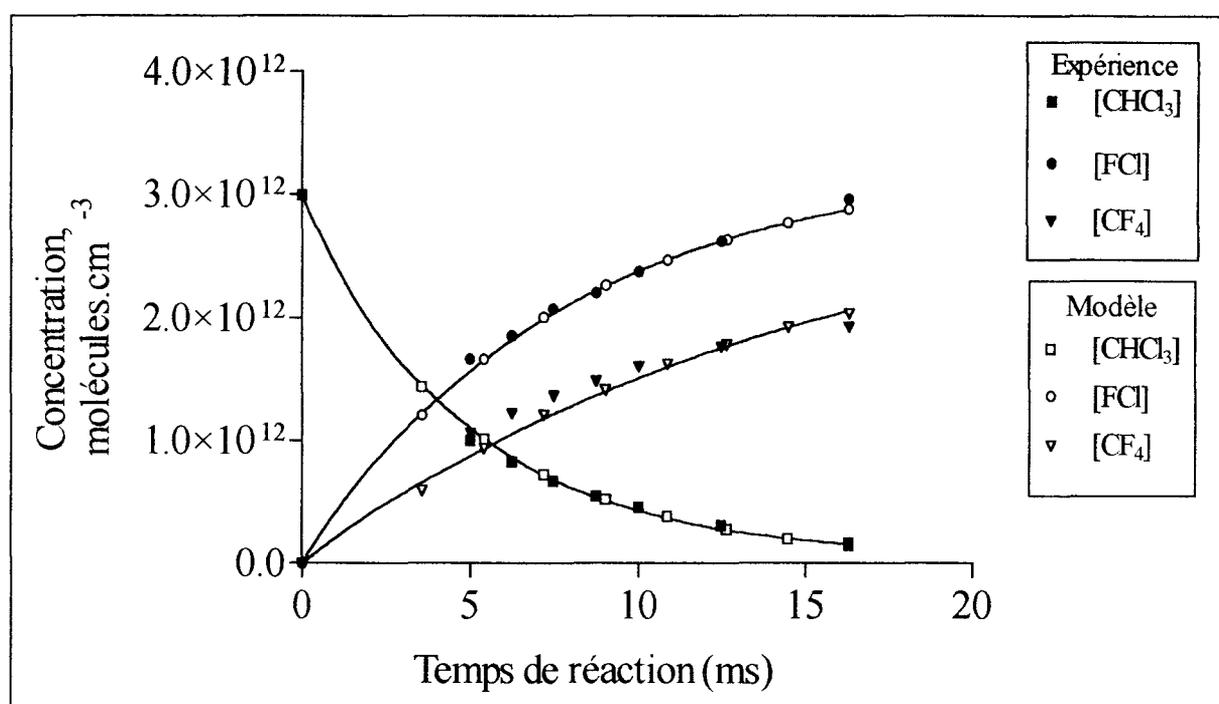
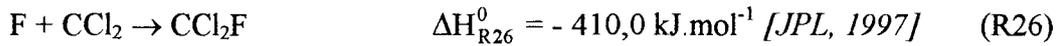
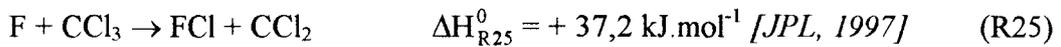
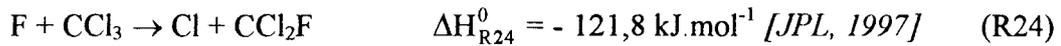
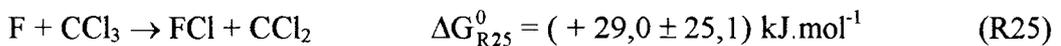
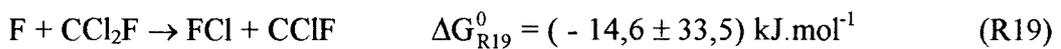
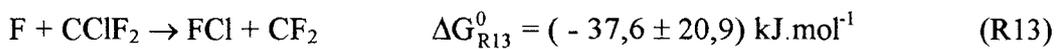


Figure II-25 : Exemple de profils de concentrations mesurée et calculée pour  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{FCl}$  et  $\text{CF}_4$  à  $T = 298$  K ;  $\bar{P} = 2,01$  Torr,  $\bar{v} = 798$  cm.s<sup>-1</sup>,  $[\text{F}]_0 = 7,8 \cdot 10^{13}$  atomes.cm<sup>-3</sup>

Le mécanisme envisagé (tableau II-13), pour la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3$ , regroupe l'ensemble des réactions secondaires des réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 1, 2$  ou  $3$ ) plus les réactions secondaires faisant intervenir le radical  $\text{CCl}_3$  et le biradical  $\text{CCl}_2$ , à savoir :



Si on prend en compte les incertitudes affectant les valeurs des enthalpies de formation des radicaux de type  $\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$  et des biradicaux de type  $\text{CCl}_{2-x}\text{F}_x$  répertoriées dans [JPL, 1997] et les valeurs des entropies molaires tirées de [JPL, 1997], les valeurs des enthalpies libres de la série de réactions menant à la formation de FCl sont les suivantes :



Bien que  $\Delta G_{\text{R25}}^0 > 0$  rendant la réaction R25 thermodynamiquement impossible, la valeur de l'enthalpie de formation du biradical  $\text{CCl}_2$  est donnée avec une marge d'erreur suffisamment importante pour que nous puissions prendre en compte dans notre mécanisme la réaction R25.

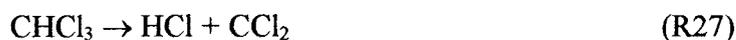
Nous avons donc ajusté les valeurs des constantes de vitesse des réactions R24, R25 et R26 pour tenir compte des faits expérimentaux. A l'aide de ce mécanisme, nous pouvons rendre compte des bilans déficitaires observés expérimentalement par les espèces que nous n'avons pas dosées ( $\text{CCl}_2$ ,  $\text{CClF}$ ,  $\text{CF}_2$  et  $\text{Cl}$ ). Cet ensemble de réactions secondaires a un impact sur le profil des atomes de fluor le long du réacteur (figure II-26). Selon les conditions opératoires utilisées, le taux de consommation des atomes de fluor varie en moyenne de 10 % le long du réacteur.

**Tableau II-13 : Récapitulatif des réactions secondaires envisagées dans l'étude du système réactionnel  $\text{F} + \text{CHCl}_3$  à température ambiante**

Réaction secondaire	$k$ (298 K) $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Source
(R24) $\text{F} + \text{CCl}_3 \rightarrow \text{Cl} + \text{CCl}_2\text{F}$	$5,0 \times 10^{-11}$	Ajustement
(R25) $\text{F} + \text{CCl}_3 \rightarrow \text{FCl} + \text{CCl}_2$	$0,9 \times 10^{-11}$	Ajustement
(R18) $\text{F} + \text{CCl}_2\text{F} \rightarrow \text{Cl} + \text{CClF}_2$	$3,5 \times 10^{-11}$	Ajustement (F+ $\text{CHCl}_2\text{F}$ )
(R19) $\text{F} + \text{CCl}_2\text{F} \rightarrow \text{FCl} + \text{CClF}$	$2,4 \times 10^{-11}$	Ajustement (F+ $\text{CHCl}_2\text{F}$ )
(R12) $\text{F} + \text{CClF}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{CF}_3$	$2,0 \times 10^{-11}$	Ajustement (F+ $\text{CHClF}_2$ )
(R13) $\text{F} + \text{CClF}_2 \rightarrow \text{FCl} + \text{CF}_2$	$3,9 \times 10^{-11}$	Ajustement (F+ $\text{CHClF}_2$ )
(R5) $\text{F} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4$	$2,0 \times 10^{-11}$	<i>Plumb et al., 1986</i> <sup>a</sup>
(R26) $\text{F} + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}$	$1,0 \times 10^{-12}$	Ajustement
(R20) $\text{F} + \text{CClF} \rightarrow \text{CClF}_2$	$1,0 \times 10^{-12}$	Ajustement (F+ $\text{CHCl}_2\text{F}$ )
(R14) $\text{F} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3$	$1,3 \times 10^{-11}$	<i>Plumb et al., 1986</i> <sup>a</sup>
(R8) $\text{F} \xrightarrow{\text{paroi}} \text{produits}$	$k < 2 \text{ s}^{-1}$	Ce travail

a : constante de vitesse correspondant à la valeur limite haute pression  $k_\infty$  (M = He)

Par ailleurs, il peut être également utile d'examiner le rôle joué par la réaction de décomposition thermique du trichlorométhane



sur sa consommation globale dans la gamme de températures étudiée.

Si nous acceptons l'expression d'Arrhénius proposée par [Shilov et al., 1960] à très hautes températures et dans la gamme de pression 1,3 - 35,9 Torr :

$$k_{27,\infty} (783 - 857 \text{ K}) = 2,61 \times 10^{11} \exp[-23650/T] \text{ s}^{-1}$$

le calcul du taux de conversion de  $\text{CHCl}_3$  montre que la consommation de ce composé est extrêmement faible dans les gammes de températures et de temps de séjour utilisées.

Au terme de l'étude de l'impact des réactions secondaires sur la valeur mesurée de la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3$ , nous proposons :

$$k_{22,c} (298 \text{ K}) = (2,6 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

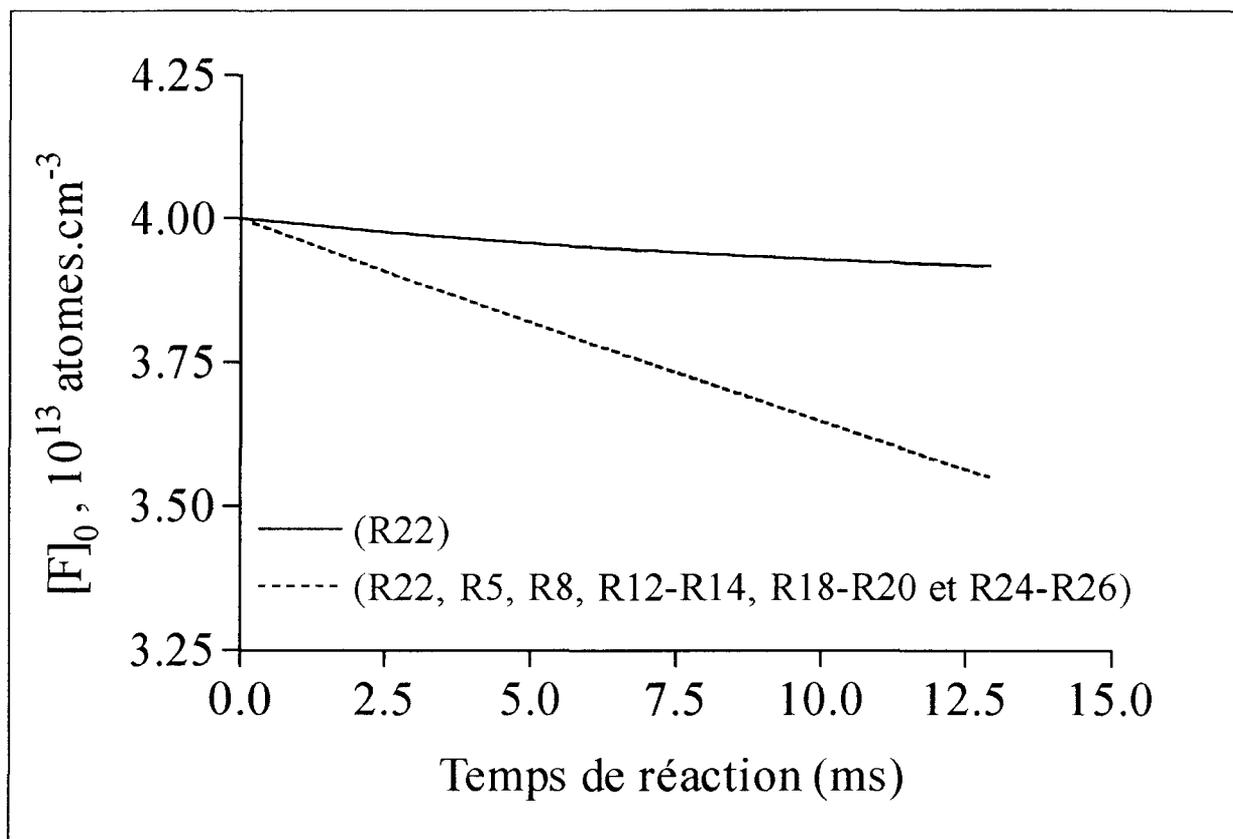


Figure II-26 : Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration du fluor atomique correspondant aux conditions initiales de la courbe C de la figure II-23

L'examen de la littérature montre que la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3$  n'a fait l'objet que de quelques déterminations à température ambiante. Si les valeurs successivement obtenues par [Clyne et al., 1973 et 1978] sont plus élevées d'un facteur 2 environ, les valeurs proposées par [Wickramaaratchi et al., 1978] et [Foon et al., 1969] sont quant à elles plus petites d'un facteur 1,5 environ. Durant la dernière décennie, la réaction entre les atomes de fluor et le trichlorométhane a fait l'objet de trois études cinétiques [Wörsdörfer et al., 1988; Ellermann, 1992 et Catoire et al., 1996].

Comparée aux travaux relatifs à cette réaction, notre valeur de  $k_{22}$  est relativement voisine de celle déterminée par [Ellermann, 1992] compte tenu des incertitudes affectant les valeurs des constantes de vitesse.

**VIII-3. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température**

L'évolution de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{22,c}$  en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure II-27. Par régression linéaire des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_{22,c} (298-421 \text{ K}) = (1,6^{+0,3}_{-0,3}) \times 10^{-11} \exp[(-550 \pm 60)/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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 %.

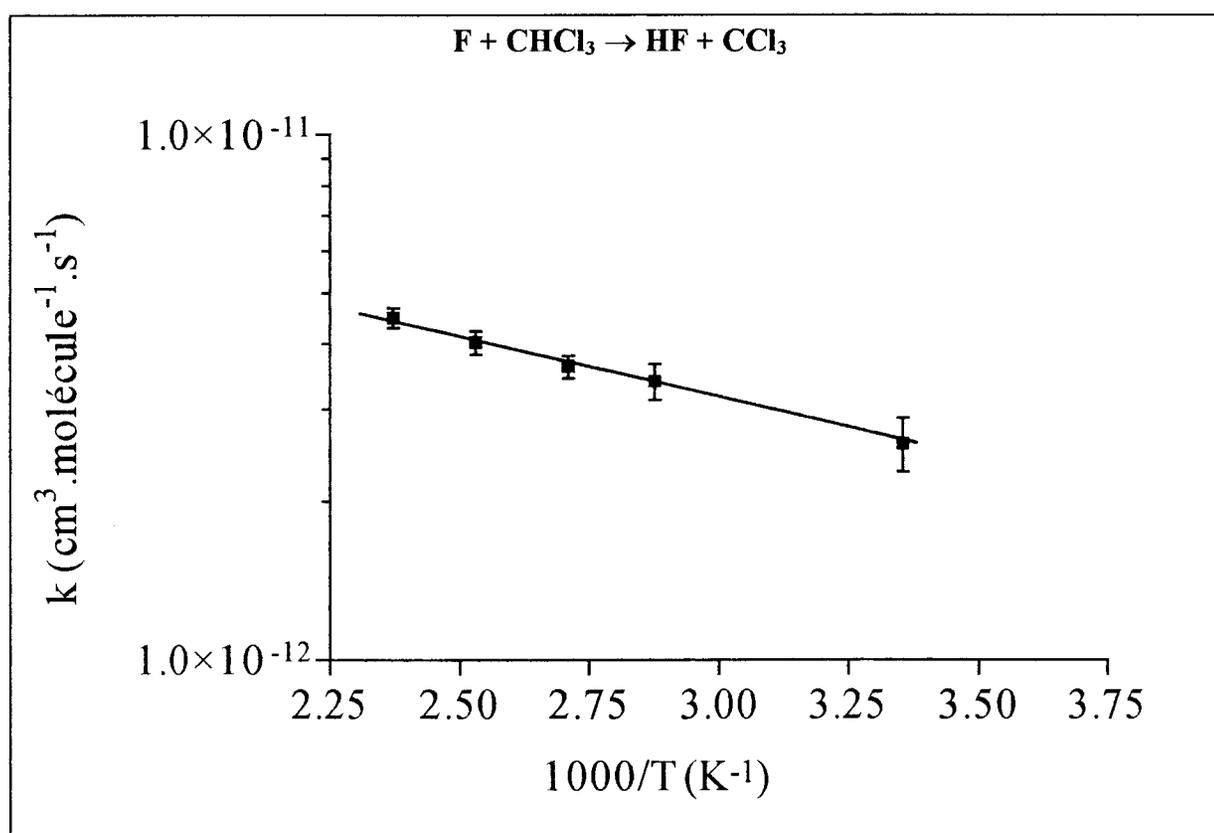


Figure II-27 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 298-421 K

Le tableau II-14 et la figure II-28 permettent de comparer les résultats de la présente étude à ceux publiés dans la littérature. A notre connaissance, cette expression d'Arrhénius correspond à la première étude cinétique réalisée par méthode absolue en fonction de la température.

Quant à la valeur proposée par [Foon et al., 1969], elle a été déterminée par chromatographie en phase gaz en étudiant la réactivité relative de chaque paire de composés adjacents de la série d'halogénométhanés ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Par rapport aux paramètres d'Arrhénius proposés par [Foon et al., 1969], notre facteur préexponentiel diffère d'un facteur 3 environ et notre énergie d'activation est plus grande d'un facteur 1,7 environ.

**Tableau II-14 : Récapitulatif des différentes valeurs de la constante de vitesse  $k_{22}$  déterminées pour la réaction  $\text{F} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_3$**

$k$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	T (K)	Technique	Référence
$5,1 \times 10^{-12} \exp[-350/T]$ $1,6 \times 10^{-12}$	250-353 298	RR	Foon et al., 1969
$(5,2 \pm 1,3) \times 10^{-12}$	298	DF/MS	Clyne et al., 1973
$(6,2 \pm 1,9) \times 10^{-12}$	298	DF/ARA	Clyne et al., 1978
$(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-12}$	298	RR	Wickramaaratchi et al., 1978
$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	298	DF/MS	Wörsdörfer et al., 1988
$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-12}$	298	PR/KS	Ellermann, 1992
$(5,4 \pm 1,5) \times 10^{-12}$	298	RR	Catoire et al., 1996
$(1,6^{+0,3}_{-0,3}) \times 10^{-11} \exp[(-550 \pm 60)/T]$ $(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	298-421 298	DF/MS	Ce travail

Par comparaison avec les résultats des calculs ab initio (Cf. : Chapitre III), le facteur préexponentiel calculé est plus petit d'un facteur 3,8 environ ( $A = 4,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) alors que l'énergie d'activation calculée est plus grande d'un facteur 2 environ ( $E_a = 9,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). En tenant compte de l'effet tunnel dans le calcul de la constante de vitesse à température ambiante, nous obtenons comme valeur  $2,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui représente un facteur 10 par rapport à notre valeur expérimentale.

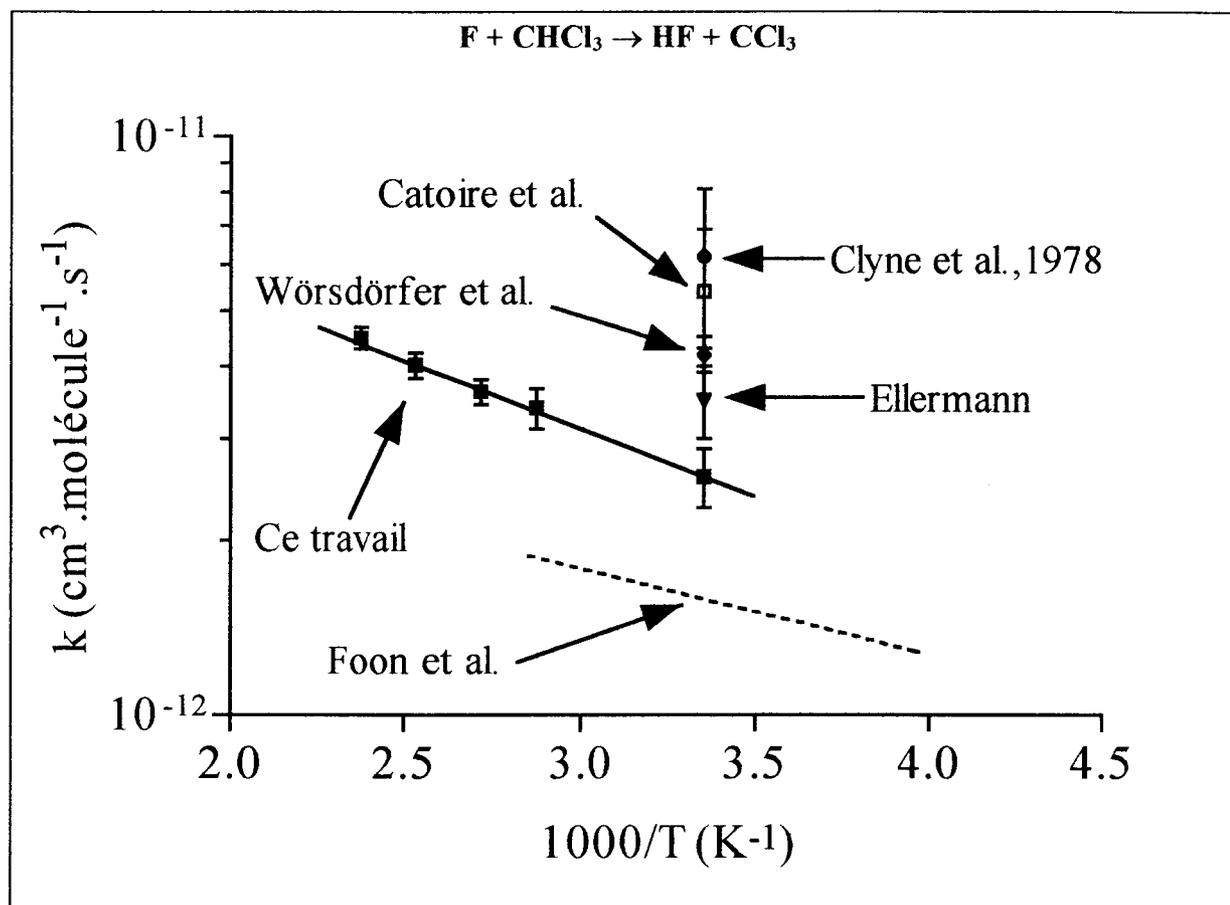


Figure II-28 : Comparaison de notre travail avec celui de la littérature

**IX- Etude de la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3\text{CHF}$** **IX-1. Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire à 296 K**

La réaction des atomes de fluor avec le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  s'effectue par abstraction d'un atome d'hydrogène :



$$\Delta H_{\text{R28}}^0 = - 138,7 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

Pour étudier l'avancement de la réaction, nous avons choisi de suivre l'ion fragmentaire  $\text{CH}_2\text{F}^+$  ( $M/q = 33$ ) spécifique de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ .

A notre connaissance, si la constante de vitesse  $k_{28}$  régissant la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  a fait l'objet de quelques déterminations à température ambiante, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de sa dépendance avec la température.

Nous présentons donc ici une étude du système réactionnel  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  dans laquelle nous avons déterminé les paramètres cinétiques dans la gamme de températures 296-381 K. Le rôle joué par les réactions secondaires sur les valeurs mesurées de  $k_{28}$  est également examiné. Les conditions paramétriques concernant l'étude de la réaction R28 sont rassemblées dans le tableau II-15.

**Tableau II-15 : Conditions paramétriques d'étude de la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3\text{CHF}$**

$[\text{F}]_0, 10^{13} \text{ atomes.cm}^{-3}$	2,3 - 12,9
$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}]_0, 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$	1,1 - 3,5
Température (K)	296 - 381
Pression (Torr)	1,06 - 1,15
Vitesse moyenne d'écoulement ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	2244 - 2936

Les figures II-29 et II-30 représentent les courbes obtenues par le traitement classique en supposant que la concentration des atomes de fluor demeure quasi-constante le long du réacteur.

L'évolution du logarithme népérien de l'intensité du signal attribuée à l'ion fragmentaire  $\text{CH}_2\text{F}^+$ , spécifique de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , en fonction du temps est représentée sur la figure II-29. La pente de chaque droite obtenue est égale à  $-k_{\text{obs}}$ . En portant la pseudo-constante de premier ordre  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration excédentaire en atomes de fluor, nous obtenons une droite (figure II-30) dont la pente nous donne la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{28}$ .

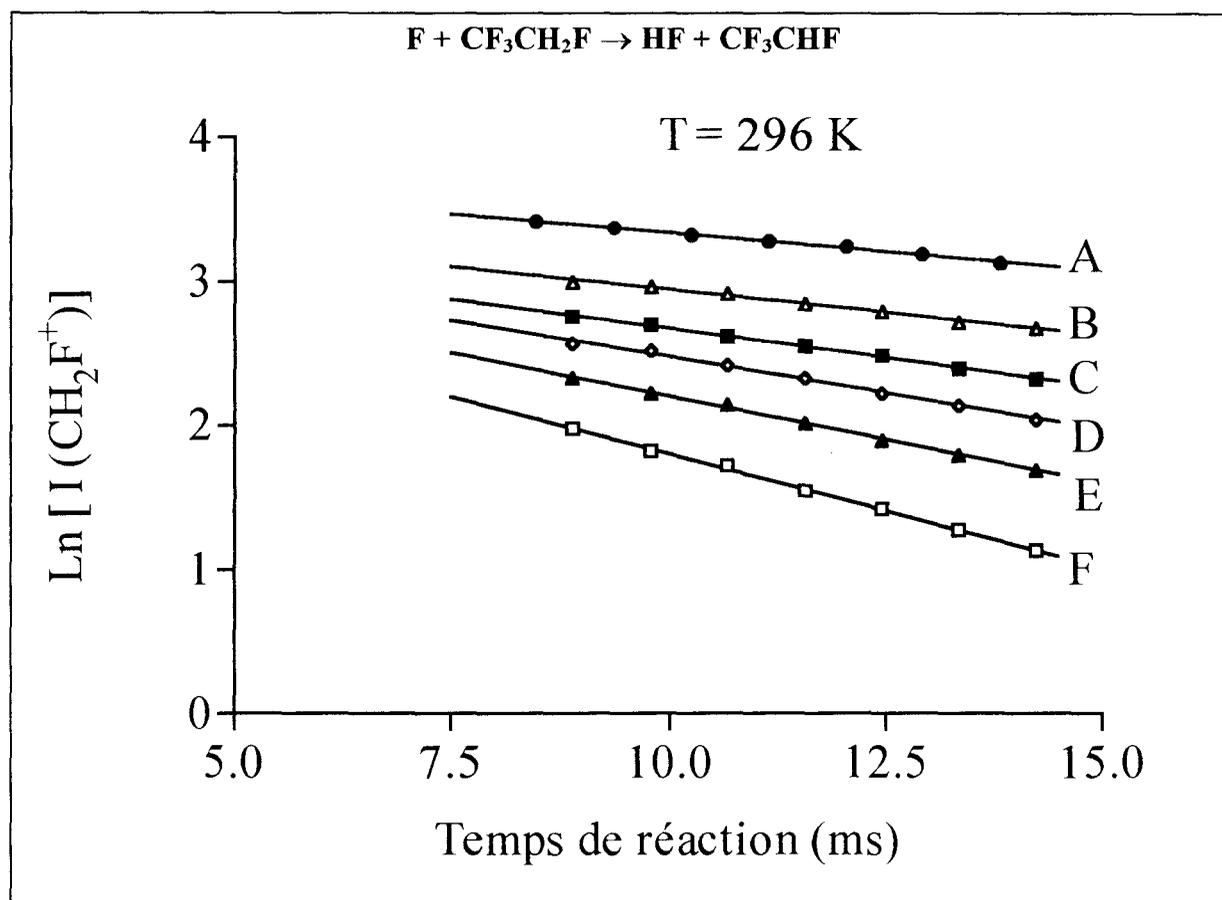


Figure II-29 : Exemples d'évolution temporelle du  $\text{Ln [I(CH}_2\text{F}^+)]$  à  $T = 296 \text{ K}$   
 $[\text{F}]_0, 10^{13} \text{ atomes.cm}^{-3}$  : A = 3,9 ; B = 4,3 ; C = 5,6 ; D = 7,2 ; E = 8,5 ; F = 10,7

Après correction due aux effets de la diffusion ( $< 3 \%$ ) (Cf. : Annexe A), nous trouvons :

$$k_{28} (296 \text{ K}) = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude affectant la valeur de la constante de vitesse à  $296 \text{ K}$  ne correspond qu'aux erreurs statistiques définies pour un intervalle de confiance de  $95 \%$ .

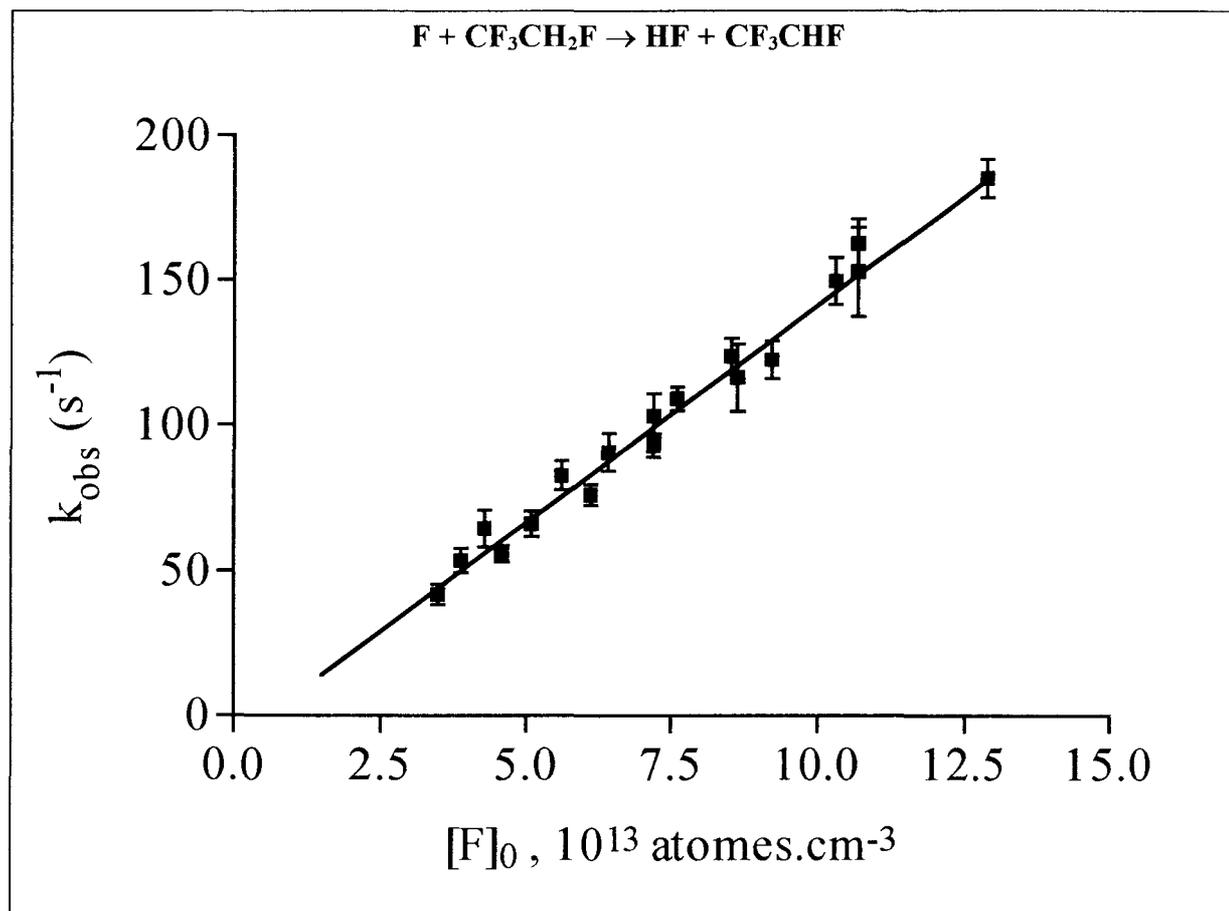
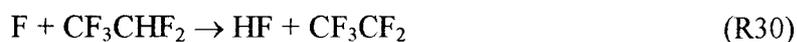


Figure II-30 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en atomes de fluor à  $T = 296$  K

Dans ce système réactionnel, les réactions secondaires qu'il nous paraît raisonnable d'envisager sont les suivantes (tableau II-16) :



$$\Delta H_{\text{R29}}^0 = - 502,1 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$



$$\Delta H_{\text{R30}}^0 = - 138,6 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$



$$\Delta H_{\text{R31}}^0 = - 530,9 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{JPL}, 1997]$$

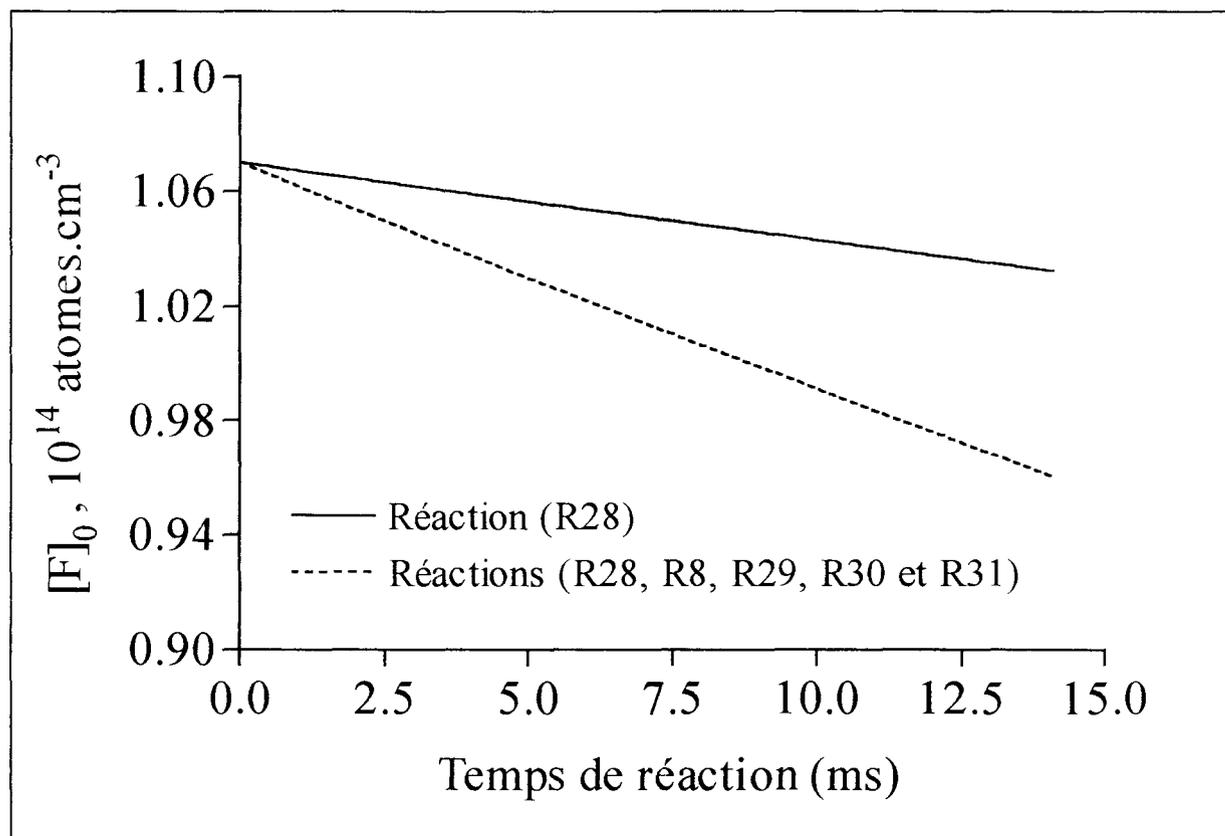
avec  $\Delta H_{\text{f}}^0 (\text{CF}_3\text{CF}_3) = - 1342,6 \text{ kJ.mol}^{-1} [\text{Chen et al.}, 1975]$

L'étude de l'impact de cet ensemble de réactions secondaires sur le profil de consommation des atomes de fluor montre que la contribution des réactions secondaires R29 à R31 et R8 peut modifier leur concentration le long du réacteur ( $< 12\%$ ) (figure II-31).

**Tableau II-16 : Récapitulatif des réactions secondaires envisagées dans l'étude du système réactionnel  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  à température ambiante.**

Réaction secondaire	$k$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Source
(R29) $\text{F} + \text{CF}_3\text{CHF} \rightarrow \text{CF}_3\text{CHF}_2$	$2,0 \times 10^{-11}$	Analogie <sup>a</sup>
(R30) $\text{F} + \text{CF}_3\text{CHF}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3\text{CF}_2$	$3,5 \times 10^{-13}$	<i>Wallington et al., 1993</i>
(R31) $\text{F} + \text{CF}_3\text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_3$	$2,0 \times 10^{-11}$	Analogie <sup>a</sup>
(R8) $\text{F} \xrightarrow{\text{paroi}} \text{produits}$	$k < 2 \text{ s}^{-1}$	Ce travail

a : constante de vitesse assimilée à celle proposée pour la réaction de recombinaison  $\text{F} + \text{CF}_3$  par [Plumb et al., 1986] correspondant à la valeur limite haute pression  $k_\infty$  ( $\text{M} = \text{He}$ )



**Figure II-31 : Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration du fluor atomique correspondant aux conditions initiales de la courbe F de la figure II-29**

Au terme de l'étude de l'impact des réactions secondaires sur le profil de concentration des atomes de fluor le long du réacteur, nous proposons pour la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  la valeur suivante :

$$k_{28,c} (296 \text{ K}) = (1,6 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur est en très bon accord avec les valeurs obtenues par [Wallington *et al.*, 1993] et par [Moore *et al.*, 1995].

### **IX-2. Variation de la constante de vitesse bimoléculaire en fonction de la température**

Afin d'étudier l'impact des réactions secondaires en fonction de la température sur  $k_{28,c}$ , nous avons dû évaluer les paramètres d'Arrhénius de la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CHF}_2$ . Entre les réactions du radical OH avec  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  et  $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ , la différence d'énergie d'activation, due à la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor, est voisine de  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [Atkinson *et al.*, 1992]. En reportant cet écart pour les réactions de F avec  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  et  $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ , nous obtenons un rapport E/R de 1260 K pour la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CHF}_2$ . Nous avons estimé le facteur préexponentiel à  $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour rendre compte de la valeur de la constante de vitesse à température ambiante obtenue par [Wallington *et al.*, 1993].

L'évolution de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{28,c}$  en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure II-32. Par régression linéaire des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_{28,c} (296-381 \text{ K}) = (6,5^{+2,1}_{-1,6}) \times 10^{-11} \exp[(-1100 \pm 100)/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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 %.

Le tableau II-17 et la figure II-33 permettent de comparer les résultats de la présente étude à ceux publiés dans la littérature.

A notre connaissance, cette expression d'Arrhénius correspond à la première étude cinétique réalisée par méthode absolue en fonction de la température. Cette expression est en bon accord avec la seule expression obtenue par méthode relative par [Maricq *et al.* (b), 1994].

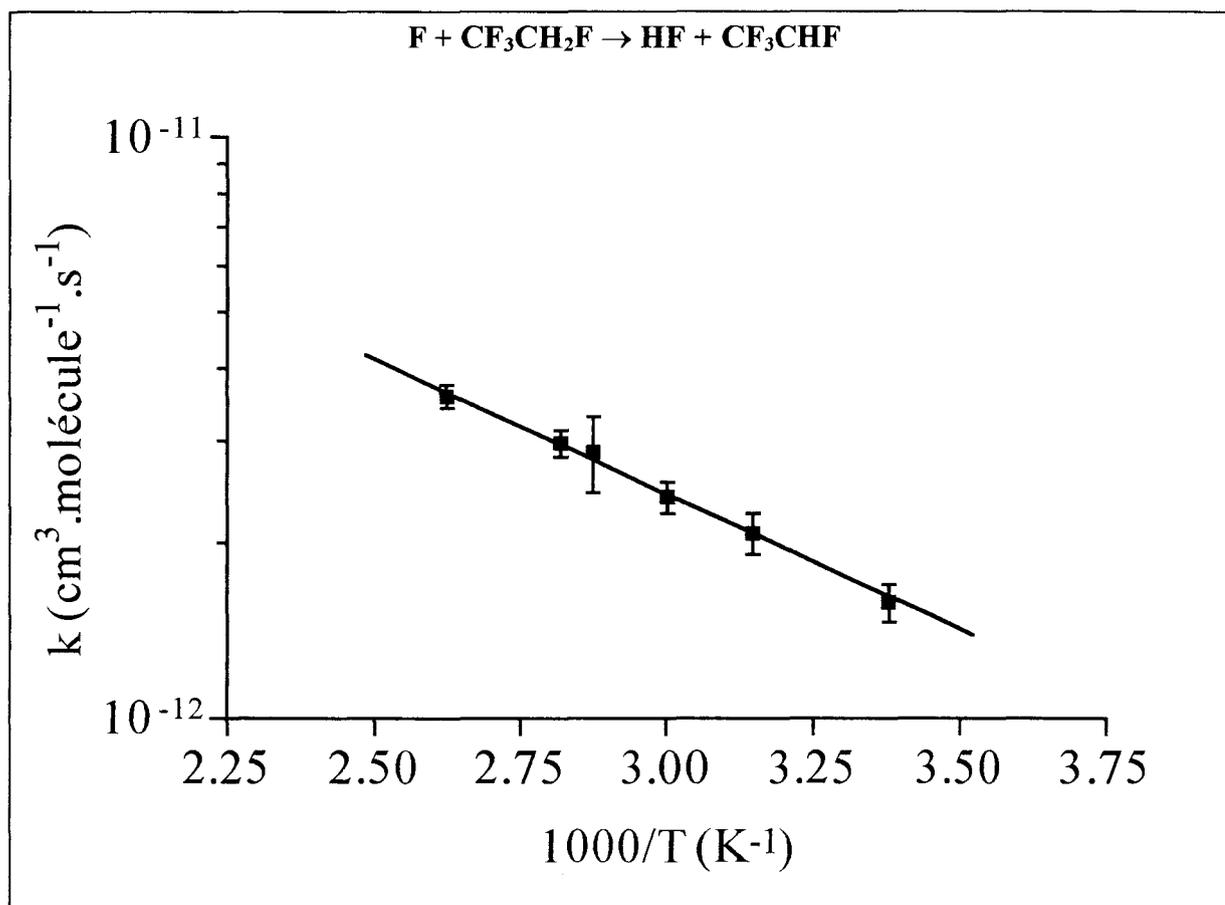


Figure II-32 : Graphe d'Arrhénius obtenu dans le domaine de température 296-381 K

Tableau II-17 : Récapitulatif des différentes valeurs de la constante de vitesse  $k_{28}$  déterminées pour la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3\text{CHF}$

$k$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	T (K)	Technique	Référence
$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	295	RR	Wallington <i>et al.</i> , 1993
$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	295	LP/TRUV	Wallington <i>et al.</i> , 1993
$(9,8^{+9,0}_{-5,0}) \times 10^{-11} \exp[(-1130 \pm 190)/T]$ $2,2 \times 10^{-12}$	233-362 298	RR	Maricq <i>et al.</i> (b), 1994
$(1,25 \pm 0,4) \times 10^{-12}$	298	RR	Moore <i>et al.</i> , 1995
$(6,5^{+2,1}_{-1,6}) \times 10^{-11} \exp[(-1100 \pm 100)/T]$ $(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	296-381 296	DF/MS	Ce travail

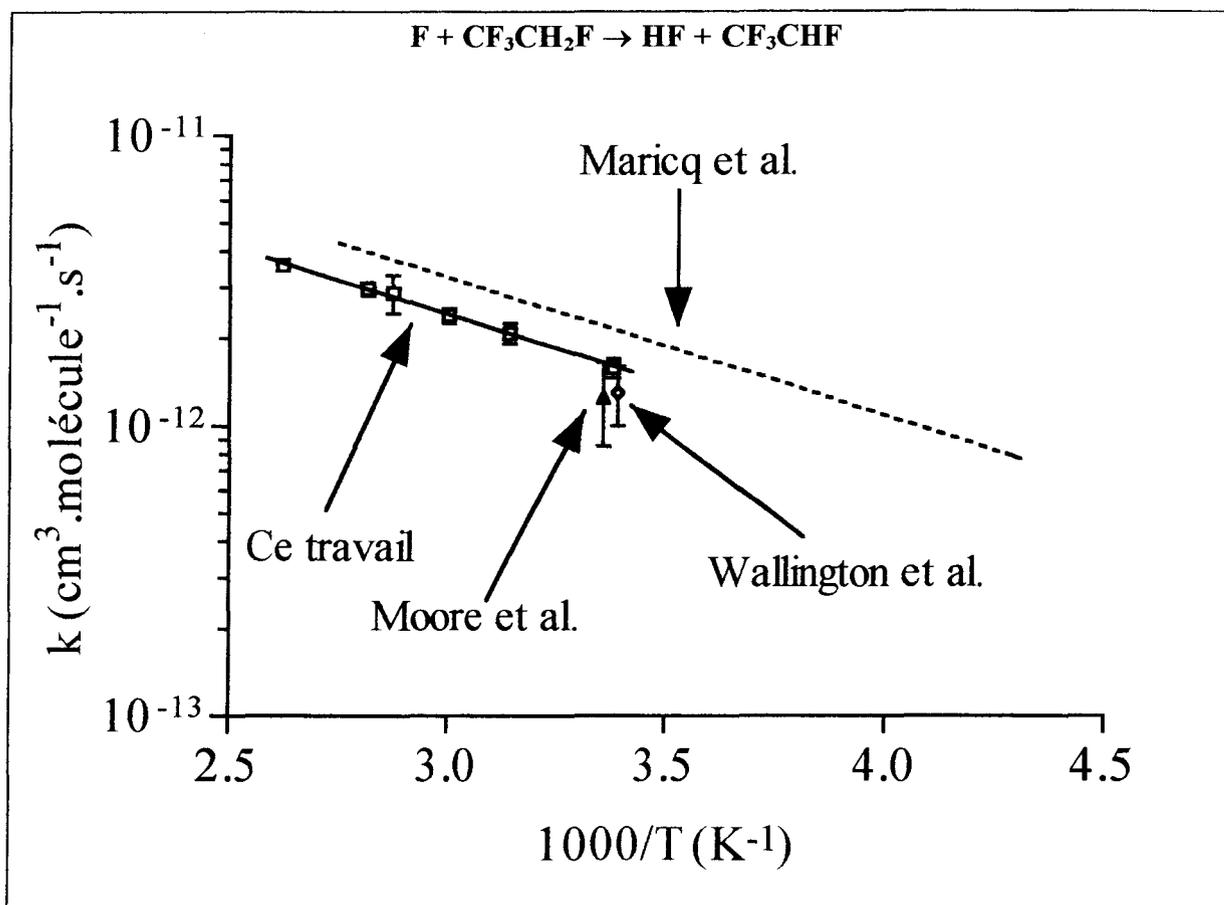
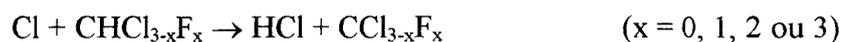
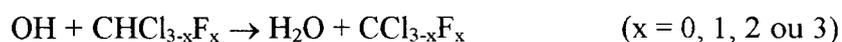
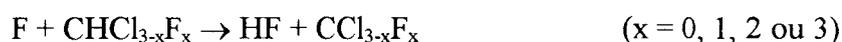


Figure II-33 : Comparaison de notre travail avec celui de la littérature

Par comparaison avec les résultats des calculs ab initio (Cf. : Chapitre III), le facteur préexponentiel calculé est plus petit d'un facteur 1,9 environ ( $A = 3,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) alors que l'énergie d'activation calculée est plus grande d'un facteur 1,3 environ ( $E_a = 11,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). En tenant compte de l'effet tunnel dans le calcul de la constante de vitesse à température ambiante, nous obtenons comme valeur  $2,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est en très bon accord avec notre valeur expérimentale.

## X- Implication atmosphérique

Dans la troposphère, il est bien établi que le radical hydroxyle OH joue un rôle déterminant dans le devenir des polluants hydrocarbonés en initiant leurs processus de photo-oxydation par arrachement d'un atome d'hydrogène. Compte tenu de leur grande réactivité, les atomes de fluor peuvent-ils également contribuer à l'initiation des processus de photo-oxydation troposphériques ? A titre de comparaison, nous avons regroupé dans le tableau II-18 les valeurs des constantes de vitesse déterminées à température ambiante pour les réactions d'abstraction d'hydrogène suivantes :



et le rapport de leur vitesse compte tenu des concentrations estimées de F, OH et Cl dans la troposphère. La concentration moyenne des radicaux OH au niveau de la troposphère est de l'ordre de  $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  [Pope *et al.*, 1994], celles des atomes de chlore estimées à  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  [Singh *et al.*, 1988]. Par contre, il n'existe pas à notre connaissance d'évaluation de la concentration troposphérique des atomes de fluor, leur concentration devant être extrêmement faible en raison de leur grande réactivité, notamment avec le dioxygène de l'air. Un profil de concentration atmosphérique des atomes de fluor a été calculé par [Wallington *et al.*, 1995] à l'aide d'un modèle 1D. Ce profil suggère une concentration des atomes de fluor au niveau de la troposphère largement inférieure à  $0,1 \text{ cm}^{-3}$ .

Le tableau II-18 montre que les constantes de vitesse des réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène par les atomes de fluor sont de deux à trois ordres de grandeur plus élevées que celles des réactions d'abstraction par les radicaux hydroxyle et les atomes de chlore. Cependant, pour être compétitive avec la réaction d'initiation par les radicaux OH, l'attaque par les atomes de fluor doit présenter une vitesse du même ordre de grandeur, ce qui suppose une concentration troposphérique des atomes de fluor au moins égale à  $10^3$ - $10^4 \text{ cm}^{-3}$ .

L'examen des valeurs des rapports de vitesse obtenus dans le tableau II-18 montre clairement que les atomes de fluor ne jouent aucun rôle en ce qui concerne le devenir troposphérique des substitués de fréons étudiés et de  $\text{CHCl}_3$ .

**Tableau II-18 : Comparaison de la réactivité de F, OH et Cl avec la série d'halogénométhanés de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  et l'halogénoéthane  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$**

	$\text{CHF}_3$	$\text{CHClF}_2$	$\text{CHCl}_2\text{F}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$
$k_{\text{F}}$ ( $\times 10^{15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	140 <sup>a</sup>	720 <sup>a</sup>	1400 <sup>a</sup>	2600 <sup>a</sup>	1600 <sup>a</sup>
$k_{\text{OH}}$ ( $\times 10^{15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	0,28 <sup>b</sup>	4,7 <sup>b</sup>	30 <sup>b</sup>	100 <sup>b</sup>	4,2 <sup>b</sup>
$k_{\text{Cl}}$ ( $\times 10^{15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	0,003 <sup>b</sup>	1,7 <sup>b</sup>	20 <sup>b</sup>	96 <sup>b</sup>	1,5 <sup>b</sup>
$\frac{k_{\text{OH}} \times [\text{OH}]}{k_{\text{Cl}} \times [\text{Cl}]}$	$2,8 \times 10^5$	$8,3 \times 10^3$	$4,5 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$8,4 \times 10^3$
$\frac{k_{\text{OH}} \times [\text{OH}]}{k_{\text{F}} \times [\text{F}]}$	$\gg 6 \times 10^4$	$\gg 2 \times 10^5$	$\gg 6 \times 10^5$	$\gg 10^6$	$\gg 8 \times 10^4$

a : Ce travail

b : D'après [JPL, 1997]

## CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons étudié expérimentalement les réactions des atomes de fluor avec une série d'halogénométhanés de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) et avec un halogénoéthane  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ . Toutes les expériences ont été réalisées en opérant dans des conditions de dégénérescence d'ordre avec  $[\text{F}]_0 \gg [\text{RH}]_0$  où RH désigne un halogénoalcane. Les constantes de vitesse ont été déterminées en suivant l'évolution temporelle des signaux des ions fragmentaires spécifiques de chaque halogénoalcane. L'impact des réactions secondaires sur la valeur des constantes de vitesse bimoléculaire de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  a été examiné en analysant les produits moléculaires finaux formés ( $\text{CF}_4$  et  $\text{FCl}$ ), quand ils ont été observés, et en proposant un mécanisme réactionnel permettant de rendre compte de leur formation.

Les paramètres d'Arrhénius de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  et de la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  ont été déterminés dans la gamme de température 296-421 K. Les valeurs expérimentales des paramètres d'Arrhénius ont été comparées aux valeurs estimées par des calculs ab initio. Un accord acceptable a été observé entre les valeurs expérimentales des constantes de vitesse à température ambiante et celles calculées au niveau de théorie PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p) en incluant l'effet tunnel.

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

**CHAPITRE III**

**ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION  
DES ATOMES DE FLUOR AVEC LES HALOGENOMETHANES  
DE TYPE  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) ET  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$**

## INTRODUCTION

Les méthodes de chimie quantique de type semi-empirique ou ab initio constituent pour l'expérimentateur des outils pouvant être extrêmement utiles pour la compréhension et la prédiction de la réactivité de systèmes chimiques élémentaires à l'échelle moléculaire. L'application de ces méthodes théoriques a pour objectifs principaux :

- l'identification et la caractérisation structurale des espèces intermédiaires mises en jeu dans une réaction chimique (états de transition, complexes, ...)
- l'étude et la prédiction des mécanismes réactionnels possibles ;
- la détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques de la réaction chimique ; en effet, les méthodes théoriques se sont affinées et permettent maintenant dans un certain nombre de cas d'obtenir des résultats quantitativement fiables ;
- et la comparaison de la réactivité dans une série de réactions comportant des composés homologues.

Dans le but de compléter et d'interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons entrepris une étude théorique de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow \text{produits}$ . En effet, si quelques études expérimentales ont été effectuées sur les réactions des atomes de fluor avec les halogénométhanés de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  (Cf. : Chapitre II), il n'y a à notre connaissance qu'une étude théorique publiée à ce jour dans la littérature concernant la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3$  [Wünsch et al., 1987]. Cependant, le niveau de théorie utilisé dans cette étude (base 3-21G) est insuffisant pour rendre compte des faits expérimentaux.

Dans un premier temps, nous avons analysé les mécanismes des différents chemins réactionnels envisagés expérimentalement (abstraction de l'atome d'hydrogène par l'atome de fluor, substitution de l'atome d'hydrogène ou de chlore par l'atome de fluor). Après avoir montré que l'abstraction d'un atome d'hydrogène du méthane substitué est le mécanisme prépondérant, nous avons dans un second temps essayé grâce à la chimie quantique de comprendre et de prédire les tendances de réactivité observées expérimentalement lors de la

substitution d'un atome de fluor par un atome de chlore le long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ .

La méthodologie employée est décrite dans les annexes C et D. L'annexe C décrit les méthodes de la chimie théorique pour le calcul de l'énergie électronique des espèces mises en jeu dans les réactions. Dans l'annexe D, nous avons regroupé la description des méthodes de caractérisation des minimums et des cols sur les surfaces d'énergie potentielle, l'emploi de la théorie de l'état de transition permettant de déterminer les paramètres cinétiques réactionnels en utilisant les données structurales et fréquences de vibration calculées par la chimie théorique.

## **I- Analyse des différents chemins réactionnels possibles pour la série de réactions $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$**

### **I-1. Approche semi-empirique**

Dans une étape préliminaire, nous avons utilisé la méthode quantique semi-empirique de type MNDO [*Dewar et al., 1977*] pour comparer qualitativement les mécanismes possibles de la réaction entre les atomes de fluor et les halogénométhanés de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ . En effet, cette méthode, où seuls les électrons de valence sont explicités et qui a été paramétrée pour calculer directement les chaleurs de formation à 300 K de structures stables, permet d'obtenir pour des temps de calculs très faibles, les enthalpies de réaction et les enthalpies des barrières, ainsi que les structures des entités entrant en jeu dans les réactions.

Les hauteurs de barrières réactionnelles sont en général trop hautes mais on admet généralement que les tendances de réactivité le long d'une série de réactions du même type sont conservées. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel *AMPAC 4.0, 1992* comportant une méthode d'optimisation performante permettant de localiser plus facilement les cols, ce qui est la partie la plus difficile de ce type d'études théoriques. Les calculs *ab initio* peuvent alors faire le relais pour obtenir des valeurs plus quantitatives.

Les valeurs des enthalpies de réaction  $\Delta H_R^0$  calculées pour chaque chemin réactionnel sont reportées dans le tableau III-1.

Si nous comparons les tendances de réactivité pour les voies de substitution H/F et Cl/F, nous pouvons remarquer que le fait de remplacer un atome de fluor par un atome de chlore sur l'halogénométhane diminue l'exothermicité de la réaction examinée, ce qui est confirmé par les valeurs expérimentales des enthalpies de réaction. Cette tendance est directement corrélée à la valeur de l'énergie de dissociation de la liaison rompue puisque l'on a les relations suivantes :

$$\text{- réaction de substitution H/F : } \Delta H_{\text{R}}^0 = D_{298}(\text{H-CCl}_{3-x}\text{F}_x) - D_{298}(\text{F-CCl}_{3-x}\text{F}_x)$$

$$\text{- réaction de substitution Cl/F : } \Delta H_{\text{R}}^0 = D_{298}(\text{Cl-CCl}_{3-x}\text{F}_x) - D_{298}(\text{F-CCl}_{3-x}\text{F}_x)$$

Concernant la voie d'abstraction de l'atome d'hydrogène, aucune tendance de réactivité le long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ne peut être mise en évidence avec cette approche semi-empirique car les valeurs des enthalpies de formation des radicaux polyatomiques  $\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$  sont très différentes des valeurs expérimentales. Cela n'est pas le cas des deux autres chemins étudiés car les produits polyatomiques mis en jeu sont de nature moléculaire (à couche fermée). Dans ce cas, les valeurs des enthalpies de formation calculées par MNDO sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales.

**Tableau III-1 : Enthalpies de réaction calculées par MNDO à 300 K (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow$  produits**

	Enthalpie de réaction ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		
	Abstraction H	Substitution H/F	Substitution Cl/F
<b>F + CHF<sub>3</sub></b>	- 217,6 (- 122,6)	- 72,4 (- 96,6)	
<b>F + CHClF<sub>2</sub></b>	- 220,5 (-148,5)	- 50,6 (-85,7)	- 164,8 (- 172,6)
<b>F + CHCl<sub>2</sub>F</b>	- 215,5 (-159,0)	- 33,1 (- 69,8)	- 147,7 (- 157,2)
<b>F + CHCl<sub>3</sub></b>	- 206,3 (- 177,8)	- 13,4 (- 43,5)	- 127,2 (- 140,4)

a : les valeurs expérimentales des enthalpies de réaction basées sur les enthalpies de formation tirées de [JPL, 1997] sont indiquées entre parenthèses et en italique

L'état de transition mis en jeu dans chaque chemin réactionnel a été ensuite localisé et ses caractéristiques (géométries, fréquences et enthalpies de formation) ont été déterminées. Le tableau III-2 regroupe les valeurs des énergies d'activation calculées par MNDO pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow$  produits.

**Tableau III-2 : Energies d'activation calculées par MNDO à 300 K (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour les différents chemins réactionnels envisagés pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$** 

	Energie d'activation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		
	Abstraction H	Substitution H/F	Substitution Cl/F
$\text{F} + \text{CHF}_3$	137,7	468,2	
$\text{F} + \text{CHClF}_2$	147,7	419,2	336,4
$\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$	151,5	402,9	362,3
$\text{F} + \text{CHCl}_3$	154,8	409,6	394,1

A ce niveau de théorie, les valeurs absolues des énergies d'activation calculées ne représentent pas la réalité physique, seules les tendances de réactivité pour chaque type de réaction peuvent être analysées. L'examen de ce tableau suggère tout de même de façon nette que la valeur de l'énergie d'activation de la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène sera bien plus faible que celles des deux voies de substitution.

Par ailleurs, dans le cas du système réactionnel  $\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow$  produits, une incertitude demeure sur la ou les réactions responsables de la formation du produit  $\text{CF}_4$ . En effet, ce composé peut être engendré soit par réaction directe (voie de substitution H/F), soit par réaction secondaire. Bien que les calculs semi-empiriques prédisent que, du point de vue énergétique la voie de substitution H/F comporte la barrière la plus haute de toutes les voies directes possibles (substitution et abstraction), il nous a paru nécessaire de conforter ce point de vue en faisant appel à une approche plus précise de type *ab initio*.

## **I-2. Approche ab initio**

L'approche *ab initio* décrite dans ce paragraphe ne concerne que l'analyse du mécanisme réactionnel  $\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow$  produits. Elle a pour but de fournir des éléments théoriques supplémentaires pour identifier le mode de formation du produit  $\text{CF}_4$  observé expérimentalement.

Pour ce faire, nous avons cherché à localiser au même niveau de théorie les états de transition mis en jeu dans la réaction d'abstraction de H (TS1) et dans la réaction de substitution H/F (TS2).

Comme nous le verrons dans la suite du travail, les résultats les plus fiables ont été obtenus en employant la base 6-311G(d, p) qui comporte des orbitales atomiques de polarisation de type d sur les atomes autres que l'hydrogène et de type p sur l'hydrogène. D'autre part, la corrélation électronique est indispensable pour obtenir des valeurs de l'énergie correctes et elle est ici représentée par une théorie de perturbation au deuxième ordre notée MP2 (Cf. : Annexe C). Les calculs ont donc été effectués à ce niveau en incluant la correction due à la contamination de spin (qui est en général assez faible) dans la valeur de l'énergie électronique.

Les caractéristiques structurales (géométries et fréquences vibrationnelles) de l'état de transition TS1 sont consignées respectivement dans les tableaux III-4 et III-7. Pour localiser l'état de transition TS2 mis en jeu dans la voie de substitution H/F, nous avons utilisé comme données initiales, la structure géométrique déterminée par [Berry et al., 1997] au niveau de théorie moins élevé MP2/6-31G(d). Les paramètres structuraux de TS2 ont été réoptimisés (détermination du col) au même niveau de théorie que TS1 et sont reportés dans le tableau III-3. Les structures de TS1 et TS2 sont représentées sur la figure III-1. Les diagrammes énergétiques correspondants aux deux chemins réactionnels calculés sont fournis sur la figure III-2.

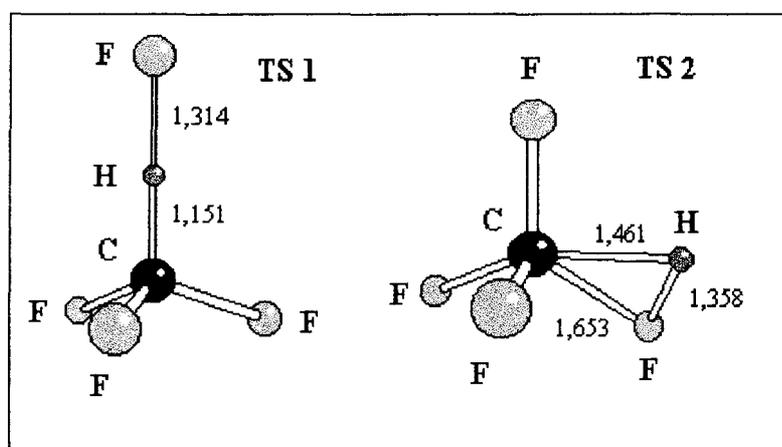


Figure III-1 : Structures des états de transition TS1 et TS2 optimisées au niveau de théorie MP2/6-311G(d, p)

L'énergie d'activation de la voie de substitution H/F calculée au niveau MP2/6-311G(d, p) est de  $186,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors que celle de la voie d'abstraction de l'atome d'hydrogène n'est que de  $20,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

On peut donc en conclure que la réaction entre les atomes de fluor et le trifluorométhane  $\text{CHF}_3$  a lieu majoritairement selon la voie d'abstraction de l'atome d'hydrogène :



bien que les valeurs des enthalpies de réaction correspondant aux deux voies soient proches l'une de l'autre.

**Tableau III-3 : Géométrie<sup>a</sup> et fréquences vibrationnelles de l'état de transition TS2 calculées au niveau de théorie MP2/6-311G(d, p)**

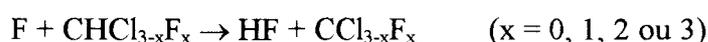
	TS2
$r(\text{CF}_R)$	1,653
$r(\text{CH})$	1,461
$r(\text{CF}_1)$	1,330
$r(\text{CF}_2)$	1,325
$r(\text{CF}_3)$	1,330
$\theta(\text{HCF}_1)$	92,1
$\theta(\text{F}_R\text{CF}_1)$	116,8
$\theta(\text{F}_2\text{CF}_1)$	94,4
$\theta(\text{F}_3\text{CF}_1)$	116,8
$\phi(\text{F}_R\text{CF}_1\text{H})$	- 47,0
$\phi(\text{F}_2\text{CF}_R\text{F}_1)$	110,6
$\phi(\text{F}_3\text{CF}_R\text{F}_1)$	- 138,9
Fréquences vibrationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )	11560, 46, 398, 493, 580, 688, 805, 889, 982, 1145, 1264, 1369

a : les longueurs de liaison  $r$  sont exprimées en Angströms, les angles de liaison  $\theta$  et les angles dièdres  $\phi$  en degrés ;  $\text{F}_R$  désigne l'atome de fluor réagissant avec l'halogénométhane

Ces résultats théoriques nous permettent d'en déduire que la formation de  $\text{CF}_4$  observée expérimentalement n'est due qu'à la réaction secondaire :



Au terme de cette étude préliminaire basée sur des calculs semi-empiriques et ab initio, nous pouvons conclure que les réactions entre les atomes de fluor et les halogénométhane de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ont lieu selon la voie d'abstraction de l'atome d'hydrogène :



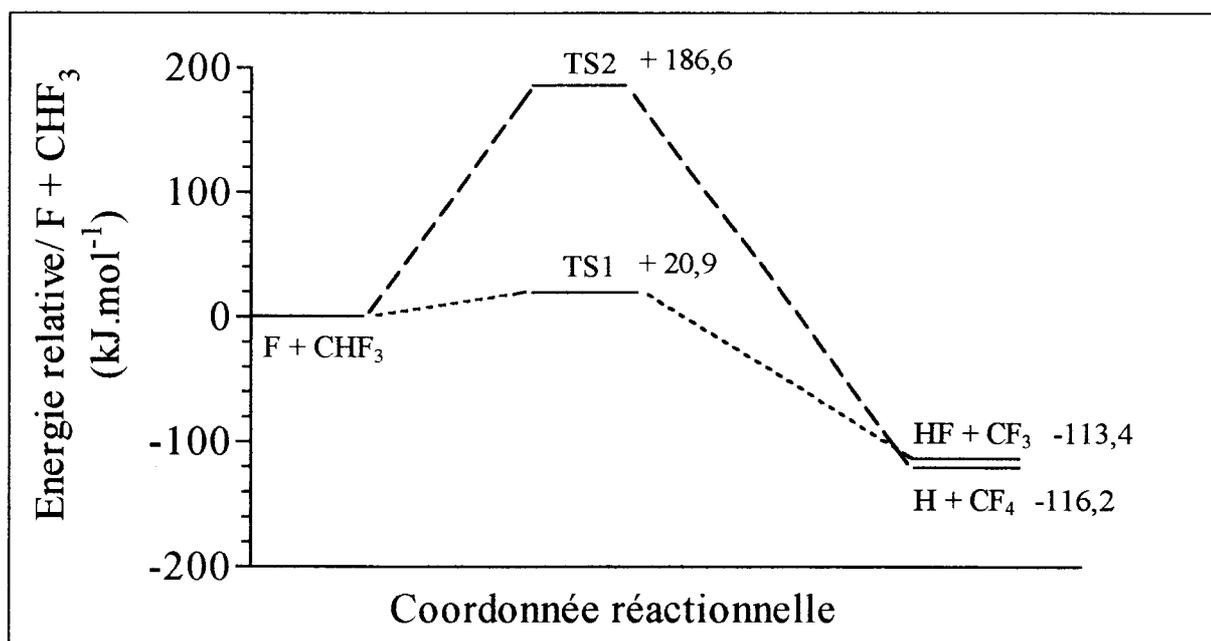


Figure III-2 : Diagramme énergétique pour la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{produits}$  au niveau de théorie MP2/6-311G(d, p)

## II- Analyse du mécanisme de la réaction d'abstraction de l'atome H des halogénométhanés pour la série des réactions $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$

L'étude théorique du mécanisme de la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène des halogénométhanés pour la série des réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  a été réalisée en augmentant progressivement le niveau des calculs théoriques (voir annexe C pour la description des termes employés dans cette partie).

Le niveau le plus élevé pour la détermination des géométries optimisées est le niveau MP2/6-311G(d, p). Une manière d'améliorer le calcul de l'énergie est d'utiliser la méthode ISO-M mise au point par [Rayez et al., 1994]. A partir de valeurs de l'énergie calculée au niveau MP2/6-311G(d, p), des corrections sont effectuées grâce à l'utilisation d'enthalpies de réactions isodesmiques et du concept de barrière intrinsèque proposé dans le passé par [Marcus, 1968].

## II-1. Propriétés structurales

### II-1.1. Géométries

L'optimisation des géométries de toutes les espèces mises en jeu (réactifs, produits et états de transition) dans la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  a été réalisée successivement aux niveaux de théorie suivants : UHF/6-31G(d, p) ; MP2/6-31G(d) et MP2/6-311G(d, p). Pour les réactifs et les produits, les paramètres structuraux (géométries et fréquences vibrationnelles) calculés sont reportés dans l'Annexe B. Pour chaque réaction, nous avons localisé l'état de transition et déterminé sa géométrie (tableau III-4). La comparaison des paramètres structuraux obtenus à différents niveaux révèle un changement important de la géométrie de l'état de transition dû à l'introduction de la théorie MP2 :

- diminution de la longueur de la liaison C-H en cours de rupture,
- augmentation de la longueur de la liaison H-F en cours de formation,
- angle de liaison  $\text{F}_R\text{HC}$  différent de  $180^\circ$  dans les cas où l'halogénométhane comporte des atomes différents.

De plus, en élevant le niveau de la théorie du niveau UHF à MP2, la nature de la liaison la plus allongée de l'état de transition au cours de la réaction change : C-H en UHF et H-F en MP2. Avec la théorie MP2, l'état de transition est plus proche de la géométrie des réactifs ce qui est attendu dans le cas d'une réaction exothermique [Hammond, 1955]. Ces changements importants de géométrie de l'état de transition entre les théories UHF et MP2 ont été également constatés dans de nombreuses études de réactions d'abstraction d'hydrogène par le radical OH ([Pardo et al., 1992] et [Martell et al. (a) et (b), 1995]) et par un atome d'halogène [Bottoni et al., 1995]. Au niveau MP2 et dans le cas où l'halogénométhane ne comporte pas d'axe de symétrie d'ordre 3 ( $\text{CHClF}_2$  et  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ), l'angle de liaison  $\text{F}_R\text{HC}$  est différent de  $180^\circ$  et l'atome de fluor réagissant arrive du côté opposé aux atomes de chlore. Ce comportement peut s'expliquer par l'encombrement stérique dû à la présence d'un ou deux atomes de chlore sur l'halogénométhane. Par contre, lorsque celui-ci comporte un axe de symétrie d'ordre 3 ( $\text{CHF}_3$  et  $\text{CHCl}_3$ ) la colinéarité est conservée lors du passage de la théorie UHF à MP2. Cependant, pour la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$  au niveau de théorie MP2/6-31G(d), nous avons obtenu un état de transition présentant un angle  $\text{F}_R\text{HC}$  différent de  $180^\circ$ . Au même niveau de théorie et dans le cas de l'étude de la réaction  $\text{F} + \text{CH}_4$ , [Corchado et al., 1996] ont également trouvé un angle  $\text{F}_R\text{HC}$  différent de  $180^\circ$ . En réoptimisant la géométrie de l'état de

transition ( $\text{F}\dots\text{H}\dots\text{CF}_3$ ) au niveau MP2/6-311G(d, p), le fait que cet angle soit de nouveau égal à  $180^\circ$  nous suggère que le résultat obtenu au niveau de théorie MP2/6-31G(d) doit être un artefact de calcul.

Après avoir discuté des changements importants de géométrie des états de transition entre les différents niveaux de théorie utilisés, nous allons à présent examiner l'influence de la substitution d'un atome de fluor par un atome de chlore le long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  sur les paramètres structuraux des états de transition. L'examen du tableau III-4 nous permet notamment de constater que :

- la longueur de la liaison C-H en rupture diminue,
- et la longueur de la liaison H-F en formation augmente

lorsque l'on passe de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$  à  $\text{F} + \text{CHCl}_3$ .

Ces tendances suggèrent que l'état de transition présente une configuration géométrique de plus en plus proche de celle du réactif moléculaire quand on substitue un atome de fluor par un atome de chlore. Ceci est en accord avec le postulat de Hammond, qui prédit un caractère "produit" quand la réaction est endothermique et "réactif" lorsque la réaction est exothermique [Hammond, 1955].

Les structures des états de transition optimisées au niveau de théorie le plus élevé MP2/6-311G(d, p) sont représentées sur la figure III-3.

Ces caractères se reflètent dans le paramètre L qui peut être défini comme le rapport entre les élongations des liaisons C-H et H-F à l'état de transition [Rayez et al., 1994] :

$$L = \frac{\delta r(\text{C-H})}{\delta r(\text{H-F})} \quad (\text{III-1})$$

avec  $\delta r(\text{C-H}) = r(\text{C-H})_{\text{état de transition}} - r(\text{C-H})_{\text{réactif}}$

$\delta r(\text{H-F}) = r(\text{H-F})_{\text{état de transition}} - r(\text{H-F})_{\text{produit}}$

Une valeur de 1 pour L indique un état de transition où les deux liaisons sont cassées ou formées avec le même allongement. Le paramètre L caractérise le changement de structure de l'état de transition. Plus la valeur de L est faible, plus l'état de transition a un caractère "type réactif".

Les valeurs obtenues pour le paramètre L aux différents niveaux de théorie sont regroupées dans le tableau III-5. Ces valeurs sont toutes inférieures à 1 et d'autant plus faibles que le niveau de corrélation électronique augmente.



**Tableau III-4 : Géométries optimisées<sup>a</sup> des états de transition pour la série de réactions F +  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) aux différents niveaux de théorie utilisés**

		UHF/6-31G(d, p)	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d, p)
F...H...CF <sub>3</sub>	r (CH)	1,247	1,170	1,151
	r (HF <sub>R</sub> )	1,160	1,290	1,314
	r (CF)	1,301	1,333	1,324
	θ (FCH)	108,3	108,7	108,9
	θ (F <sub>R</sub> HC)	180,0	157,5	180,0
	φ (FCHF)	120,0	120,1	120,0
	φ (F <sub>R</sub> FCH)	0,0	0,0	0,0
F...H...CClF <sub>2</sub>	r (CH)	1,238	1,160	1,144
	r (HF <sub>R</sub> )	1,175	1,321	1,347
	r (CF)	1,306	1,338	1,330
	r (CCl)	1,735	1,747	1,748
	θ (ClCH)	107,4	107,9	107,9
	θ (FCH)	107,8	108,6	108,6
	θ (F <sub>R</sub> HC)	180,0	153,0	168,0
	φ (FCHCl)	120,8	120,6	120,6
φ (F <sub>R</sub> ClCH)	0,0	0,0	0,0	
F...H...CCl <sub>2</sub> F	r (CH)	1,232	1,155	1,138
	r (HF <sub>R</sub> )	1,185	1,335	1,366
	r (CF)	1,312	1,348	1,339
	r (CCl)	1,739	1,747	1,749
	θ (FCH)	108,2	108,1	108,1
	θ (ClCH)	106,0	107,2	107,1
	θ (F <sub>R</sub> HC)	180,0	155,0	168,3
	φ (ClCHCl)	120,5	122,5	122,3
φ (F <sub>R</sub> HCF)	0,0	0,0	0,0	
F...H...CCl <sub>3</sub>	r (CH)	1,227	1,151	1,134
	r (HF <sub>R</sub> )	1,192	1,344	1,380
	r (CCl)	1,742	1,751	1,753
	θ (ClCH)	105,3	106,2	106,2
	θ (F <sub>R</sub> HC)	180,0	180,0	180,0
	φ (ClCHCl)	120,0	120,0	120,0
	φ (F <sub>R</sub> HCCl)	0,0	0,0	0,0

a : les longueurs de liaison r sont exprimées en Angströms, les angles de liaison θ et les angles dièdres φ en degrés ; F<sub>R</sub> désigne l'atome de fluor réagissant avec l'halogénométhane

Ces résultats sont cohérents puisque cette série de réactions est fortement exothermique. D'autre part, la valeur de L diminue légèrement mais régulièrement, lorsque les atomes de fluor sont progressivement remplacés par des atomes de chlore dans les halogénométhanés.

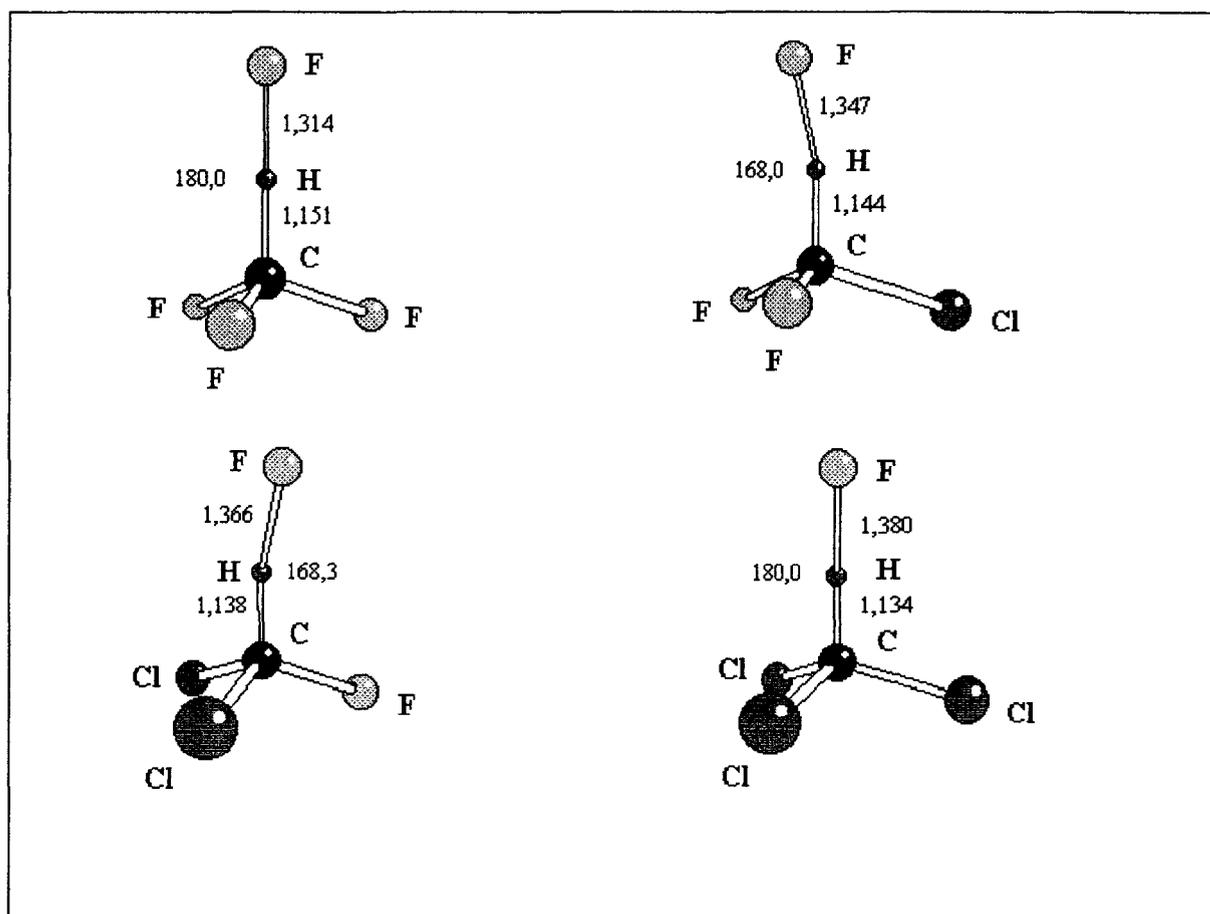


Figure III-3 : Structures des états de transition pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  optimisées au niveau de théorie MP2/6-311G(d, p). Les valeurs des liaisons C-H et H-F sont exprimées en Angströms et l'angle de liaison  $\text{F}_R\text{HC}$  en degrés.

Tableau III-5 : Evolution du paramètre L le long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  aux différents niveaux de théorie utilisés

	UHF/6-31G(d, p)	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d, p)
$\text{F} + \text{CHF}_3$	0,657	0,221	0,170
$\text{F} + \text{CHClF}_2$	0,592	0,183	0,131
$\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$	0,557	0,163	0,116
$\text{F} + \text{CHCl}_3$	0,530	0,154	0,107

**II-1.2. Fréquences vibrationnelles**

Dans les états de transition de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ , la valeur imaginaire de la fréquence correspond au mouvement faisant intervenir la déformation antisymétrique des liaisons  $\text{C}\dots\text{H}\dots\text{F}$  mises en jeu dans la réaction. Cette valeur imaginaire est reliée à la largeur de la barrière le long de la coordonnée réactionnelle et par conséquent dépend du niveau de théorie. Les valeurs des fréquences imaginaires calculées aux trois niveaux de théorie utilisés sont rassemblées dans le tableau III-6. Plus ce niveau est élevé, plus le module de la fréquence imaginaire est petit ce qui montre un état de transition plus lâche car le fait d'augmenter la corrélation électronique permet aux électrons de se délocaliser plus et rend les liaisons plus longues et plus réalistes.

**Tableau III-6 : Evolution de la valeur de la fréquence imaginaire  $\nu^*$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) le long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  aux différents niveaux de théorie utilisés**

	UHF/6-31G(d, p) <sup>a</sup>	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d, p)
$\text{F} + \text{CHF}_3$	3009	2040	1511
$\text{F} + \text{CHClF}_2$	3038	1792	1240
$\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$	3087	1693	1082
$\text{F} + \text{CHCl}_3$	3136	1615	964

a: valeurs multipliées par le facteur 0,89 proposé par [Hehre et al., 1986]

Les valeurs des fréquences vibrationnelles calculées pour les états de transition au niveau MP2/6-311G(d, p) sont reportées dans le tableau III-7. Quant aux valeurs obtenues pour les réactifs et produits, elles sont reportées dans l'Annexe B. Les modes de vibration sont classés dans l'ordre croissant de leur nombre d'onde.

**Tableau III-7 : Fréquences vibrationnelles (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des états de transition de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  calculées au niveau de théorie MP2/6-311G(d, p)**

Fréquences vibrationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )	
$\text{F}\dots\text{H}\dots\text{CF}_3$	i1511, 60, 60, 520, 520, 621, 828, 1188, 1211, 1211, 1322, 1322
$\text{F}\dots\text{H}\dots\text{CClF}_2$	i1240, 61, 67, 380, 425, 568, 724, 1048, 1167, 1203, 1297, 1390
$\text{F}\dots\text{H}\dots\text{CCl}_2\text{F}$	i1082, 58, 61, 293, 388, 450, 661, 883, 1061, 1156, 1213, 1430
$\text{F}\dots\text{H}\dots\text{CCl}_3$	i964, 65, 65, 282, 282, 365, 632, 843, 843, 1183, 1183, 1239

**II-2. Paramètres thermodynamiques et cinétiques****II-2.1. Calculs préliminaires**

Pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ , les calculs des enthalpies de réaction  $\Delta H_R^0$  (tableau III-8) et des énergies d'activation  $E_a$  (tableau III-9) ont été effectués en calculant les énergies soit au même niveau de théorie que celui de l'optimisation de géométrie soit à des niveaux plus élevés, tenant compte de la corrélation pour lesquels l'optimisation de géométrie serait impensable avec les moyens de calcul dont nous disposons. Ces calculs devraient donner alors des valeurs plus réalistes.

**Tableau III-8 : Enthalpies de réaction calculées et expérimentales<sup>a</sup> à 298 K (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$  à différents niveaux de théorie incluant la correction due à ( $\Delta\text{ZPE} + \Delta\text{STE}$ )**

Niveau de théorie	F + CHF <sub>3</sub>	F + CHClF <sub>2</sub>	F + CHCl <sub>2</sub> F	F + CHCl <sub>3</sub>
UHF/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	- 19,2	- 37,2	- 52,3	- 68,2
PMP2/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	- 101,3	- 119,7	- 135,1	- 151,5
PMP4/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	- 82,4	- 102,5	- 119,2	- 136,0
PMP2/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)	- 88,3	- 105,9	- 120,5	- 137,7
PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-31G(d)	- 113,4	- 129,7	- 143,9	- 159,8
G2MP2//MP2/6-31G(d)	- 125,1	- 145,2	- 162,8	- 179,9
PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p)	- 113,4	- 129,7	- 143,9	- 159,4
<i>Expérience</i>	- 122,6	- 148,5	- 159,0	- 177,8

a : basées sur les enthalpies de formation des réactifs et produits tirées de [JPL, 1997]

L'examen du tableau III-8 montre, comme il est bien connu, que la méthode UHF ne peut être utilisée pour obtenir des valeurs fiables des enthalpies de réaction. Ceci est dû au fait que l'énergie de corrélation électronique est mal prise en compte dans les calculs énergétiques. De plus, la liaison qui se rompt et la liaison qui se crée sont de type différent et il n'y pas annulation des erreurs dans le calcul de l'énergie. Si l'on ajoute des termes correctifs à l'énergie SCF pour rendre compte de cette corrélation, dans le cadre de la théorie de perturbation de Møller-Plesset (notée MP) jusqu'au 4<sup>ème</sup> ordre (MP2, MP4), les valeurs sont améliorées. Malheureusement, la correction à l'ordre 4 (appliquée sur des géométries calculées

au niveau UHF), n'améliore pas le résultat significativement et demande un temps de calcul considérable. Les résultats sont nettement meilleurs si on augmente la taille de la base et, en particulier, la méthode G2MP2 [Curtiss *et al.*, 1993] donne des résultats excellents par rapport aux valeurs expérimentales disponibles. En effet, cette méthode permet d'ajouter à l'énergie des termes correctifs calculés à des niveaux plus élevés et pour des bases atomiques beaucoup plus grandes faisant intervenir plusieurs orbitales de polarisation de type d et f (voir annexe C). Les valeurs des énergies ont été corrigées de la contamination de spin (la fonction d'onde UHF peut mélanger des états de spin supérieurs) par une méthode de projection présente dans le programme utilisé (PMPn).

Si l'on remplace un atome de fluor par un atome de chlore dans l'halogénométhane et quel que soit le niveau de théorie, l'enthalpie de réaction calculée est de plus en plus exothermique. L'enthalpie de réaction est définie comme la différence entre les énergies de dissociation des liaisons  $\text{H-CCl}_{3-x}\text{F}_x$  rompue et  $\text{H-F}$  formées. C'est donc la valeur de l'énergie de dissociation de la liaison rompue qui va donner la tendance de réactivité le long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ . Le fait que les valeurs des énergies de dissociation des liaisons  $\text{H-CCl}_{3-x}\text{F}_x$  (tableau III-10) diminuent lorsqu'on substitue un atome de fluor par un atome de chlore explique les évolutions prédites par les calculs et observées expérimentalement.

Nous avons rassemblé dans le tableau III-9 les valeurs des énergies d'activation à 300K calculées aux mêmes niveaux de calcul.

Les calculs d'énergie au niveau MP2 et MP4 effectués sur une géométrie calculée au niveau UHF n'ont ici pas de signification car le maximum de la barrière se trouve à des géométries très différentes comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Ce décalage fait que les énergies MP2 et MP4 correspondent à des points sur les flancs de la surface et comme la réaction est très exothermique et que les barrières sont très faibles, il se trouve que ces points se trouvent plus bas que les réactifs. Ce problème se retrouve, avec une moindre importance, pour les calculs G2MP2, puisque les structures géométriques sont déterminées au niveau de théorie MP2/6-31G(d).

**Tableau III-9 : Energies d'activation calculées à 298 K et expérimentales<sup>a</sup> (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  à différents niveaux de théorie incluant la correction due à  $(\Delta\text{ZPE} + \Delta\text{STE} + \text{RT})$**

Niveau de théorie	$\text{F} + \text{CHF}_3$	$\text{F} + \text{CHClF}_2$	$\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$	$\text{F} + \text{CHCl}_3$
UHF/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	106,3	100,4	97,5	94,6
PMP2/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	- 15,1	- 23,0	- 27,6	- 32,2
PMP4/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	- 5,0	- 13,8	- 18,8	- 23,0
PMP2/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)	30,1	24,7	21,8	18,8
PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-31G(d)	19,7	15,9	12,6	7,9
G2MP2//MP2/6-31G(d)	12,1	5,0	0,0	- 6,7
PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p)	20,9	17,2	14,6	13,0
<i>Expérience<sup>a</sup></i>	12,5	8,8	7,1	4,6

a : Mesures réalisées au Laboratoire dans le cadre de ce travail (Cf. : Chapitre II)

Il semble donc que les réactions avec le fluor soient très sensibles au niveau de calcul utilisé et les valeurs les plus fiables sont donc celles pour lesquelles l'énergie et l'optimisation de la géométrie de l'état de transition doivent être calculées au même niveau de théorie, soit au moins MP2 et avec une base étendue pour mieux décrire les paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions étudiées.

Par conséquent, compte tenu de la taille des systèmes électroniques étudiés et des ressources informatiques mises à notre disposition, nous avons optimisé la géométrie de chaque état de transition au niveau PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p). Concernant l'évolution de réactivité le long de la série, les calculs indiquent que l'énergie d'activation diminue quand on remplace un atome de fluor par un atome de chlore ce qui est confirmé par les faits expérimentaux.

Malheureusement, même à ce niveau, les valeurs des énergies d'activation sont encore trop élevées par rapport aux valeurs expérimentales. Nous avons donc cherché à améliorer ces résultats en utilisant une méthode qui a déjà donné de bons résultats, la méthode ISO-M.

## II-2.2. Application de la méthode ISO-M

La méthode ISO-M [Rayez et al., 1994] est une approche semi-empirique permettant de calculer l'enthalpie de réaction et l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Son principe ainsi qu'un exemple d'application sont reportés dans l'annexe C. Les énergies PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p) ont donc été corrigées en utilisant cette méthode.

La première étape consiste à utiliser une réaction isodesmique pour obtenir des valeurs fiables corrigées des enthalpies de réaction notées  $\Delta H_{\text{R}}^0$  (ISO).

Les valeurs des énergies de dissociation  $D_{298}$  ( $\text{H}-\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ ) et de  $\Delta H_{\text{R}}^0$  (ISO), pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$  calculées à l'aide de cette méthode sont regroupées dans le tableau III-10.

**Tableau III-10 : Energies de dissociation<sup>a,b</sup>  $D_{298}$  (C-H) et enthalpies de réactions<sup>c</sup>  $\Delta H_{\text{R}}^0$  calculées à 298 K (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) par la méthode ISO-M**

Réaction	$D_{298}$ ( $\text{H}-\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$ )	$\Delta H_{\text{R}}^0$ (ISO)
$\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3$	446,9 (446,4)	- 123,3 (- 122,6)
$\text{F} + \text{CHClF}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{CClF}_2$	430,5 (425,1)	- 139,6 (- 148,5)
$\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_2\text{F}$	416,7 (410,9 <sup>b</sup> )	- 153,8 (- 159,0)
$\text{F} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_3$	400,8 (400,8)	- 169,4 (- 177,8)

a : les valeurs expérimentales des énergies de dissociation, indiquées entre parenthèses, sont tirées de [CRC, Handbook of Chemistry and Physics (d)]

b : la valeur expérimentale de l'énergie de dissociation est égale à la valeur absolue de l'enthalpie de la réaction  $\text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{H} + \text{CCl}_2\text{F}$ , les enthalpies de formation étant tirées de [JPL, 1997]

c : les valeurs expérimentales des enthalpies de réaction, indiquées entre parenthèses, sont basées sur les enthalpies de formation tirées de [JPL, 1997]

Les valeurs des enthalpies de réaction calculées ainsi sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales. A partir des valeurs des enthalpies de réaction  $\Delta H_{\text{R}}^0$  (PMP2) et des énergies d'activation  $E_a$  (PMP2), nous avons calculé la barrière intrinsèque  $E_{\text{int}}$  définie par [Marcus, 1968] pour chaque réaction. La valeur moyenne de la barrière intrinsèque  $\langle E_{\text{int}} \rangle$

pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  est de  $67,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  avec un écart-type relativement faible de  $4,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En effet, la barrière intrinsèque  $E_{\text{int}}$  dépend de la nature de la liaison qui se crée et de celle qui se forme au cours de la réaction en dehors de tout environnement. Par conséquent sa valeur doit être la même pour une série de réactions du même type ce qui est confirmé par les calculs. Pour chaque réaction, nous avons ensuite calculé l'énergie d'activation, notée  $E_a$  (ISO-M), à partir de leur enthalpie de réaction  $\Delta H_{\text{R}}^0$  (ISO) et de la valeur moyenne de la barrière intrinsèque  $\langle E_{\text{int}} \rangle$ . Les valeurs estimées par cette méthode de  $E_{\text{int}}$  et  $E_a$  (ISO-M) sont reportées dans le tableau III-11.

**Tableau III-11 : Calculs des énergies d'activation à 298 K (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) par la méthode ISO-M pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$  au niveau de théorie PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p)**

	$\Delta H_{\text{R}}^0$ (PMP2)	$E_a$ (PMP2)	$E_{\text{int}}$	$\Delta H_{\text{R}}^0$ (ISO)	$E_a$ (ISO-M)	$E_a$ (exp)
$\text{F} + \text{CHF}_3$	- 113,4	20,9	65,3	- 123,3	19,7	12,5
$\text{F} + \text{CHClF}_2$	- 129,7	17,2	66,1	- 139,6	15,5	8,8
$\text{F} + \text{CHCl}_2\text{F}$	- 143,9	14,6	67,8	- 153,8	12,3	7,1
$\text{F} + \text{CHCl}_3$	- 159,4	13,0	69,9	- 169,4	9,2	4,6
$\langle E_{\text{int}} \rangle$			$67,3 \pm 4,0$			

A ce niveau de théorie, le rapport entre les valeurs estimées de  $E_a$  (ISO-M) et les valeurs expérimentales  $E_a$  déterminées dans le cadre de ce travail est quasiment constant (de l'ordre de 1,7) le long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ .

La méthode ISO-M, qui avait déjà donné de bons résultats dans le cas des réactions d'abstraction de l'hydrogène des halogénoalcanes en C1 et C2 [Talhaoui et al. (a) et (b), 1996] par un atome de chlore rend bien compte ici aussi des énergies d'activation avec des corrections faites sur des énergies calculées par la méthode de chimie quantique ab initio au niveau PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p).

### II-2.3. Corrélation énergie d'activation-enthalpie de réaction et tendances de réactivité

Quel que soit le niveau de théorie utilisé, les tendances de réactivité sont respectées si l'on considère l'évolution des valeurs des enthalpies de réaction et des énergies d'activation le

long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ . La corrélation empirique linéaire proposée par Evans-Polanyi entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de réaction est-elle vérifiée ?

Sur la figure III-4, nous avons représenté l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'enthalpie de réaction dans trois cas :

- pour les valeurs calculées au niveau de théorie PMP2/6-311G(d, p)/MP2/6-311G(d, p) (courbes a et b),
- pour les valeurs calculées par la méthode ISO-M (courbes c et d),
- et pour les valeurs expérimentales des énergies d'activation déterminées dans le cadre de ce travail et des enthalpies de réaction [JPL, 1997] (courbes e et f).

Pour chaque cas, nous avons effectué deux traitements mathématiques (régression linéaire et régression polynomiale). Les équations obtenues par ces traitements ainsi que les coefficients de corrélation  $r^2$  sont reportées sur les courbes (a à f). L'examen des courbes (a à d) nous permet de constater que le traitement mathématique par régression polynomiale donne un meilleur coefficient de corrélation que le traitement par régression linéaire. Si l'on examine les courbes (b et d), on peut remarquer que le terme quadratique est relativement faible quelle que soit la méthode de calcul utilisée. L'analyse des courbes (e et f) est plus difficile à interpréter compte tenu des incertitudes expérimentales.

Le fait qu'il existe une corrélation faiblement quadratique entre les énergies d'activation et les enthalpies de réaction toutes deux calculées au niveau MP2/6-311G(d, p), comme le montre la courbe b, justifie l'emploi de la formule de Marcus (Cf. : Annexe C), qui utilise ce type de corrélation pour corriger les énergies d'activation calculées à ce niveau. Il est donc normal que la courbe d, où toutes les valeurs sont calculées par la méthode ISO-M, présente ce même comportement.

Le rôle des atomes de fluor et de chlore dans les composés organiques a été largement étudié sur le plan énergétique. On sait que ces deux éléments (F et Cl) sont de puissants accepteurs  $\sigma$  (effet inductif) et de faibles donneurs  $\pi$  (effet conjugué). Comme élément appartenant à la première période de la classification, le fluor est à la fois meilleur accepteur  $\sigma$  et meilleur donneur  $\pi$  que le chlore qui appartient, lui, à la seconde période.

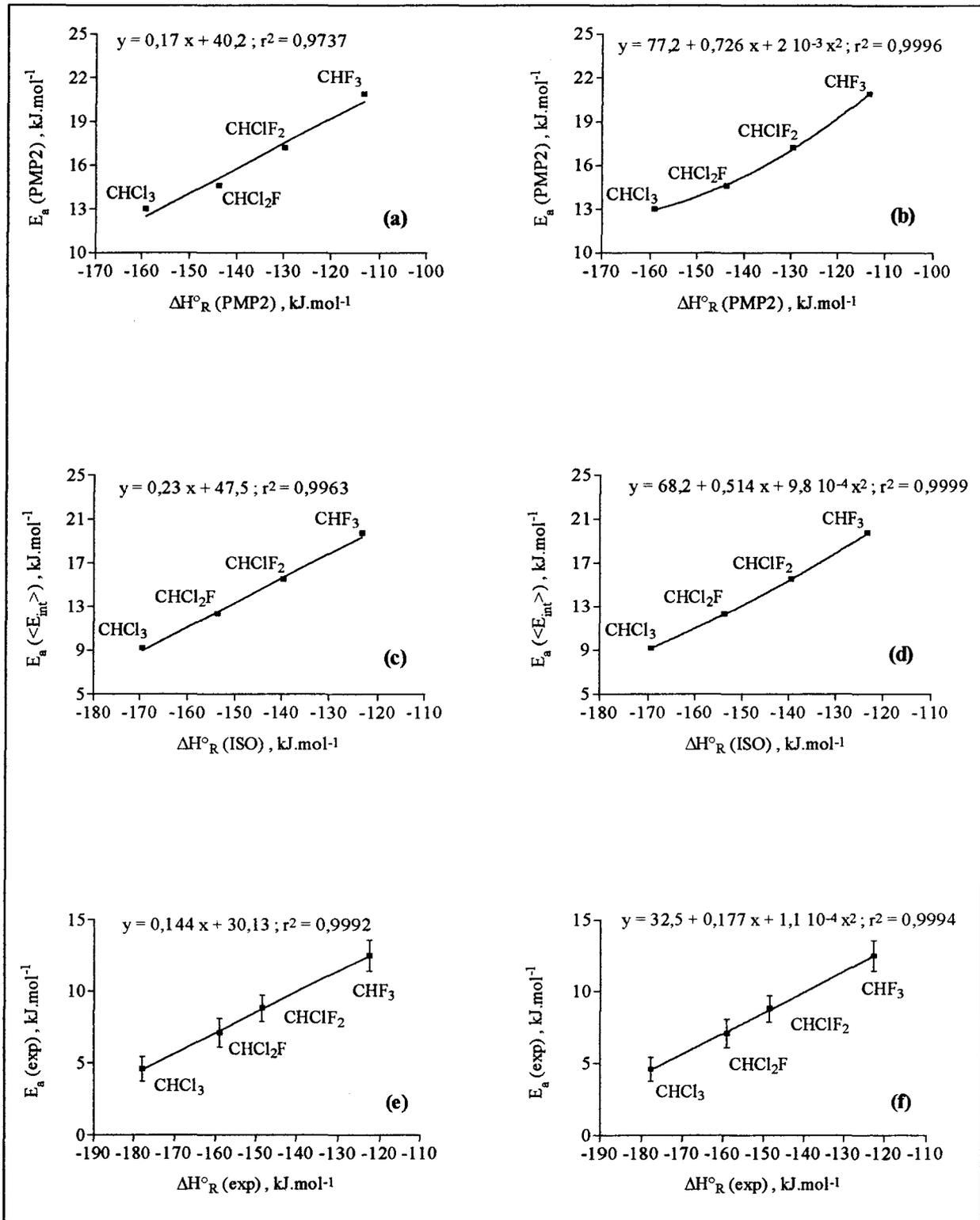


Figure III-4 : Corrélations linéaire ou quadratique entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de réaction le long de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  pour différents niveaux de théorie et pour les valeurs expérimentales

De plus, des interactions géminales entre deux ou trois atomes de fluor stabilisent fortement la structure de l'halogénométhane 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 halogénométhane de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  expliquent qualitativement le fait que l'énergie de dissociation de la liaison  $\text{H}-\text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$  se trouve diminuée quand le fluor est remplacé par le chlore (tableau III-10). Cette tendance se traduit évidemment sur l'enthalpie de réaction.

L'examen de l'évolution de l'enthalpie de réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor à partir d'un halogénométhane de type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  montre que la substitution progressive d'un atome de fluor par un atome de chlore se traduit par une augmentation de l'exothermicité. De plus, l'examen de l'évolution de l'énergie d'activation montre que cette même substitution fait diminuer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction. Ces évolutions de réactivité, prédites par les calculs, sont confirmées par les faits expérimentaux.

#### ***II-2.4. Calculs des constantes de vitesse et effet tunnel***

La connaissance des paramètres géométriques et spectroscopiques caractérisant les réactifs et l'état de transition de chaque réaction étudiée permet de calculer les entropies d'activation correspondantes  $\Delta^*S$  et d'en déduire le facteur préexponentiel  $A$  d'après la théorie classique de l'état de transition (Cf. : Annexe D).

Le tableau III-12 rassemble les valeurs des entropies molaires des réactifs et des états de transition, des entropies d'activation et des facteurs préexponentiels  $A$  calculés à 298 K. Dans le calcul de l'entropie de l'atome de fluor, nous avons corrigé la contribution électronique à l'entropie  $S_{el}$  en tenant compte de l'écart énergétique de  $404 \text{ cm}^{-1}$  [JANAF, 1985] entre les niveaux  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$ .

Le tableau III-12 montre un remarquable accord entre les valeurs des entropies calculées et expérimentales pour les espèces stables.

**Tableau III-12 : Entropies des réactifs <sup>a</sup> (S), des états de transition (S<sup>\*</sup>), entropies d'activation ( $\Delta^*S$ ) calculées à 298 K (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et facteurs préexponentiels<sup>b</sup> A calculés à 298 K (en  $\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) au niveau PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p)**

	S	S <sup>*</sup>	$\Delta^*S$	$A \times 10^{12}$
F	157,6 (158,6)			
$\text{CHF}_3$	259,2 (259,4)	325,6	- 91,2	32,0 (22,0)
$\text{CHClF}_2$	280,2 (281,2)	334,7	- 103,1	7,7 (25,0)
$\text{CHCl}_2\text{F}$	291,6 (293,3)	344,9	- 104,3	6,7 (26,0)
$\text{CHCl}_3$	293,5 (295,8)	343,1	- 108,0	4,2 (16,0)

a : les valeurs expérimentales, indiquées entre parenthèses, sont tirées de [JPL, 1997]

b : les valeurs expérimentales, indiquées entre parenthèses, ont été déterminées dans le cadre de ce travail

Dans le cas de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$ , le facteur préexponentiel calculé est du même ordre de grandeur que celui déterminé expérimentalement ( $10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Dans les autres cas, le facteur préexponentiel calculé est plus petit d'un facteur 3 à 4 environ que la valeur expérimentale.

En prenant la valeur de l'énergie d'activation calculée par la méthode ISO-M et les facteurs préexponentiels, les valeurs des constantes de vitesse calculées à 298 K pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  sont reportées dans le tableau III-14. Les constantes de vitesse ont été ensuite corrigées de l'effet tunnel (Cf. : Annexe D) à l'aide d'une approche unidimensionnelle et en utilisant un potentiel d'Eckart asymétrique [Johnston et al., 1966].

Le paramètre  $\Gamma^*$ , défini comme le rapport  $k_{\text{quantique}}/k_{\text{classique}}$ , peut être estimé numériquement à partir de la barrière d'entrée  $V_1$ , de la barrière de sortie  $V_2$  et de la fréquence imaginaire  $\nu^*$  de l'état de transition.

Les valeurs obtenues pour ces trois paramètres ainsi que les valeurs estimées de  $\Gamma^*$  sont reportées dans le tableau III-13. Les valeurs calculées des constantes de vitesse, prenant en compte l'effet tunnel, sont égales à  $\Gamma^* \times k$  (tableau III-14).

**Tableau III-13 : Fréquences imaginaires  $\nu^*$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ),  $V_1$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $V_2$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $\Gamma^*$** 

	$\nu^*$	$V_1$	$V_2$	$\Gamma^*$
<b>F + CHF<sub>3</sub></b>	1511	32,5	138,2	12,0
<b>F + CHClF<sub>2</sub></b>	1240	27,6	149,7	4,9
<b>F + CHCl<sub>2</sub>F</b>	1082	24,4	161,3	3,2
<b>F + CHCl<sub>3</sub></b>	964	22,3	175,4	2,5

Un accord satisfaisant est observé entre les valeurs expérimentales des constantes de vitesse à température ambiante et celles calculées à ce niveau de théorie en incluant l'effet tunnel. Cet accord est très bon pour la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3$  ( $k_{\text{exp}}/(\Gamma^* \times k) \approx 1$ ), il est un peu moins bon pour les autres systèmes, bien que l'évolution le long de la série soit respectée. Il est évident que, pour un système de cette taille, on ne peut pas s'attendre à de meilleures prédictions quantitatives pour une série de réactions où les différences entre les constantes de vitesse sont assez faibles. Les résultats que nous présentons ici sont cohérents et du bon ordre de grandeur et montrent, comme nous l'avons déjà vu pour les réactions d'abstraction par l'atome de chlore dans des études antérieures, que des calculs ab initio de taille raisonnable alliés à la correction ISO-M donnent des résultats fiables.

**Tableau III-14 : Constantes de vitesse  $k$  (en  $\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) calculées à 298 K en utilisant les énergies d'activation  $E_a$  (ISO-M) et constantes de vitesse ( $\Gamma^* \times k$ ) prenant en compte les corrections dues à l'effet tunnel comparées aux valeurs expérimentales déterminées à la même température**

	$k$	$\Gamma^* \times k$	$k_{\text{exp}}$	$k_{\text{exp}}/(\Gamma^* \times k)$
<b>F + CHF<sub>3</sub></b>	$1,1 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-13}$	1,2
<b>F + CHClF<sub>2</sub></b>	$1,5 \times 10^{-14}$	$7,4 \times 10^{-14}$	$7,2 \times 10^{-13}$	9,9
<b>F + CHCl<sub>2</sub>F</b>	$4,7 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-12}$	9,3
<b>F + CHCl<sub>3</sub></b>	$1,0 \times 10^{-13}$	$2,6 \times 10^{-13}$	$2,6 \times 10^{-12}$	10,0

### III- Analyse du mécanisme de la réaction d'abstraction de H pour la réaction $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$

De la même façon que précédemment, nous avons effectué l'étude théorique du mécanisme de la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène par les atomes de fluor à partir de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ . Le niveau de théorie MP2/6-31G(d, p) correspond au niveau le plus élevé avec lequel les géométries ont été optimisées compte tenu de la taille des systèmes électroniques étudiés et des ressources informatiques mises à notre disposition.

#### III-1. Propriétés structurales

Pour les réactifs et les produits, les paramètres structuraux calculés sont reportés dans l'Annexe B. L'état de transition a été localisé et ses caractéristiques (géométrie et fréquences vibrationnelles) sont rassemblées dans le tableau III-15. La structure de l'état de transition optimisée au niveau de théorie MP2/6-31G(d, p) est représentée sur la figure III-5.

Comme dans l'étude théorique de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ , la comparaison des paramètres structuraux révèle un changement important de la géométrie de l'état de transition dû à l'introduction de la théorie MP2 :

- diminution de la longueur de la liaison C-H en cours de rupture,
- augmentation de la longueur de la liaison H-F en cours de formation.

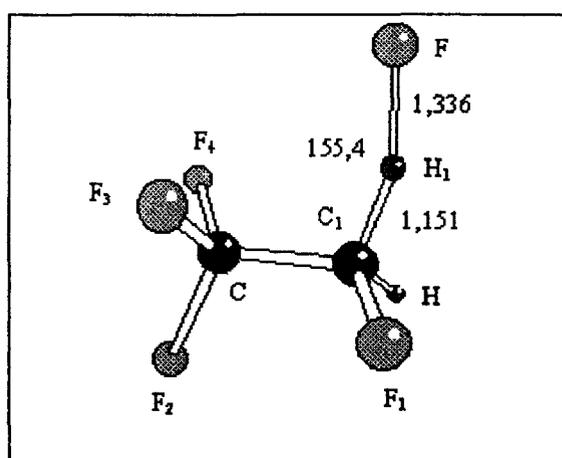


Figure III-5 : Structure de l'état de transition de la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  optimisée au niveau de théorie MP2/6-31G(d,p). Les valeurs des liaisons C-H et H-F sont exprimées en Angströms et l'angle de liaison  $\text{F}_R\text{HC}$  en degrés

**Tableau III-15 : Géométrie<sup>a</sup> optimisée et fréquences vibrationnelles<sup>b</sup> de l'état de transition pour la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  aux niveaux de théorie UHF/6-31G(d, p) et MP2/6-31G(d, p)**

	UHF/6-31G(d, p)	MP2/6-31G(d, p)
$r(\text{C}_1\text{H}_1)$	1,245	1,151
$r(\text{H}_1\text{F}_R)$	1,169	1,336
$r(\text{CF}_2)$	1,318	1,346
$r(\text{CF}_3)$	1,315	1,347
$r(\text{CF}_4)$	1,315	1,343
$r(\text{CC}_1)$	1,509	1,510
$r(\text{C}_1\text{F}_1)$	1,330	1,365
$r(\text{C}_1\text{H})$	1,081	1,088
$\theta(\text{F}_R\text{H}_1\text{C}_1)$	179,0	155,4
$\theta(\text{F}_2\text{CC}_1)$	109,3	109,5
$\theta(\text{F}_3\text{CC}_1)$	111,0	110,5
$\theta(\text{F}_4\text{CC}_1)$	111,0	111,2
$\theta(\text{F}_1\text{C}_1\text{C})$	110,8	109,9
$\theta(\text{HC}_1\text{C})$	110,0	111,6
$\theta(\text{H}_1\text{C}_1\text{C})$	110,0	107,1
$\phi(\text{F}_1\text{C}_1\text{CF}_3)$	179,5	179,3
$\phi(\text{F}_1\text{C}_1\text{CF}_4)$	- 60,7	- 60,8
$\phi(\text{F}_1\text{C}_1\text{CF}_5)$	59,8	59,4
$\phi(\text{HF}_1\text{C}_1\text{C})$	122,2	124,4
$\phi(\text{H}_1\text{F}_1\text{C}_1\text{C})$	- 122,2	- 118,3
$\phi(\text{F}_R\text{H}_1\text{C}_1\text{C})$	0,0	- 30,1
$L = \frac{\delta r(\text{C}-\text{H})}{\delta r(\text{H}-\text{F})}$	0,615	0,152
Fréquences vibrationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )	i2982, 48, 52, 131, 208, 305, 397, 465, 515, 533, 663, 836, 901, 1007, 1155, 1190, 1246, 1276, 1300, 1406, 2933	i1480, 21, 73, 110, 217, 316, 406, 521, 544, 667, 715, 867, 979, 1184, 1257, 1267, 1345, 1413, 1447, 1641, 3219

a : les longueurs de liaison  $r$  sont exprimées en Angströms, les angles de liaison  $\theta$  et les angles dièdres  $\phi$  en degrés ;  $\text{F}_R$  désigne l'atome de fluor réagissant avec l'halogénoéthane

b : les fréquences vibrationnelles calculées au niveau de théorie UHF/6-31G(d,p) ont été multipliées par le facteur 0,89 proposé par [Hehre et al., 1986]

De plus, comme nous l'avons déjà observé pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ , la nature de la liaison la plus allongée dans l'état de transition quand on passe du niveau de théorie UHF à MP2 change : C-H en UHF et H-F en MP2. Avec la théorie MP2, la géométrie de l'état de transition est plus proche de celle des réactifs ce qui est attendu dans le cas d'une réaction exothermique [Hammond, 1955]. Ceci est confirmé par la diminution du paramètre  $L$ , défini par l'équation (III-1), quand le niveau de théorie augmente (tableau III-15).

Les valeurs des fréquences vibrationnelles de l'état de transition, classées dans l'ordre croissant de leur nombre d'onde, sont reportées dans le tableau III-15. La valeur imaginaire de la fréquence de l'état de transition implique un mouvement faisant intervenir la déformation antisymétrique des liaisons C...H...F mises en jeu dans la réaction. Cette valeur imaginaire est reliée à la largeur de la barrière le long de la coordonnée réactionnelle et par conséquent dépend du niveau de théorie. Plus le niveau de théorie est élevé, plus le module de la fréquence imaginaire est petit.

### **III-2. Paramètres thermodynamiques et cinétiques**

Pour la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3\text{CHF}$ , les calculs des enthalpies de réaction  $\Delta H_{\text{R}}^0$  et des énergies d'activation  $E_{\text{a}}$  ont été effectués en calculant les énergies soit au même niveau de théorie que l'optimisation de géométrie soit à un niveau de théorie plus élevé (tableau III-16). Il y a une importante variation dans les enthalpies de réaction calculées avec des valeurs allant de  $-37,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au niveau de théorie UHF/6-31G(d, p)/UHF/6-31G(d, p) à  $-140,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au niveau de théorie PMP2/6-311G(2d, 2p)/MP2/6-31G(d, p). Comme dans l'étude de la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$ , ces résultats suggèrent que le niveau de théorie UHF n'est pas adapté aux calculs des enthalpies de réaction pour l'étude de réactions de type radical-molécule.

Une amélioration des valeurs des enthalpies de réaction calculées est obtenue par :

- le calcul de l'énergie au niveau de théorie PMP2/6-31G(d, p),
- l'optimisation des structures au niveau de théorie MP2/6-31G(d, p),
- et l'augmentation de la taille de la base.

Avec une géométrie optimisée au niveau MP2/6-31G(d, p) et quel que soit le niveau de théorie utilisé pour le calcul de l'énergie, les valeurs de l'énergie d'activation  $E_{\text{a}}$  calculées sont en accord raisonnable avec la valeur expérimentale déterminée dans le cadre de ce travail.

Comme précédemment, nous avons amélioré ces valeurs avec l'utilisation de la méthode ISO-M [Rayez et al., 1994].

**Tableau III-16 : Enthalpie de réaction<sup>a</sup> et énergie d'activation<sup>b</sup> calculées à 298 K à différents niveaux. Comparaison avec les valeurs expérimentales**

Niveau de théorie	$\Delta H_R^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
UHF/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	- 37,1	97,7
PMP2/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	- 114,6	- 20,0
PMP2/6-31G(d, p)//MP2/6-31G(d, p)	- 117,4	16,8
PMP4/6-31G(d, p)//MP2/6-31G(d, p)	- 100,4	16,5
PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-31G(d, p)	- 143,0	18,1
PMP2/6-311G(2d, 2p)//MP2/6-31G(d, p)	- 140,1	12,6
<i>Expérience</i>	- 138,7	9,1

a : incluant la correction due à ( $\Delta ZPE + \Delta STE$ )

b : incluant la correction due à ( $\Delta ZPE + \Delta STE + RT$ )

Pour ce faire, la géométrie et les énergies ont été déterminées au même niveau de théorie : PMP2/6-31G(d, p)//MP2/6-31G(d, p). L'enthalpie de réaction et l'énergie d'activation de la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  ont été corrigées comme décrit dans l'annexe C. Les valeurs de l'énergie de dissociation  $D_{298}$  (H-CHFCF<sub>3</sub>), de l'enthalpie de réaction  $\Delta H_R^0$  (ISO), de la barrière intrinsèque  $E_{\text{int}}$  et de l'énergie d'activation  $E_a$  (ISO-M) calculées à l'aide de cette méthode sont regroupées dans le tableau III-17.

**Tableau III-17 : Energie de dissociation, enthalpie de réaction, barrière intrinsèque et énergie d'activation calculées à 298 K (en kJ.mol<sup>-1</sup>) par la méthode ISO-M. Comparaison avec les valeurs expérimentales**

	$D_{298}$ (H-CHFCF <sub>3</sub> )	$\Delta H_R^0$	$E_{\text{int}}$	$E_a$ (ISO-M)
Méthode ISO-M	432,0	- 138,3	61,4	11,8
<i>Expérience</i>	433,0 <sup>a</sup>	- 138,5 <sup>b</sup>		9,1 <sup>c</sup>

a : d'après [Martin et al., 1983]

b : basée sur les enthalpies de formation tirées de [JPL, 1997]

c : déterminée dans le cadre de ce travail

Les valeurs obtenues sont proches des valeurs expérimentales déterminées dans le cadre de ce travail.

La connaissance des paramètres géométriques et spectroscopiques caractérisant l'état de transition de chaque réaction étudiée nous permet de calculer l'entropie d'activation correspondante  $\Delta^*S$  et d'en déduire le facteur préexponentiel  $A$  d'après la théorie de l'état de transition (Cf. : Annexe D). Le tableau III-18 rassemble les valeurs des entropies molaires des réactifs et des états de transition, des entropies d'activation et des facteurs préexponentiels  $A$  calculés à 298 K.

**Tableau III-18 : Entropies des réactifs <sup>a</sup> (S), de l'état de transition (S<sup>\*</sup>), entropie d'activation ( $\Delta^*S$ ) calculées à 298 K (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et facteur préexponentiel<sup>b</sup>  $A$  calculés à 298 K (en  $\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) au niveau de théorie PMP2/6-31G(d, p)/MP2/6-31G(d, p)**

	S	S <sup>*</sup>	$\Delta S^*$	$A \times 10^{11}$
F	157,6 (158,6)			
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	315,4 (317,1)	376,4	- 96,6	3,4 (6,5)

a : les valeurs expérimentales, indiquées entre parenthèses, sont tirées de [JPL, 1997]

b : la valeur expérimentale, indiquées entre parenthèses, a été déterminée dans le cadre de ce travail

Les calculs ab initio ne tiennent pas compte de la dégénérescence du chemin réactionnel. Or, pour la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , il y a deux atomes d'hydrogène indistinguables qui peuvent être attaqués par l'atome de fluor, le facteur préexponentiel calculé doit être donc multiplié par deux.

Le facteur préexponentiel calculé est du même ordre de grandeur que celui déterminé expérimentalement ( $10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

A température ambiante, la valeur de la constante de vitesse de la réaction  $\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  calculée en utilisant les valeurs de  $A$  et de  $E_a$  (ISO-M) et celle obtenue en incluant la correction due à l'effet tunnel sont reportées dans le tableau III-19. Un très bon accord est observé entre la valeur expérimentale de la constante de vitesse à température ambiante et celle calculée à ce niveau de théorie en incluant l'effet tunnel.

**Tableau III-19 : Constantes de vitesse  $k$  (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) calculées à 298 K en utilisant les énergies d'activation  $E_a$  (ISO-M) et constantes de vitesse ( $\Gamma^* \times k$ ) prenant en compte les corrections dues à l'effet tunnel comparées aux valeurs expérimentales déterminées à la même température**

	$k$	$\Gamma^*$	$\Gamma^* \times k$	$k_{\text{exp}}/(\Gamma^* \times k)$	$k_{\text{exp}}$
$\text{F} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	$3,0 \times 10^{-13}$	7,6	$2,3 \times 10^{-12}$	0,7	$1,6 \times 10^{-12}$

## CONCLUSION

Pour compléter et interpréter nos résultats expérimentaux sur les réactions des atomes de fluor avec des halogénoalcalnes en C1 et C2, une étude théorique ab initio a été réalisée.

Cette étude a porté tout d'abord sur l'analyse des mécanismes des différents chemins réactionnels envisagés expérimentalement pour la série de réactions  $\text{F} + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow \text{produits}$ . Après avoir montré grâce à la chimie quantique que c'est la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène qui est prépondérante, nous avons examiné et discuté de l'influence de la substitution du chlore par le fluor le long de la série de réactions sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques. Un bon accord est observé entre les valeurs des constantes de vitesse à température ambiante et celles calculées par ab initio au niveau de théorie PMP2/6-311G(d, p)/MP2/6-311G(d, p) en incluant l'effet tunnel.

**CHAPITRE IV**

**ETUDES EXPERIMENTALE ET THEORIQUE  
DE LA REACTION BIRADICALAIRE  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$**

## INTRODUCTION

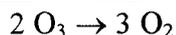
Durant ces dernières années, de nombreuses études cinétiques ont été entreprises sur la réactivité des radicaux peroxy d'intérêt atmosphérique afin de préciser notamment leur rôle dans les processus de photo-oxydation troposphériques des polluants hydrocarbonés. Parmi ces radicaux peroxy, le radical trifluorométhylperoxy  $\text{CF}_3\text{O}_2$  a fait récemment l'objet d'une attention particulière. Il constitue en effet potentiellement l'une des espèces intermédiaires labiles résultant de la dégradation atmosphérique des différents substitués de fréons comportant un groupement  $-\text{CF}_3$  dans leur structure initiale. On peut citer par exemple les HCFC ( $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$  et  $\text{CF}_3\text{CHClF}$ ) et les HFC ( $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  et  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ). La formation des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  a lieu selon la séquence réactionnelle suivante :



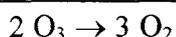
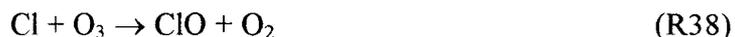
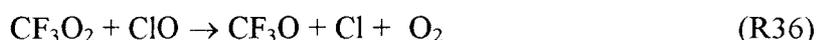
et



Les radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  ont été soupçonnés de générer des cycles catalytiques de destruction de l'ozone stratosphérique. Par exemple,



ou bien,



Ces hypothèses ont stimulé des études sur la réactivité des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  et  $\text{CF}_3\text{O}$  auxquelles notre Laboratoire a participé [Bourbon *et al.*, 1996]. Dans le cadre de ces études, un projet de recherche a également été développé concernant la réactivité des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  avec les radicaux ClO.

Les études expérimentale et théorique de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$  présentées dans ce chapitre constitue la partie préliminaire de ce projet, cette réaction intervenant dans le système réactionnel  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{ClO}$ . Par ailleurs, à l'exception d'une étude toute récente non encore publiée [Canosa-Mas *et al.*, 1997], la constante de vitesse de cette réaction n'a, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune détermination expérimentale.

## I- Conditions opératoires

Les études cinétiques ont été réalisées à température ambiante dans la gamme de pression 0,7 à 3 Torr. Les conditions utilisées sont celles du pseudo-premier ordre obtenues en opérant avec un excès d'atomes de chlore par rapport aux radicaux trifluorométhylperoxy  $\text{CF}_3\text{O}_2$ . Le schéma du dispositif expérimental employé pour cette étude est représenté sur la figure IV-1. Afin de limiter les réactions de recombinaison hétérogène des différents radicaux, le réacteur ainsi que les deux injecteurs mobiles ont été revêtus de cire halogénée.

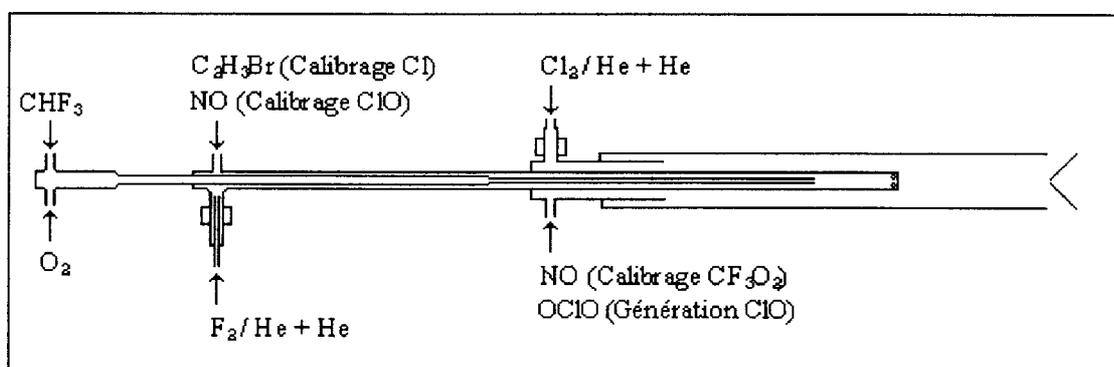


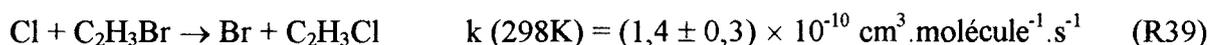
Figure IV-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la réaction des atomes de chlore Cl avec les radicaux trifluorométhylperoxy  $\text{CF}_3\text{O}_2$

### I-1. Production et dosage des atomes de chlore

Les atomes de chlore sont créés par dissociation de la molécule précurseur  $\text{Cl}_2$  fortement diluée dans un gaz inerte (hélium) et circulant à travers une décharge micro-ondes à 2450 MHz ( $P = 35 \text{ W}$ ).

Afin de limiter leur recombinaison sur les parois, il est nécessaire de revêtir le tube de décharge avec l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Le taux de dissociation du chlore moléculaire, évalué à partir de l'intensité de l'ion  $^{35}\text{Cl}_2^+$  ( $M/q = 70$ ) avec et sans décharge micro-ondes, varie entre 20 et 50 %.

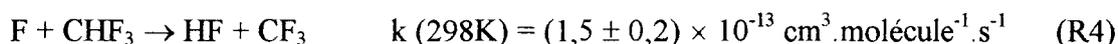
Le dosage des atomes de chlore est effectué par titrage chimique in situ à l'aide de la réaction suivante [Park et al., 1983] :



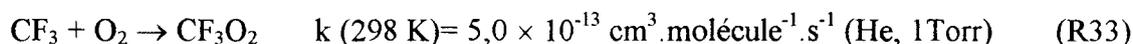
En pratique, la concentration des atomes de chlore est estimée en ajoutant un excès de bromure de vinyle et en mesurant la variation de l'intensité de l'ion moléculaire  $\text{C}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^+$  ( $M/q = 62$ ) caractérisant le chlorure de vinyle. Le signal détecté est ensuite quantifié par étalonnage du spectromètre de masse à  $M/q = 62$  par des ajouts de concentration connue en chlorure de vinyle.

## **I-2. Production et dosage des radicaux $\text{CF}_3\text{O}_2$**

Les radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  sont produits dans le double injecteur central (figure IV-1) par la séquence réactionnelle suivante :



[Ce travail]



[Ryan et al., 1982]

Les atomes de fluor sont générés par dissociation de la molécule précurseur  $\text{F}_2$  fortement diluée dans un gaz inerte (hélium) et circulant à travers une décharge micro-ondes à 2450 MHz ( $P = 40 \text{ W}$ ) (Cf. : Chapitre II). Le trifluorométhane  $\text{CHF}_3$  et l'oxygène sont introduits ensemble par l'injecteur central et sont mélangés dans les derniers quinze centimètres du double injecteur.

Afin d'optimiser les conditions de production des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$ , nous avons utilisé un excès suffisant de  $\text{CHF}_3$  par rapport aux atomes de fluor pour s'assurer de leur complète disparition. De plus, des concentrations élevées de  $\text{O}_2$  se sont avérées nécessaires pour rendre la réaction suffisamment rapide car la constante de vitesse de la réaction termoléculaire  $\text{CF}_3 + \text{O}_2 + \text{He}$  est relativement faible aux basses pressions utilisées.

Les concentrations des espèces utilisées pour générer  $\text{CF}_3\text{O}_2$  dans le réacteur sont les suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{F}] &= (3,8 - 6,7) \times 10^{12} \text{ atomes.cm}^{-3} \\ [\text{CHF}_3] &= (0,9 - 1,3) \times 10^{15} \text{ molécules.cm}^{-3} \\ [\text{O}_2] &= (0,9 - 11,2) \times 10^{15} \text{ molécules.cm}^{-3} \end{aligned}$$

La concentration des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  est évaluée in situ par la réaction de titrage suivante :

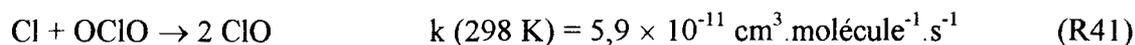


Le signal attribué au dioxyde d'azote ( $M/q = 46$ ) est calibré en introduisant dans le spectromètre des quantités connues de  $\text{NO}_2$ . Une stoechiométrie égale à 1 est supposée pour la réaction de conversion de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$ .

Bien que la concentration de  $\text{CF}_3\text{O}_2$  n'ait pas à être connue précisément dans les études cinétiques, sa détermination permet de connaître le rapport de dégénérescence d'ordre entre les réactifs en présence. Afin de diminuer la recombinaison aux parois des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$ , les parois externes de l'injecteur central ainsi que les parois internes de l'injecteur extérieur sont revêtues de cire halogénée.

### **I-3. Production et dosage des radicaux ClO**

Afin de quantifier la formation de  $\text{ClO}$  dans la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$ , les radicaux  $\text{ClO}$  ont été créés dans l'injecteur statique (figure IV-1) par réaction du dioxyde de chlore  $\text{OClO}$  avec un excès d'atomes de chlore :



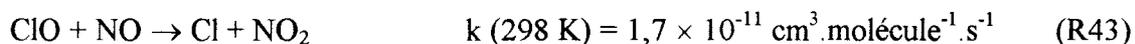
[Bemand et al., 1973]

OCIO est généré à l'extérieur du réacteur en faisant circuler un mélange 2%  $\text{Cl}_2 / \text{He}$  à travers une colonne remplie de chlorite de sodium ( $\text{NaOCIO}$ ) et de billes de verre [Derby et al., 1953] :



La production du dioxyde de chlore est suivie en direct par spectroscopie d'absorption dans l'ultra-violet ( $\lambda = 292 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 1,14 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  [Simon et al., 1989]). La rapide conversion de OCIO en ClO est obtenue en travaillant avec un excès en atomes de chlore.

La concentration des radicaux ClO est évaluée à partir du signal de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  ( $M/q = 46$ ) obtenu en ajoutant un excès de monoxyde d'azote :



[JPL, 1997]

Un large excès de NO est nécessaire pour assurer une conversion complète de ClO en Cl et la formation conjointe de  $\text{NO}_2$  : ceci est mis en évidence par un signal de  $\text{NO}_2$  constant quand la concentration de NO augmente. La formation d'un atome de chlore par la réaction de calibration implique que celui-ci soit effectué dans des conditions de totale conversion de OCIO lors de la production de ClO. Les atomes de chlore sont ajoutés jusqu'à la disparition totale du signal du précurseur OCIO ( $M/q = 67$ ,  $\text{O}^{35}\text{ClO}^+$ ). Un excès d'environ 10 % de chlore atomique est suffisant pour supprimer totalement la présence de OCIO avant l'ajout de NO par le double injecteur.

## II- Résultats

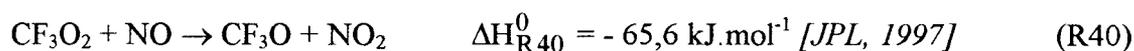
Avant d'entreprendre l'étude cinétique de la réaction de recombinaison biradicalaire  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$ , il nous a paru judicieux de valider notre installation avec double injecteur et nos conditions de génération des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  en mesurant à température ambiante la constante

de vitesse de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}$  dont la valeur a fait l'objet dans la littérature de nombreuses déterminations à l'aide de différentes méthodes expérimentales.

## **II-1. Etude de la réaction $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$ à 298 K**

### *II-1.1. Conditions paramétriques*

L'étude cinétique de la réaction



a été entreprise à température ambiante dans des conditions de pseudo-premier ordre avec un excès de monoxyde d'azote par rapport aux radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$ . Les conditions paramétriques sont regroupées dans le tableau IV-1. L'avancement de la réaction a été suivi en fonction du temps en mesurant l'intensité de l'ion fragmentaire  $\text{CF}_2\text{O}_2^+$  au rapport M/q égal à 82.

**Tableau IV-1 : Conditions paramétriques d'étude de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$**

$[\text{CF}_3\text{O}_2]_0, 10^{12} \text{ radicaux.cm}^{-3}$	3,2
$[\text{NO}]_0, 10^{13} \text{ radicaux.cm}^{-3}$	1,4 - 5,3
Température (K)	298
Pression (Torr)	1,07 - 1,09
Vitesse moyenne d'écoulement ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	2426-2439

### *II-1.2. Détermination de la constante de vitesse*

La figure IV-2 donne quelques exemples d'évolution temporelle de l'intensité de l'ion fragmentaire  $\text{CF}_2\text{O}_2^+$  pour différentes valeurs de concentration initiale en monoxyde d'azote. Les pentes des droites obtenues par régression linéaire des moindres carrés sont égales à  $-k_{\text{obs}}$ .

La pente de la droite obtenue en portant  $k_{\text{obs}}$  en fonction de  $[\text{NO}]_0$  permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{40}$  (figure IV-3).

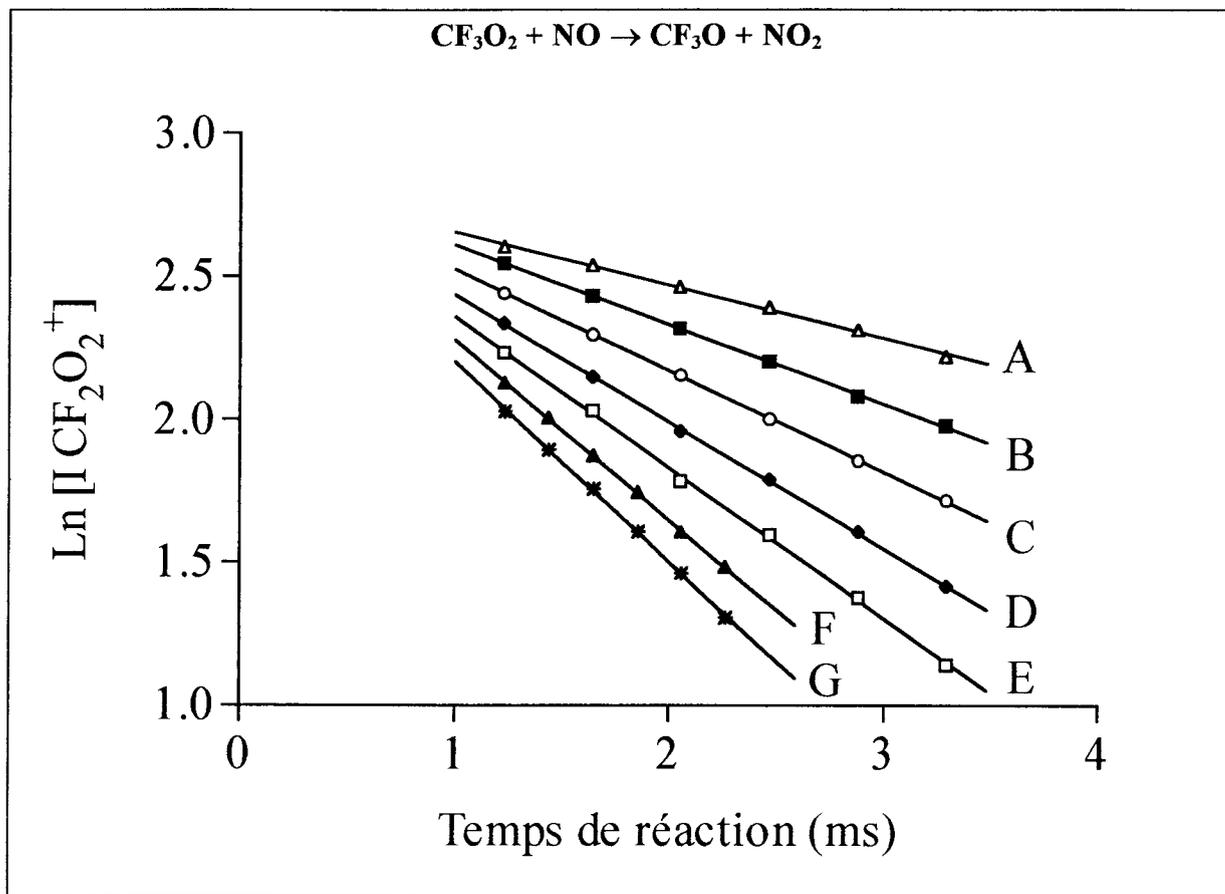


Figure IV-2 : Exemples de variation temporelle de  $\text{Ln} [\text{I CF}_2\text{O}_2^+]$  à 298 K

$[\text{NO}]_0$ ,  $10^{13}$  radicaux. $\text{cm}^{-3}$  : A = 1,41 ; B = 2,05 ; C = 2,70 ; D = 3,35 ; E = 3,99 ; F = 4,65 ; G = 5,30

Après correction due aux effets de la diffusion (< 10 %), nous trouvons :

$$k_{40} (298 \text{ K}) = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude affectant la valeur de la constante de vitesse à 298 K ne correspond qu'aux erreurs statistiques du traitement définies pour un intervalle de confiance de 95 %.

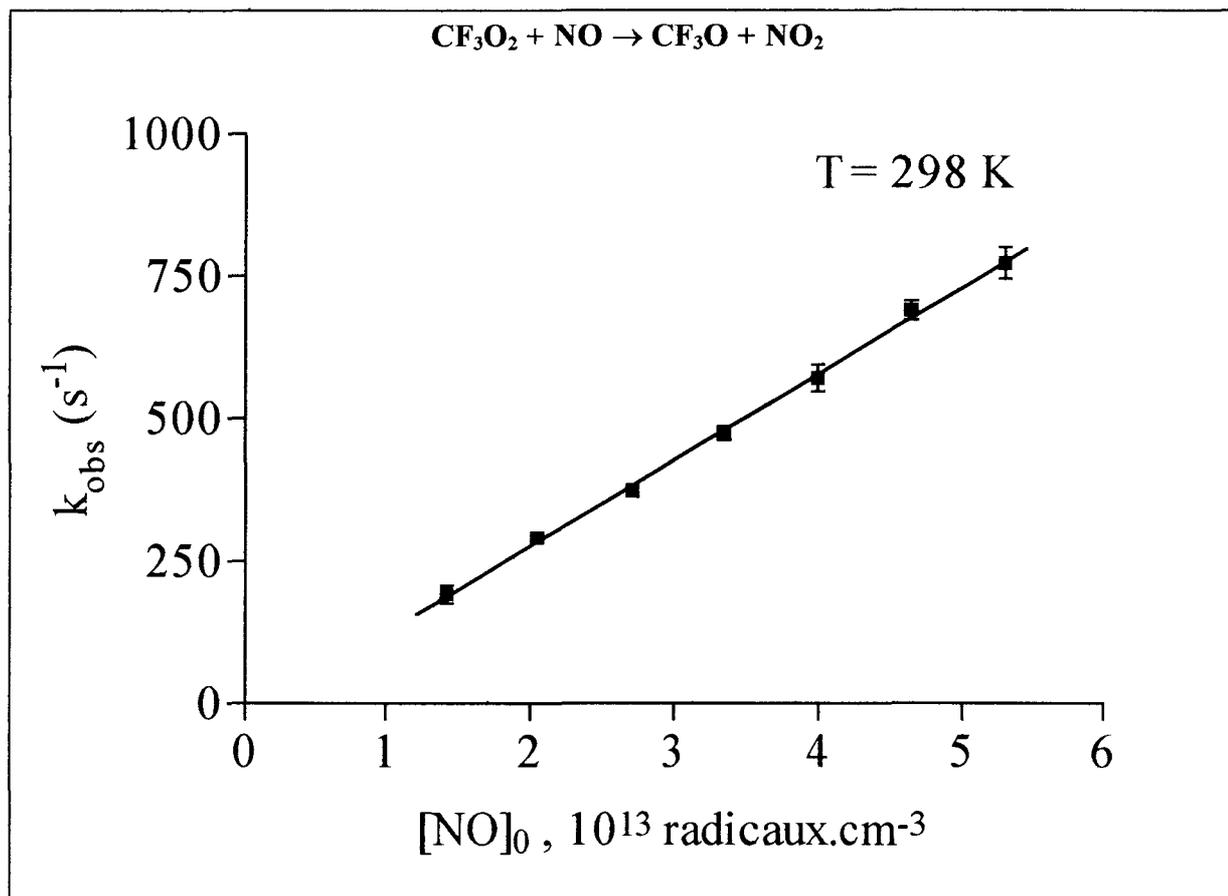
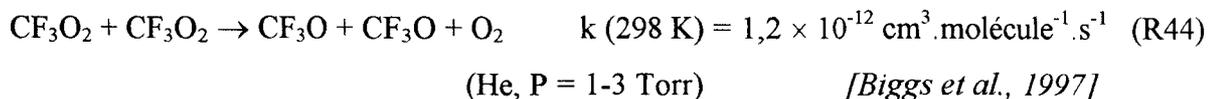
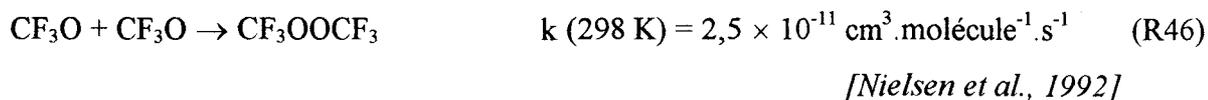
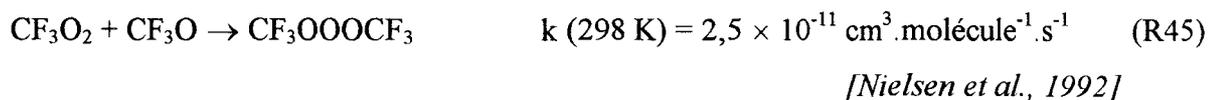


Figure IV-3 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale de NO

En absence de NO, la variation du signal de  $\text{CF}_2\text{O}_2^+$  ( $M/q = 82$ ) est inférieure à 5 % sur la zone réactionnelle considérée. Ceci est dû principalement à la réaction de recombinaison en phase homogène des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  avec eux-mêmes :



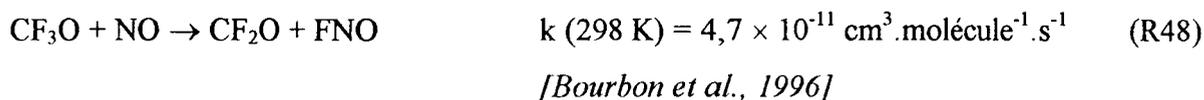
et aux réactions secondaires de recombinaison biradicalaire pouvant également modifier leur concentration :



La réaction de disparition des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  en phase hétérogène peut être considérée comme négligeable [Biggs *et al.*, 1997]:



Afin que l'analyse du système réactionnel  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}$  soit aussi complète que possible, nous devons prendre en compte également la consommation de NO due au faible rapport de dégénérescence d'ordre entre les réactifs ( $\text{CF}_3\text{O}_2$  et NO) et à la réaction secondaire suivante :



Dans les simulations effectuées à l'aide du logiciel Chemsimul [Pagsberg *et al.*, 1985], nous avons supposé la concentration initiale en  $\text{CF}_3\text{O}$  égale à  $0,1 \times [\text{CF}_3\text{O}_2]_0$ , cette valeur étant représentative de la concentration en radicaux  $\text{CF}_3\text{O}$  dans les conditions opératoires. Selon les conditions opératoires utilisées dans cette étude, nous constatons que l'ensemble de ces réactions secondaires a un impact significatif (< 17 %) sur le profil de concentration en NO le long du réacteur (figure IV-4). L'impact de la réaction R40 seule par rapport à l'ensemble des réactions secondaires (R44 à R46 et R48) sur la consommation de NO est inférieur à 9 %. Ceci est dû au faible rapport de dégénérescence d'ordre entre  $\text{CF}_3\text{O}_2$  et NO.

En conséquence, nous proposons pour la constante de vitesse  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}$  à 298 K la valeur suivante :

$$k_{40}(298 \text{ K}) = (1,6 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A température ambiante, cette valeur est en bon accord avec l'ensemble des valeurs publiées à ce jour (tableau IV-2).

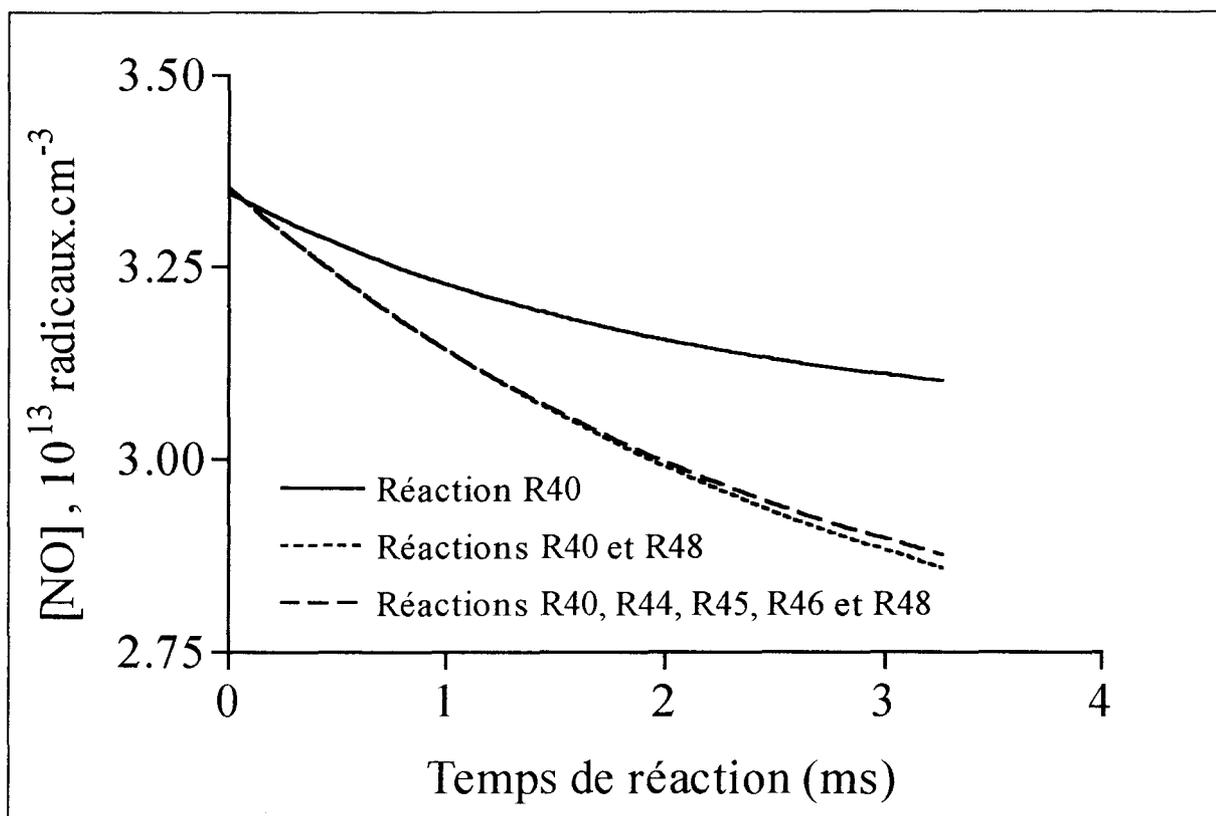


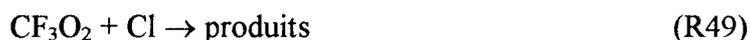
Figure IV-4 : Impact des réactions secondaires sur le profil de concentration de NO correspondant aux conditions initiales de la Courbe D de la figure IV-2

Tableau IV-2 : Récapitulatif des différentes valeurs de la constante de vitesse  $k_{40}$  déterminée à température ambiante pour la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$

$k \times 10^{11}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Espèce suivie	Technique	Référence
$1,78 \pm 0,36$	$\text{CF}_3\text{O}_2$	DF/MS	<i>Plumb et al., 1982</i>
$1,45 \pm 0,20$	$\text{CF}_3\text{O}_2$	LP/MS	<i>Dognon et al., 1985</i>
$1,54 \pm 0,35$ $1,51 \pm 0,40$	$\text{CF}_3\text{O}_2$ $\text{NO}_2$	DF/MS	<i>Peeters et al., 1992</i>
$1,53 \pm 0,20$	$\text{CF}_3\text{O}_2$	FT/CIMS	<i>Bevilacqua et al., 1993</i>
$1,68 \pm 0,26$	$\text{NO}_2$	PR/UV	<i>Sehested et al., 1993</i>
$1,57 \pm 0,38$	$\text{CF}_3\text{O}$	LP/LIF	<i>Turnipseed et al., 1994</i>
$1,57 \pm 0,31$	$\text{CF}_3\text{O}_2$ et NO	FP/MS	<i>Bhatnagar et al., 1994</i>
$1,76 \pm 0,35$	$\text{CF}_3\text{O}$	DF/LIF	<i>Bourbon et al., 1996</i>
$1,6 \pm 0,3$	$\text{CF}_3\text{O}_2$	DF/MS	Ce travail

**II-2 Etude de la réaction de  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow$  produits à 298 K****II-2.1. Etudes préliminaires**

La réaction globale



peut s'effectuer a priori selon plusieurs chemins réactionnels, à savoir :

- par abstraction d'un atome d'oxygène :



- par abstraction d'un atome de fluor :



- ou bien, par des chemins plus complexes tels que :



Les enthalpies de réaction ont été calculées à 298 K à partir des enthalpies de formation répertoriées dans [JPL, 1997]. Pour le biradical  $\text{CF}_2\text{O}_2$  (à l'état singulet et triplet) et FOCl, nous avons utilisé les enthalpies de formation calculées par la méthode BAC-MP4 (Cf. : Annexe C), à savoir :

$$\Delta H_f^0 ({}^1\text{CF}_2\text{O}_2) = - 205,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 ({}^3\text{CF}_2\text{O}_2) = - 166,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{FOCl}) = + 51,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dans le but d'estimer l'importance relative de ces différentes voies réactionnelles, nous avons cherché à mettre en évidence les signaux des ions susceptibles de caractériser les produits attendus.

La formation du biradical  $\text{CF}_2\text{O}_2$  selon les réactions R49b et R49c pourrait être suivie au pic de rapport  $M/q$  égal à 82. Or, ce pic correspond aussi à l'ion fragmentaire  $\text{CF}_2\text{O}_2^+$  généré à 70 eV par le radical  $\text{CF}_3\text{O}_2$  dans la chambre d'ionisation. On a donc a priori :

$$I_{82} = I_{82}(\text{CF}_3\text{O}_2) + I_{82}(\text{CF}_2\text{O}_2)$$

Expérimentalement, nous observons que l'intensité du pic 82 diminue avec le temps de réaction. Cette évolution indique que l'intensité du pic 82 a pour contribution prépondérante celle du réactif radicalaire  $\text{CF}_3\text{O}_2$ . Par ailleurs, d'après les réactions R49b et R49c, la formation de  $\text{CF}_2\text{O}_2$  s'accompagne de celle de  $\text{FCl}$ . Ce composé peut aisément être mis en évidence par spectrométrie de masse au pic moléculaire de rapport  $M/q$  égal à 54 ( $\text{F}^{35}\text{Cl}^+$ ). De fait, le pic 54 n'étant pas observé dans nos conditions opératoires, nous en concluons que les voies R49b et R49c jouent un rôle négligeable dans la cinétique de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$ . Par conséquent, on peut admettre que

$$I_{82} \approx I_{82}(\text{CF}_3\text{O}_2)$$

En ce qui concerne les chemins réactionnels complexes s'effectuant selon les réactions globales R49d et R49e, il n'est pas envisageable de les mettre en évidence par la formation du dioxygène car cette espèce est utilisée comme précurseur de  $\text{CF}_3\text{O}_2$  avec une concentration de l'ordre de  $10^{15}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ . La formation conjointe du produit  $\text{CF}_3\text{Cl}$  est potentiellement observable en suivant l'intensité de l'ion fragmentaire  $\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^+$  ( $M/q = 87$ ). Bien que l'intensité de l'ion isotopique  $\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^+$  ( $M/q = 85$ ) soit plus abondante, il n'est pas possible de discerner la contribution de  $\text{CF}_3\text{Cl}$  au pic 85, l'intensité de ce pic étant majoritairement due à celle de l'ion  $\text{SiF}_3^+$  caractérisant l'espèce  $\text{SiF}_4$  formée par l'attaque des atomes de fluor sur le pyrex. De fait, les essais de mise en évidence de la formation du produit  $\text{CF}_3\text{Cl}$  au pic 87 s'étant avérés infructueux, les contributions des chemins réactionnels R49d et R49e à la réaction globale  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$  peuvent être aussi négligées.

Enfin, l'apparition d'un pic au rapport  $M/q$  égal à 53 dont l'intensité croît en fonction du temps de réaction montre que ce pic est dû à la formation d'un ou plusieurs produits de réaction. Ce pic 53 peut être attribué à l'ion  $^{37}\text{ClO}^+$  résultant de la fragmentation à 70 eV du produit moléculaire  $\text{FO}^{37}\text{Cl}$  généré par la réaction R49f, et/ou de l'ionisation du radical  $^{37}\text{ClO}$  formé par la réaction R49a :

$$I_{53} = I_{53} (^{37}\text{ClO}) + I_{53} (\text{FO}^{37}\text{Cl})$$

La contribution du radical  $\text{ClO}$  au pic 53 pourrait être déduite de la contribution de l'ion isotopique  $^{35}\text{ClO}$  au pic 51. Malheureusement, sa contribution au pic 51 est rendue potentiellement négligeable par rapport à celle de l'ion  $\text{CHF}_2^+$  généré par la molécule  $\text{CHF}_3$  que l'on utilise à des concentrations de l'ordre de  $10^{15}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$  comme précurseur du radical  $\text{CF}_3\text{O}_2$ . La formation de  $\text{FOCl}$  pourrait être également observée en suivant le pic 70, sachant que sa concentration est au plus égale à la concentration initiale du réactif minoritaire  $\text{CF}_3\text{O}_2$  (de l'ordre de  $2\text{-}3 \cdot 10^{12}$  radicaux. $\text{cm}^{-3}$ ).

De fait, l'intensité du pic 70 peut résulter de deux contributions :

- celle de l'ion isotopique  $\text{FO}^{35}\text{Cl}^+$  caractérisant  $\text{FOCl}$ ,
- et celle de  $^{35}\text{Cl}_2^+$  provenant de  $\text{Cl}_2$  utilisé à des concentrations de l'ordre de  $10^{13}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$  comme précurseur des atomes de  $\text{Cl}$ .

L'étude de l'intensité du pic 70 en fonction du temps de réaction ne révèle aucune variation mesurable. Afin d'évaluer l'importance de la réaction R49f par rapport à la réaction R49a, nous avons eu recours à des calculs théoriques. Pour cela, nous avons caractérisé la surface d'énergie potentielle pouvant conduire aux produits de réaction  $\text{CF}_2\text{O}$  et  $\text{FOCl}$  (Cf. : III). Cette surface est complexe et comporte plusieurs intermédiaires réactionnels (complexes, état de transition) entre les réactifs initiaux ( $\text{CF}_3\text{O}_2$  et  $\text{Cl}$ ) et les produits rendant la réaction globale R49f très improbable. Nous en avons donc déduit que la variation de l'intensité du pic 53 observée au cours du temps de réaction est principalement due à la formation du radical  $\text{ClO}$ . Par conséquent, nous considérons que :

$$I_{53} \approx I_{53} (^{37}\text{ClO})$$

**II-2.2. Conditions paramétriques**

L'étude cinétique de la réaction entre les radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  et les atomes de Cl a été entreprise à température ambiante dans des conditions de pseudo-premier ordre en opérant avec un excès d'atomes de chlore par rapport aux radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$ . Les conditions paramétriques sont regroupées dans le tableau IV-3.

**Tableau IV-3 : Conditions paramétriques d'étude de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow$  produits**

$[\text{CF}_3\text{O}_2]_0, 10^{12}$ radicaux.cm <sup>-3</sup>	2,4 - 3,2
$[\text{Cl}]_0, 10^{13}$ atomes.cm <sup>-3</sup>	1,1 - 2,8
Température (K)	298
Pression (Torr)	0,74 - 2,95
Vitesse moyenne d'écoulement (cm.s <sup>-1</sup> )	2267-2889

**II-2.3. Détermination de la constante de vitesse à 298 K**

Afin de déterminer l'importance de la réaction R49a par rapport à la réaction globale R49 :



nous avons suivi les évolutions temporelles des concentrations absolues de  $\text{CF}_3\text{O}_2$  et ClO. La figure IV-5 fournit un exemple de profils de concentration obtenus.

L'examen de ces deux profils montre que la quantité de  $\text{CF}_3\text{O}_2$  disparue en fonction du temps est en permanence égale à la quantité de ClO formée. Ce résultat traduit le fait que tout  $\text{CF}_3\text{O}_2$  a complètement réagi avec Cl pour produire ClO et que par conséquent l'on a :

$$\frac{k_{49a}}{k_{49}} \approx 1$$

confirmant les observations faites lors des études préliminaires.

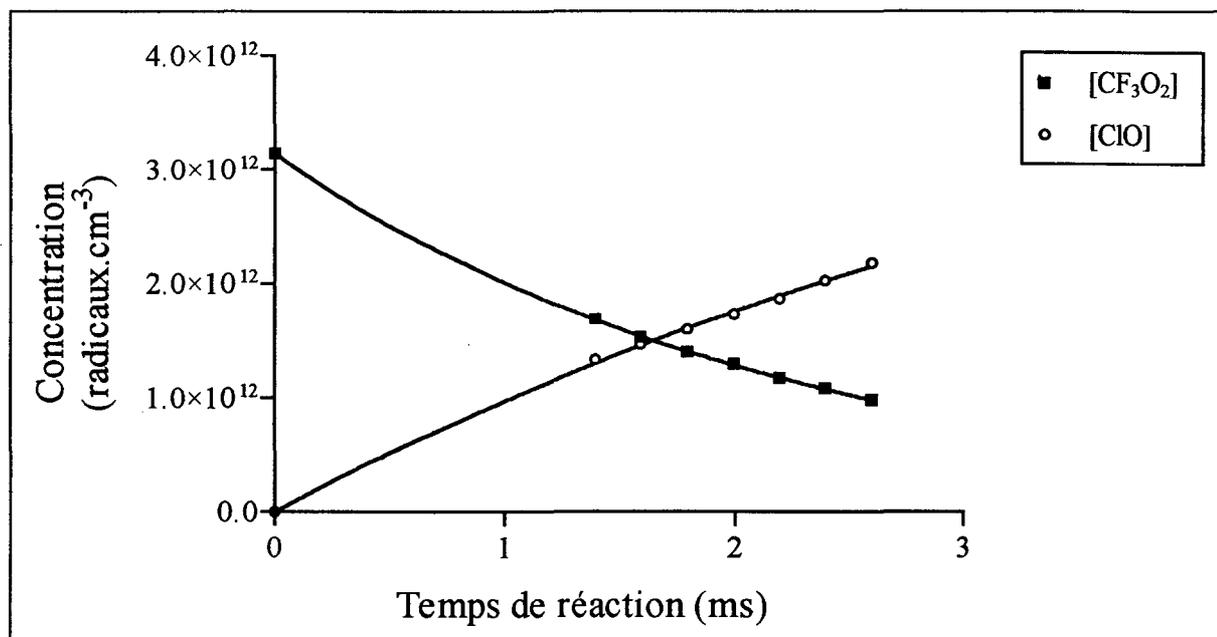


Figure IV-5 : Exemples de variation temporelle de  $[\text{CF}_3\text{O}_2]$  et de  $[\text{ClO}]$  à  $\bar{P} = 1,14$  Torr,  $\bar{v} = 2506 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $[\text{CF}_3\text{O}_2]_0 = 3,15 \times 10^{12} \text{ radicaux.cm}^{-3}$ ,  $[\text{Cl}]_0 = 1,31 \times 10^{13} \text{ atomes.cm}^{-3}$

On peut donc conclure que la réaction entre les radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  et les atomes de chlore a lieu de façon prépondérante selon la voie d'abstraction d'un atome d'oxygène :



La figure IV-6 donne quelques exemples d'évolution temporelle du logarithme de l'intensité de l'ion fragmentaire  $\text{CF}_2\text{O}_2^+$  pour différentes valeurs de concentration en atomes de chlore. Les pentes des droites obtenues par régression linéaire des moindres carrés sont égales à  $-k_{\text{obs}}$ . La pente de la droite obtenue en portant la pseudo-constante  $k_{\text{obs}}$  corrigée des effets de la diffusion ( $< 24\%$  dans la gamme de pression utilisée) en fonction de  $[\text{Cl}]_0$  (figure IV-7) permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse bimoléculaire  $k_{49a}$  :

$$k_{49a} (298 \text{ K}) = (3,9 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude affectant la valeur de la constante de vitesse à 298 K ne correspond qu'aux erreurs statistiques du traitement définies pour un intervalle de confiance de 95 %.

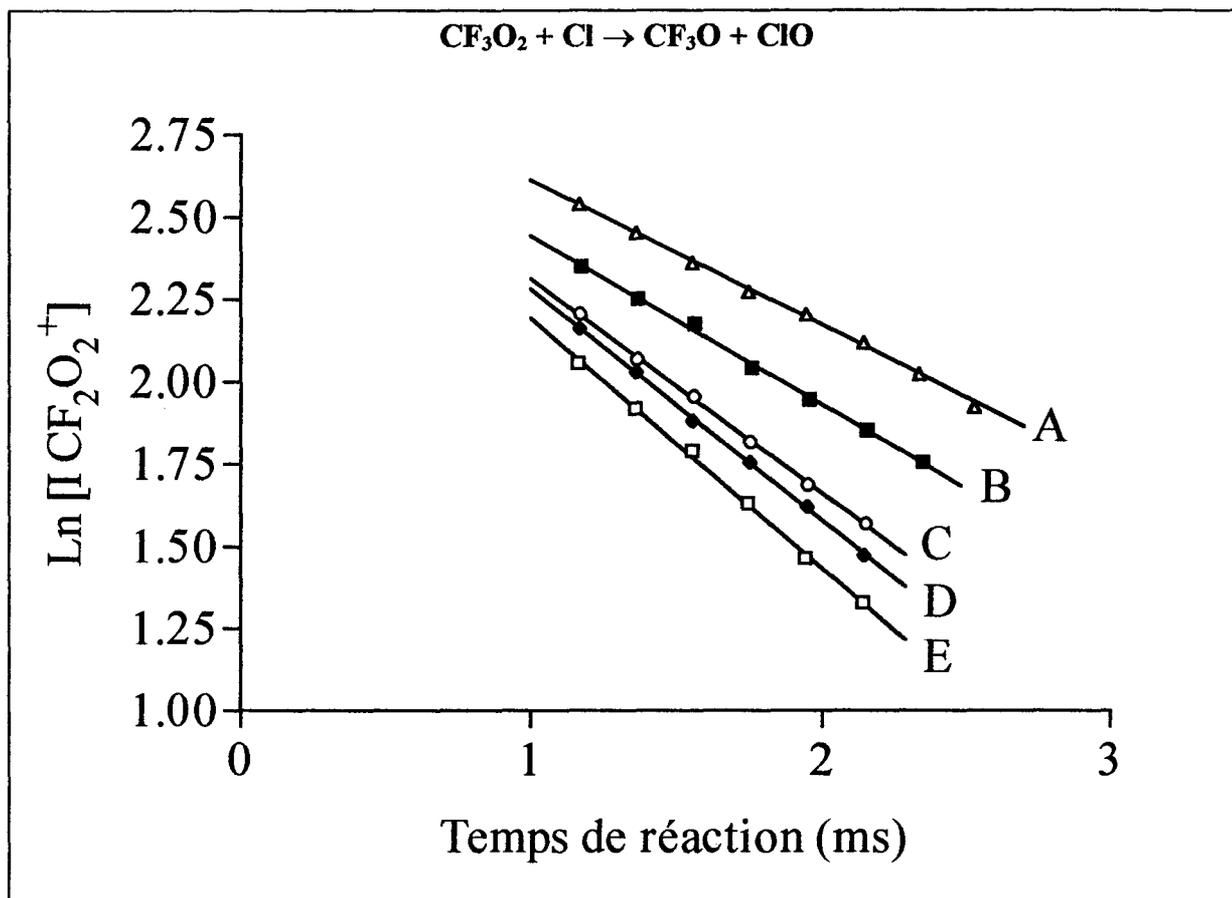


Figure IV-6 : Exemples de variation temporelle de  $\text{Ln} [\text{I CF}_2\text{O}_2^+]$  à 298 K et  $P = (1,10 - 1,13)$  Torr ;  $[\text{Cl}]_0, 10^{13}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  : A = 1,38 ; B = 1,54 ; C = 1,95 ; D = 2,12 ; E = 2,31

Dans la gamme de pression utilisée (0,7 à 3 Torr), la dépendance de la constante de vitesse de la réaction R49a n'est pas observable.

Comme dans le cas de l'étude cinétique de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}$ , il est nécessaire d'examiner l'influence de la consommation en atomes de chlore le long de la distance réactionnelle accentuée par le faible rapport de dégénérescence d'ordre entre les réactifs ( $\text{CF}_3\text{O}_2$  et Cl) et celle de l'ensemble des réactions secondaires (tableau IV-4).

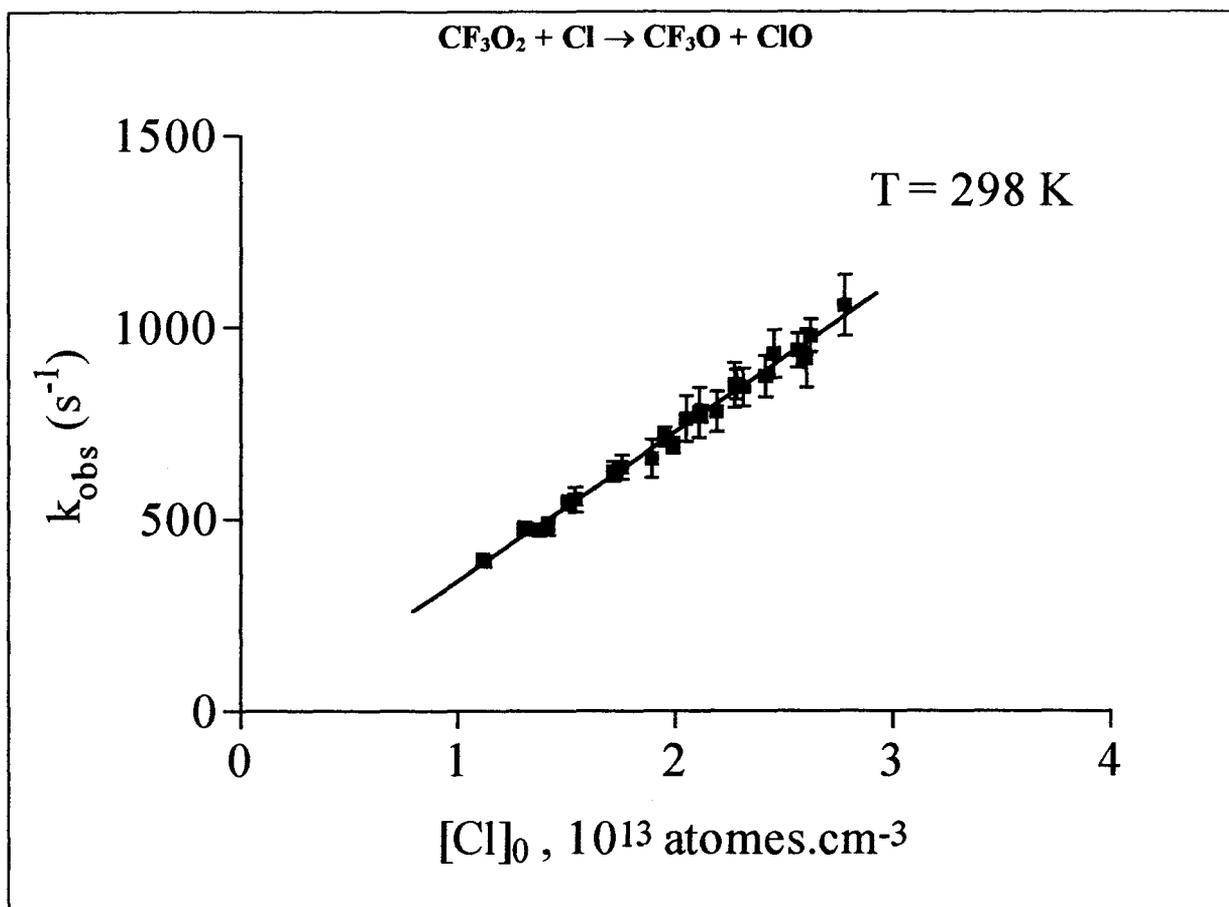


Figure IV-7 : Variation de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en atomes de chlore dans la gamme de pression 0,7 - 3 Torr

Tableau IV-4 : Réactions secondaires envisagées dans l'étude du système réactionnel  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$  à température ambiante

Réaction secondaire	k (298 K) $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Source
(R44) $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{CF}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{CF}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-12}$	Biggs et al., 1997
(R45) $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{CF}_3\text{O} \rightarrow \text{CF}_3\text{OOOCF}_3$	$2,5 \times 10^{-11}$	Nielsen et al., 1992
(R46) $\text{CF}_3\text{O} + \text{CF}_3\text{O} \rightarrow \text{CF}_3\text{OOOCF}_3$	$2,5 \times 10^{-11}$	Nielsen et al., 1992
(R50) $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{produits}$	$2,2 \times 10^{-12}$	Analogie <sup>a</sup>
(R51) $\text{CF}_3\text{O} + \text{Cl} \rightarrow \text{produits}$	$1,9 \times 10^{-11}$	Analogie <sup>b</sup>
(R52) $\text{Cl} + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CF}_3$	$4,3 \times 10^{-16}$	Jourdain et al., 1977
(R53) $\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClOO} + \text{M}$	$2,7 \times 10^{-33} [\text{M}]$	JPL, 1997
(R54) $\text{Cl} + \text{ClOO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$2,3 \times 10^{-10}$	JPL, 1997
(R55) $\text{Cl} + \text{ClOO} \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	$1,2 \times 10^{-11}$	JPL, 1997

a : constante de vitesse assimilée à celle déterminée pour la réaction  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{ClO}$  par [Helleis et al., 1993]

b : constante de vitesse assimilée à celle déterminée pour la réaction  $\text{CH}_3\text{O} + \text{Cl}$  par [Daële et al.(b), 1996]

Dans les conditions opératoires employées dans cette étude, nous constatons que l'ensemble de ces réactions secondaires a un impact qui peut être significatif (< 21 %) sur le profil de concentration en atomes de chlore le long de la distance réactionnelle (figure IV-8).

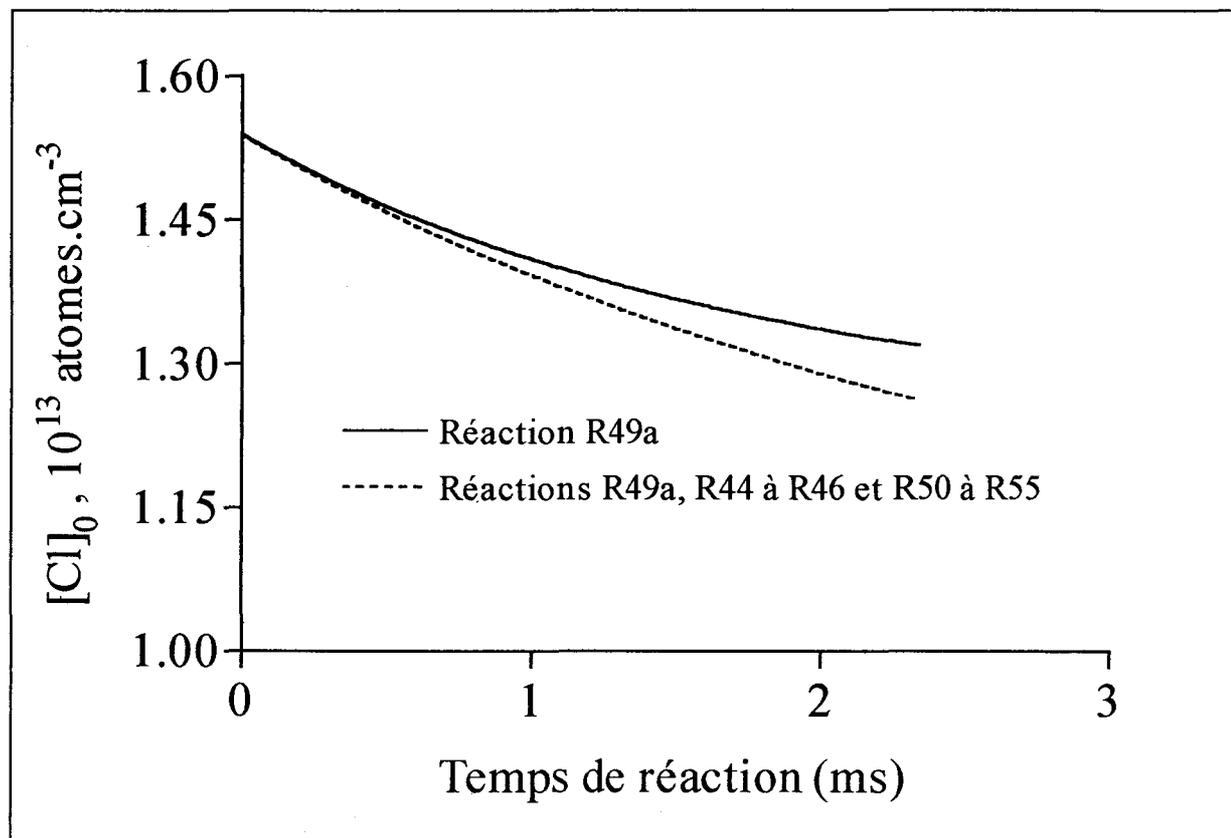


Figure IV-8 : Impact des réactions secondaires sur le profil de la concentration en atomes de chlore correspondant aux conditions initiales de la Courbe B de la figure IV-6

En conséquence, nous proposons pour la constante de vitesse de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$  la valeur suivante :

$$k_{49a} (298 \text{ K}) = (4,2 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur est en excellent accord avec la seule valeur déterminée à température ambiante :

$$k = (4,2 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

par [Canosa-Mas et al., 1997] à l'aide d'une technique différente de la nôtre et à une pression de 2 Torr environ. Ces auteurs ont travaillé avec  $[\text{CF}_3\text{O}_2]_0 \gg [\text{Cl}]_0$  et ont suivi la disparition du réactif minoritaire par résonance de fluorescence.

### III- ETUDE THEORIQUE AB INITIO DE LA REACTION $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$

Des calculs théoriques ab initio ont été réalisés pour déterminer les géométries, les fréquences vibrationnelles et les stabilités relatives des différents intermédiaires réactionnels le long du chemin réactionnel allant des réactifs aux produits. Leurs caractéristiques (géométries, fréquences et énergies) ont été déterminées en UHF/6-31G(d). Les enthalpies de formation des différentes espèces mises en jeu ont été calculées à l'aide de la méthode BAC-MP4 (Cf.:Annexe C).

#### III-1. Caractérisation structurale de deux complexes de formule brute $\text{CF}_3\text{O}_2\text{Cl}$

Au cours de l'étude théorique de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$ , deux structures stables isomères de complexes ont été caractérisées :  $\text{CF}_3\text{OOCl}$  et  $\text{CF}_3\text{OCIO}$  (figure IV-9).

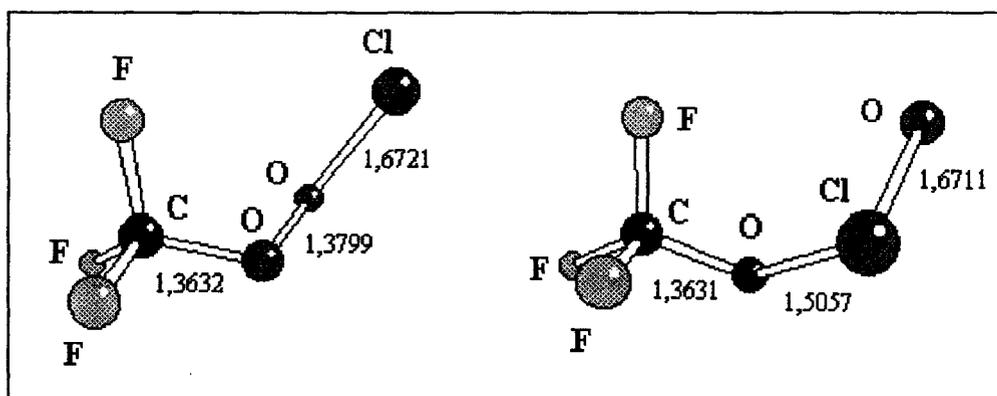


Figure IV-9 : Structures de  $\text{CF}_3\text{OOCl}$  et de  $\text{CF}_3\text{OCIO}$  optimisées au niveau de théorie UHF/6-31G(d)

Les enthalpies de formation calculées à 298 K par la méthode BAC-MP4 sont les suivantes

$$\Delta H_f^0 (\text{CF}_3\text{OOC}) = - 656,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{CF}_3\text{OCIO}) = - 593,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Tableau IV-5 : Géométries<sup>a</sup> et fréquences vibrationnelles<sup>b</sup> de  $\text{CF}_3\text{OOC}$  et  $\text{CF}_3\text{OCIO}$  calculées au niveau de théorie UHF/6-31G(d)**

	$\text{CF}_3\text{OOC}$	$\text{CF}_3\text{OCIO}$
r (CO)	1,363	1,363
r (OO)	1,380	
r (OCl)	1,672	1,671
r (ClO)		1,506
r (CF <sub>1</sub> )	1,302	1,300
r (CF <sub>2</sub> )	1,307	1,312
r (CF <sub>3</sub> )	1,305	1,305
θ (OOC)	108,5	
θ (ClOC)		115,7
θ (ClOO)	109,0	
θ (OCIO)		111,6
θ (F <sub>1</sub> CO)	105,7	106,8
θ (F <sub>2</sub> CO)	111,8	111,0
θ (F <sub>3</sub> CO)	111,7	111,8
φ (F <sub>1</sub> COO)	179,1	
φ (F <sub>2</sub> COO)	- 61,6	
φ (F <sub>3</sub> COO)	59,9	
φ (F <sub>1</sub> COCl)		178,6
φ (F <sub>2</sub> COCl)		- 62,4
φ (F <sub>3</sub> COCl)		58,5
φ (ClOOC)	109,2	
φ (OCIOC)		- 88,5
Fréquences vibrationnelles (cm <sup>-1</sup> )	73, 90, 261, 298, 420, 477, 575, 612, 663, 777, 878, 1039, 1256, 1282, 1326	51, 93, 193, 272, 384, 528, 605, 648, 756, 810, 909, 1218, 1273, 1325

a : les longueurs de liaison r sont exprimées en Angströms, les angles de liaison θ et les angles dièdres φ en degrés

b : multipliées par le facteur 0,89 proposé par [Hehre et al., 1986]

Seul l'isomère  $\text{CF}_3\text{OOCl}$  peut correspondre à une espèce intermédiaire pouvant participer à la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$ . L'isomère  $\text{CF}_3\text{OCIO}$  peut être considéré comme un produit de la recombinaison ultérieure des deux radicaux  $\text{CF}_3\text{O}$  et  $\text{ClO}$ . Les caractéristiques géométriques et les fréquences vibrationnelles calculées au niveau de théorie UHF/6-31G(d) pour ces deux composés sont reportées dans le tableau IV-5.

### III-2. Etude théorique des différents chemins réactionnels

Pour la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow$  produits qui fait intervenir deux radicaux, deux surfaces d'énergie potentielle sont impliquées : l'une de multiplicité singulet et l'autre triplet. Les propriétés (géométries, fréquences vibrationnelles et enthalpies de formation) des réactifs et produits des réactions R49a à R49f sont reportées dans l'Annexe B. Les enthalpies de réaction  $\Delta H_{\text{R}}^0$  expérimentales et calculées par la méthode BAC-MP4 à 298 K sont regroupées dans le tableau IV-6. L'écart important observé entre les valeurs calculée et expérimentale de l'enthalpie de la réaction R49a semble dû essentiellement à la valeur calculée de l'enthalpie de formation de  $\text{ClO}$ .

**Tableau IV-6 : Enthalpies de réaction  $\Delta H_{\text{R}}^0$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) expérimentales et calculées par la méthode BAC-MP4 à 298 K**

Réaction	Expérience <sup>a</sup>	BAC-MP4
(R49a): $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{ClO}$	- 27,2	- 0,1
(R49b): $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow {}^1\text{CF}_2\text{O}_2 + \text{FCl}$	-	231,1
(R49c): $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow {}^3\text{CF}_2\text{O}_2 + \text{FCl}$	-	270,7
(R49d): $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{Cl} + \text{O}_2 ({}^1\Delta)$	- 115,4	- 110,2
(R49e): $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{Cl} + \text{O}_2 ({}^3\Sigma)$	- 209,4	- 204,3
(R49f): $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{FOCl}$	-	- 40,3

a : Basées sur les enthalpies de formation  $\Delta H_{\text{f}}^0$  des différents réactifs et produits tirées de [JPL, 1997]

### III-2.1. Surface Singulet

Le chemin réactionnel R49a conduisant aux produits  $\text{CF}_3\text{O}$  et  $\text{ClO}$  passe par le complexe intermédiaire  $\text{CF}_3\text{OOCl}$  résultant de la recombinaison de ces deux radicaux. Les produits  $\text{CF}_3\text{O}$  et  $\text{ClO}$  sont formés directement par dissociation de la liaison O - O du complexe  $\text{CF}_3\text{OOCl}$ .

Les autres chemins réactionnels sont a priori moins favorables car ils doivent mettre en jeu au moins un état de transition cyclique à cinq centres.

Compte tenu du fait que nous n'avons pas observé expérimentalement la formation de  $\text{FCl}$  et de  $\text{CF}_3\text{Cl}$  comme produits, nous n'avons pas cherché à caractériser les intermédiaires réactionnels mis en jeu.

Cependant, nous avons cherché à caractériser le chemin réactionnel pouvant conduire à la formation de  $\text{CF}_2\text{O}$  et  $\text{FOCl}$ . Celui-ci passe tout d'abord par le complexe  $\text{CF}_3\text{OCIO}$  formé par la recombinaison des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}$  et  $\text{ClO}$  puis par un état de transition cyclique à cinq centres (TS) que nous avons localisé au niveau de théorie UHF/6-31G(d). La structure de cet état de transition est représentée sur la figure IV-10. Ses caractéristiques (géométrie et fréquences vibrationnelles) sont reportées dans le tableau IV-7.

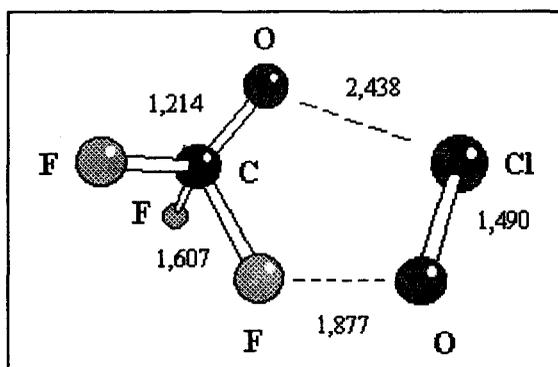


Figure IV-10 : Structure de l'état de transition TS optimisée au niveau de théorie UHF/6-31G(d)

Le diagramme énergétique décrivant les chemins réactionnels sur la surface singulet pour lesquels nous avons localisé des structures intermédiaires (complexes ou état de transition) est représenté sur la figure IV-11.

La barrière énergétique d'activation entre le complexe  $\text{CF}_3\text{OCIO}$  et l'état de transition cyclique TS étant de  $190 \text{ kJ.mol}^{-1}$  environ, la réaction responsable de la formation des produits  $\text{CF}_2\text{O}$  et  $\text{FOCl}$  est donc largement défavorisée, ce qui est confirmé expérimentalement.

**Tableau IV-7 : Géométries<sup>a</sup> et fréquences vibrationnelles<sup>b</sup> (multipliées par le facteur 0,89) de l'état de transition TS calculées au niveau de théorie UHF/6-31G(d)**

	TS
$r(\text{CO})$	1,214
$r(\text{OCl})$	2,438
$r(\text{CF}_1)$	1,307
$r(\text{CF}_2)$	1,317
$r(\text{CF}_3)$	1,607
$r(\text{FO})$	1,877
$r(\text{ClO})$	1,490
$\theta(\text{ClOC})$	108,2
$\theta(\text{F}_1\text{CO})$	120,4
$\theta(\text{F}_2\text{CO})$	119,8
$\theta(\text{F}_3\text{CO})$	108,3
$\theta(\text{OCIO})$	92,0
$\theta(\text{F}_3\text{OCl})$	109,4
$\phi(\text{F}_1\text{COCl})$	139,3
$\phi(\text{F}_2\text{COCl})$	- 83,3
$\phi(\text{F}_3\text{COCl})$	27,8
$\phi(\text{OCIOC})$	- 18,8
Fréquences vibrationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )	i823, 27, 105, 218, 265, 304, 372, 431, 584, 607, 713, 927, 984, 1239, 1545

a : les longueurs de liaison  $r$  sont exprimées en Angströms, les angles de liaison  $\theta$  et les angles dièdres  $\phi$  en degrés

b : multipliées par le facteur 0,89 proposé par [Hehre et al., 1986]

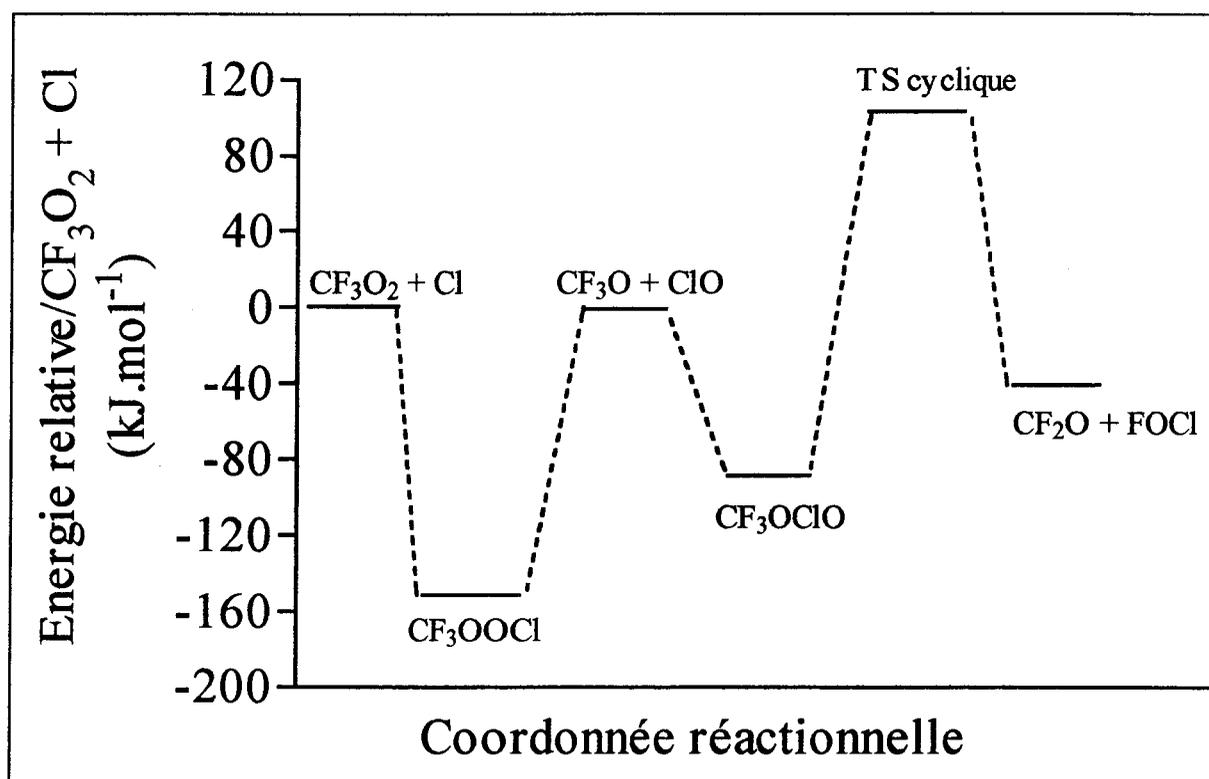


Figure IV-11 : Diagramme énergétique pour la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$  sur la surface Singulet. Les enthalpies de formation à 298 K des réactifs, des produits et des structures intermédiaires ont été calculées par la méthode BAC-MP4

### III-2.2. Surface Triplet

Pour les raisons évoquées précédemment dans le cas de la surface singulet, nous n'avons pas cherché à localiser les structures intermédiaires conduisant aux produits des chemins réactionnels R49c et R49e car les produits  $\text{FCl}$  et  $\text{CF}_3\text{Cl}$  susceptibles d'être formés n'ont pas été observés expérimentalement.

## IV- ETUDE COMPARATIVE AVEC LA REACTION $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$

La réaction :



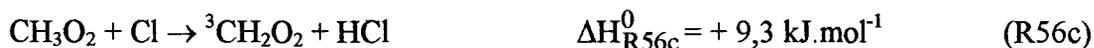
a fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années par [Bridier, 1991], [Maricq et al., 1994], [Jungkamp et al., 1995] et [Daële et al. (a), 1996].

Expérimentalement, deux chemins réactionnels ont été mis en évidence, à savoir :

- l'abstraction d'un atome d'oxygène :



- et l'abstraction d'un atome d'hydrogène conduisant au biradical Criegee  $\text{CH}_2\text{O}_2$  :



Les enthalpies de réaction ont été calculées à 298 K à partir des enthalpies de formation répertoriées dans [JPL, 1997]. Pour le biradical  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , nous avons pris les enthalpies de formation calculées par la méthode BAC-MP4, à savoir :

$$\Delta H_f^0 ({}^1\text{CH}_2\text{O}_2) = +154,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 ({}^3\text{CH}_2\text{O}_2) = +248,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A titre de comparaison, les valeurs des enthalpies de réaction calculées par la méthode BAC-MP4 pour la série de réactions  $\text{CX}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{produits}$  ( $X = \text{H}$  ou  $\text{F}$ ) sont reportées dans le tableau IV-8. Nous y avons joint les valeurs des enthalpies de réaction des autres chemins réactionnels conduisant aux produits  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{HOCl}$  qui avaient été envisagés par [Jungkamp et al., 1995]. Concernant la voie d'abstraction de l'atome d'oxygène, les valeurs des enthalpies de réaction sont très proches dans les deux systèmes réactionnels. En effet, l'enthalpie de cette réaction représente la différence entre l'énergie de dissociation de la liaison O-O rompue et l'énergie de dissociation de la liaison O-Cl formée. Elle dépend peu de la nature de l'atome X dans le groupement  $\text{CX}_3$ . Pour les mêmes raisons, les valeurs des enthalpies de réaction des chemins réactionnels aboutissant à la formation de  $\text{CX}_3\text{Cl}$  et  $\text{O}_2$  sont très proches quelle que soit la nature de l'atome X présent dans le groupement  $\text{CX}_3$ .

**Tableau IV-8 : Enthalpies de réaction calculées (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) par la méthode BAC-MP4 pour la série de réactions  $\text{CX}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{produits}$  (X = F ou H)**

	X = F	X = H
$\text{CX}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CX}_3\text{O} + \text{ClO}$	- 27,2	- 18,8
$\text{CX}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow {}^1\text{CX}_2\text{O}_2 + \text{XCl}$	+ 231,1	- 84,1
$\text{CX}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow {}^3\text{CX}_2\text{O}_2 + \text{XCl}$	+ 270,7	+ 9,3
$\text{CX}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CX}_3\text{Cl} + \text{O}_2 ({}^1\Delta)$	- 115,4	- 136,5
$\text{CX}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CX}_3\text{Cl} + \text{O}_2 ({}^3\Sigma)$	- 209,4	- 230,7
$\text{CX}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CX}_2\text{O} + \text{XOCl}$	- 56,5	- 333,1

Par contre, les valeurs des enthalpies de réaction sont très différentes pour les chemins réactionnels mettant en jeu le groupement  $\text{CX}_3$  dans la réaction.

Pour la réaction  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$ , les valeurs des constantes de vitesse des réactions R56a, R56b et R56c déterminées sont regroupées dans le tableau IV-9.

**Tableau IV-9 : Récapitulatif des constantes de vitesse (en  $\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) déterminées dans la littérature pour la réaction  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{produits}$** 

$k_{56}$	$k_{56a}$	$(k_{56b} + k_{56c})$	Référence
$(2,0 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	$6,0 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-10}$	<i>Bridier 1991</i>
$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-10}$	$7,7 \times 10^{-11}$	$7,3 \times 10^{-11}$	<i>Maricq et al. (a), 1994</i>
$(1,15 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	$5,9 \times 10^{-11}$	$5,6 \times 10^{-11}$	<i>Jungkamp et al., 1995</i>
$(2,2 \pm 0,5) \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-10}$	<i>Daële et al. (a), 1996</i>

Les constantes de vitesse déterminées pour la réaction  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{ClO}$  sont comprises entre 2,0 et  $7,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  alors que, dans le cas de  $\text{CF}_3\text{O}_2$ , nous avons obtenu  $4,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces résultats nous suggèrent donc que la réaction d'abstraction d'un atome d'oxygène d'un radical peroxy par un atome de chlore a une constante de vitesse de l'ordre de  $10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## CONCLUSION

Afin de valider notre dispositif expérimental et nos conditions de génération des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$ , nous avons mesuré la constante de vitesse de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}$  dont la valeur obtenue est en très bon accord avec l'ensemble des déterminations publiées dans la littérature. Préalablement à l'étude de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{ClO}$ , l'étude expérimentale de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{produits}$  a été réalisée à température ambiante et dans une gamme de pression allant de 0,7 à 3 Torr. Cette réaction pouvant s'effectuer selon plusieurs chemins réactionnels, nous avons analysé les signaux des ions susceptibles de caractériser les produits attendus. Un seul produit final a été observé et quantifié (ClO) nous permettant d'en conclure que la réaction a lieu de façon prépondérante selon la voie d'abstraction d'un atome d'oxygène. La constante de vitesse a été déterminée en suivant la disparition des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  et la valeur obtenue de  $(4,2 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  est en très bon accord avec celle déterminée par [Canosa-Mas et al., 1997] à l'aide d'une technique différente. Dans la gamme de pression utilisée, la dépendance de la constante de vitesse de la réaction n'a pas été observée.

L'étude théorique de la réactivité a été réalisée dans le but d'expliquer les observations expérimentales liées à l'étude de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{produits}$ . Sur la surface singulet, nous avons localisé trois structures intermédiaires (deux complexes de formule brute  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{Cl}$  et un état de transition cyclique à 5 centres). Le chemin réactionnel conduisant aux produits  $\text{CF}_3\text{O}$  et ClO passe par le complexe intermédiaire  $\text{CF}_3\text{OOCl}$ . Le chemin de décomposition de ce complexe ne comporte pas de barrière. La formation de ClO comme produit de réaction observée expérimentalement est donc confirmée par les calculs théoriques. Nous avons également cherché à caractériser le chemin réactionnel menant aux produits  $\text{CF}_2\text{O}$  et FOCl et montré que cette réaction est largement défavorisée énergétiquement ce qui a été confirmé par les faits expérimentaux.

**CONCLUSION GENERALE**

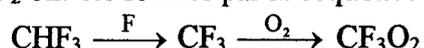
L'objectif principal de cette étude est de contribuer à une meilleure connaissance des paramètres cinétiques et des chemins réactionnels caractérisant la réactivité des atomes de fluor avec des halogénoalcanes en C1 et C2 proposés comme substitués de fréon. L'étude porte plus particulièrement sur la série de réactions  $F + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  et la réaction  $F + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ . Ces réactions sont utilisées en Laboratoire comme source de radicaux halogénoalcoyle, eux-mêmes précurseurs des radicaux alcoxy et peroxy dont il est important de prédire le devenir lors des processus de photo-oxydation troposphériques. L'analyse des différents chemins réactionnels possibles pour la série de réactions  $F + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow$  produits a fait l'objet d'une double approche, expérimentale et théorique. Sur le plan expérimental, nous avons cherché à mettre en évidence les signaux des ions susceptibles de caractériser les produits formés et nous avons pu en déduire que la réaction entre les atomes de fluor et les halogénométhanés a lieu selon la voie d'abstraction de l'atome d'hydrogène. Ce résultat a été confirmé par des calculs théoriques semi-empiriques et ab initio. Ensuite nous avons déterminé expérimentalement les paramètres cinétiques caractérisant la série de réactions  $F + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) et la réaction  $F + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3\text{CHF}$ . Afin de compléter et d'interpréter nos résultats expérimentaux, une étude théorique ab initio a également été réalisée. Par ailleurs, une étude cinétique de la réaction des radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  avec les atomes de chlore a été réalisée à température ambiante. La constante de vitesse, dont la valeur n'avait fait l'objet à ce jour d'aucune détermination publiée dans la littérature, a été mesurée. Une étude théorique ab initio a également été effectuée afin de mieux comprendre et prédire les faits expérimentaux. Le tableau C-1 regroupe l'ensemble des constantes de vitesse mesurées dans ce travail.

La détermination des paramètres cinétiques a été réalisée au moyen de la technique du réacteur tubulaire 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'halogénoalcané. La méthode retenue exige la connaissance de la concentration excédentaire en atomes de fluor pour déterminer la constante de vitesse bimoléculaire recherchée. Pour cela, un titrage chimique in situ, utilisant la réaction  $F + \text{Cl}_2$ , a été effectué pour évaluer la concentration en atomes de fluor. Les profils des concentrations des produits secondaires ( $\text{CF}_4$  et  $\text{FCI}$ ) ont été déterminés en fonction du temps de réaction quand ils ont été observés et un mécanisme expliquant la formation de ces produits secondaires a été examiné et discuté. Les lois de dépendance avec la température des constantes de vitesse régissant la réaction des atomes de fluor avec les halogénométhanés et  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  ont été déterminées dans le domaine de température 296-421 K environ et discutées.

Pour connaître l'influence de la substitution du chlore par le fluor le long de la série de réactions  $F + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques, des calculs théoriques ab initio ont été réalisés. Les caractéristiques (géométries, fréquences

théoriques *ab initio* ont été réalisés. Les caractéristiques (géométries, fréquences vibrationnelles et énergies) ont été déterminées par le programme Gaussian 94 au niveau de théorie PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p). Les valeurs des paramètres d'Arrhénius et leur évolution le long de la série de réactions  $F + \text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ont été examinées et comparées aux valeurs expérimentales. Un accord acceptable a été observé entre les valeurs des constantes de vitesse à température ambiante et celles calculées à ce niveau de théorie en incluant l'effet tunnel.

Dans le but de mieux connaître la réactivité des radicaux peroxyde avec les atomes de chlore, des études expérimentale et théorique ont été réalisées pour la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow$  produits. Les deux réactifs radicalaires sont créés et introduits séparément dans le réacteur à écoulement : les radicaux  $\text{CF}_3\text{O}_2$  ont été formés par la séquence réactionnelle suivante :



et les atomes de Cl ont été créés par décharge micro-ondes. Les expériences ont été conduites dans des conditions de dégénérescence d'ordre avec  $[\text{Cl}]_0 \gg [\text{CF}_3\text{O}_2]_0$ . La concentration excédentaire des atomes de Cl a été évaluée par titrage chimique *in situ* à l'aide de la réaction rapide  $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{Br} \rightarrow \text{Br} + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ . Le profil de concentration du produit ClO a été déterminé en fonction du temps de réaction et nous a permis d'en déduire que la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$  avait lieu de façon prépondérante selon la voie d'abstraction d'un atome d'oxygène. Aucune dépendance de la constante de vitesse en fonction de la pression n'a été observée dans la gamme de pression utilisée. Les caractéristiques (géométries, fréquences vibrationnelles et énergies) de différentes structures intermédiaires (complexes et état de transition cyclique), permettant de prédire et d'expliquer les faits expérimentaux, ont été déterminées par calculs *ab initio* en utilisant la méthode BAC-MP4.

**Tableau C-1 : Paramètres cinétiques déterminés dans ce travail**

REACTION	T (K)	k (cm <sup>3</sup> .molécule <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
$F + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3$	298-398	$(2,2_{-0,7}^{+1,0}) \times 10^{-11} \exp[(-1500 \pm 130) / T]$
$F + \text{CHClF}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{CClF}_2$	298-390	$(2,5_{-0,7}^{+1,0}) \times 10^{-11} \exp[(-1060 \pm 110) / T]$
$F + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_2\text{F}$	297-418	$(2,6_{-0,8}^{+1,1}) \times 10^{-11} \exp[(-860 \pm 120) / T]$
$F + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CCl}_3$	298-421	$(1,6_{-0,3}^{+0,3}) \times 10^{-11} \exp[(-550 \pm 60) / T]$
$F + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3\text{CHF}$	296-381	$(6,5_{-1,6}^{+2,1}) \times 10^{-11} \exp[(-1100 \pm 100) / T]$
$\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$	298	$(1,6 \pm 0,3) \times 10^{-11}$
$\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{ClO}$	298	$(4,2 \pm 0,8) \times 10^{-11}$

**BIBLIOGRAPHIE**

**AFEAS**, *Scientific assessment of stratospheric ozone : 1989, volume II* , World Meteorological Organization, Global ozone research and monitoring project-report n°20

**AMPAC 4.0** © 1992, Semichem 12715 W 66<sup>th</sup> Terrace, Shawnee, KS66216

**Appelman E.H., Clyne M.A.A.**, *Reaction kinetics of ground state fluorine, F<sup>2</sup>P, atoms. Part 2.- Reactions forming inorganic fluorides, studied mass spectrometrically*, J.Chem.Soc., Faraday Trans. part 1, **1975**, vol. 71, 2072-2084

**Aris R.**, *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube*, Proc.Roy.Soc.London, Serie A, **1956**, vol. 235, 67-77

**Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe J.**, *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry*, J.Phys.Chem.Ref.Data, **1992**, vol. 21, 1125-1568

**Bemand P.P., Clyne M.A.A., Watson R.T.**, *Reactions of chlorine oxide radicals. Part 4.- Rate constants for the reactions Cl + OCIO, O + OCIO, H + OCIO, NO + OCIO and O + CIO*, J.Chem.Soc.Faraday.Trans.1, **1973**, vol. 69, 1356-1374

**Bemand P.P., Clyne M.A.A.**, *Kinetic spectroscopy in the far vacuum ultraviolet. Part 2.- Fluorine atom resonance spectrometry and the measurement of F<sup>2</sup>P atom concentrations*, J.Chem.Soc., Faraday Trans. part 2, **1976**, vol. 72, 191-206

**Berry R.J., Ehlers C.J., Burgess D.R. Jr, Zachariah M.R., Marshall P.**, *A computational study of the reactions of atomic hydrogen with fluoromethanes : kinetic and product channels*, Chem.Phys.Lett., **1997**, vol. 269, 107-116

**Bevilacqua T.J., Hanson D.R., Howard C.J.**, *Chemical ionization mass spectrometric studies of the gas-phase reactions CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + NO, CF<sub>3</sub>O + NO and CF<sub>3</sub>O + RH*, J.Phys.Chem., **1993**, vol. 97, 3750-3757

**Bhatnagar A., Carr R.W.**, *Flash photolysis time-resolved mass spectrometric investigations of the reactions of  $CF_3O_2$  and  $CF_3O$  radicals with  $NO$* , Chem.Phys.Lett., 1994, vol. 231, 454-459

**Biggs P., Canosa-Mas C.E., Fracheboud J-M., Percival C.J., Wayne R.P., Shallcross D.E.**, *Kinetics of the self reaction of  $CF_3O_2$  radicals and their reaction with  $O_3$  at 298 K*, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1997, vol. 93, 379-385

**Bottoni A., Poggi G.**, *An ab initio study of hydrogen abstraction by fluorine, chlorine and bromine atoms from ethane and propane*, J.Mol.Structure, 1995, vol. 337, 161-172

**Bourbon C., Brioukov M., Hanoune B., Sawerysyn J-P., Devolder P.**, *Flow tube/LIF measurements of the rate constants for the reactions with  $NO$  of  $CF_3O$  and  $CF_3O_2$  radicals*, Chem.Phys.Lett., 1996, vol. 254, 203-212

**Bozzelli J.W., Kaufman M.**, *Kinetics and mechanisms of the reactions of atomic fluorine with  $CF_3I$  and  $CCl_3Br$* , J.Phys.Chem., 1973, vol. 77, 1748-1752

**Bridier I.**, *Etude cinétique de radicaux peroxy d'intérêt atmosphérique*, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1991

**Brown R.L.**, *Tubular flow reactors with first-order kinetics*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1978, vol. 83, 1-8

**Brun E.A., Martinot-Lagarde A., Mathieu J.**, *Mécanique des fluides*, Tome 1, Fascicule 2 : Ecoulements à une dimension-Conduites, Editeur Dunod, Paris, 1960

**Butkovskaya N.I., Larichev M.N., Leipunskii I.O., Morozov I.I., Tal'roze V.L.**, *Mass-spectrometric investigation of the elemental reaction of fluorine atoms with difluorochloromethane*, Kinet.Catal., 1978, vol. 19, 647-652

**Butler R., Snelson A.**, *Infrared matrix isolation spectra of some perfluoro organic free radicals. 2.  $CF_3O_2$* , J.Phys.Chem., 1979, vol. 83, 3243-3248

Canosa-Mas C., Vipond A., Wayne R., *communication privée*, 1997

Caralp F., Lesclaux R., Dognon A.M., *Kinetics of the reaction of CF<sub>3</sub> with O<sub>2</sub> over the temperature range 233-373 K*, Chem.Phys.Lett., 1986, vol. 129, 433-438

Catoire V., Lesclaux R., Schneider W.F., Wallington T.J., *Kinetics and mechanisms of the self-reactions of CCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and CHCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radicals and their reactions with HO<sub>2</sub>*, J.Phys.Chem., 1996, vol. 100, 14356-14371

Chen S.S., Rodgers A.S., Chao J., Wilhoit R.C., Zwolinski B.J., *Ideal gas thermodynamic of six fluoroethanes*, J.Phys.Chem.Ref.Data, 1975, vol. 4, 441-456

Clyne M.A.A., McKenney D.J., Walker R.F., *Reaction kinetics of ground state fluorine, F(<sup>2</sup>P), atoms. I. Measurement of fluorine atom concentration and the rates of reactions F + CHF<sub>3</sub> and F + Cl<sub>2</sub> using mass spectrometry*, Can.J.Chem., 1973, vol. 51, 3596-3604

Clyne M.A.A., Nip W.S., *Kinetics of fluorine atoms reactions using resonance absorption spectrometry in the far vacuum ultraviolet. Reactions F + HCl, CH<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>F and CHClF<sub>2</sub>*, Int.J.Chem.Kin., 1978, vol. X, 367-387

Clyne M.A.A., Hodgson A., *Kinetics and detection of F(<sup>2</sup>P) atoms in a discharge flow system*, Chem.Phys., 1983, vol. 79, 351-360

Constantin E., Schnell A., *Spectrométrie de masse. Principes et applications*, 1986, Technique et Documentation Lavoisier

Corchado J-C., Espinoza-Garcia J., *Theoretical study of the CH<sub>4</sub> + F → CH<sub>3</sub> + FH reaction. I. Ab initio reaction path*, J.Chem.Phys., 1996, vol. 105, 3152-3159

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1990-1991, Editor Lide D.R. (a) : page 8-45, (b) : page 6-140, (c) : table A105, (d) : pages 9-95/96

**Curtiss L.A., Raghavachari K., Pople J.A.,** *Gaussian-2 theory using reduced Møller-Plesset orders*, J.Chem.Phys., **1993**, vol. 98, 1293-1298

**Daële V. (a), Poulet G.,** *Kinetics and products of the reactions of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> with Cl and ClO*, J.Chim.Phys., **1996**, vol. 93, 1081-1099

**Daële V. (b), Laverdet G., Poulet G.,** *Kinetics of the reactions of CH<sub>3</sub>O with Cl and ClO*, Int.J.Chem.Kin., **1996**, vol. 28, 589-598

**Derby R.I., Hutchinson W.S.,** *Chlorine (IV) oxide*, Inorg.Synth., **1953**, vol. 4, 152-158

**Dewar M.J.S., Thiel W.,** *Ground States of Molecules.38.The MNDO Method. Approximations and Parameters.*, J.Am.Chem.Soc., **1977**, vol. 99, 4899-4907

**Dognon A.M., Caralp F., Lesclaux R.,** *Réactions des radicaux chlorofluorométhyl peroxydes avec NO : Etude cinétique dans le domaine de température compris entre 230 et 430 K*, J.Chim.Phys., **1985**, vol. 82, 349-352

**Ellermann T.,** *Fine structure of the CCl<sub>3</sub> UV absorption spectrum and CCl<sub>3</sub> kinetics*, Chem.Phys.Lett., **1992**, vol. 189, 175-181

**Foon R., McAskill N.A.,** *Kinetics of gas-phase fluorination of halomethanes*, Trans.Faraday.Soc., **1969**, vol. 65, 3005-3012

**Gaussian 94 (Revision C.3),** Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Jonhson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T.A., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C. and Pople J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**

**Gilbert R.G., Smith S.C.**, *Theory of unimolecular and recombination reactions*, 1990, Blackwell Scientific Publication

**Goldberg I.B., Schneider G.R.**, *Kinetic study of the reaction of F with H<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub>H by ESR methods*, J.Chem.Phys., 1976, vol. 65, 147-153

**Hammond G.S.**, *A correlation of reaction rates*, J.Am.Chem.Soc., 1955, vol.77, 334-338

**Handbook of Heat Transfer Fundamentals**, Editor Rohsenow W.M., Hartnett J.P., Ganic E.N., 1985 (2<sup>nd</sup> Edition) Mc Graw-Hill, Inc. (a) : Table 75, (b) : Table 11

**Handbook of Heat Transfer**, Editor Rohsenow W., Hartnett J., 1973, Mc Graw-Hill, Inc

**Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.R., Pople J.A.**, *Ab initio molecular orbital theory*, 1986, John Wiley & sons

**Helleis F., Crowley J.N., Moortgat G.K.**, *Temperature-dependent rate constants and product branching ratios for the gas-phase reactions between CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and ClO*, J.Phys.Chem., 1993, vol. 97, 11464-11473

**Hirschfelder J., Curtiss C., Bird R.**, *Molecular Theory of gases and liquids*, 1954, Editor John Wiley & Sons, Inc

**Howard C.J.**, *Kinetic measurements using flow tubes*, J.Phys.Chem., 1979, vol. 83, 3-9

**Hubert K.P., Herzberg G.**, *Molecular spectra and molecular structure constants of diatomic molecules*, 1979, Van Nostrand, New-York, 1979

**JANAF, 3<sup>rd</sup> Edition**, J.Phys.Chem.Ref.Data, 1985, vol. 14, suppl. 1

**Johnston H.S.**, *Gas phase reaction rate theory*, 1966, The Ronald Press Company, New-York

- Jones W.E., Skolnik E.G.**, *Reactions of fluorine atoms*, Chem.Rev., 1976, vol. 76, 563-592
- Jourdain J-L., Poulet G., Barassin J., Le Bras G., Combourieu J.**, *Mécanismes chimiques de la pollution atmosphérique par les composés halogènes : étude cinétique de réactions élémentaires possibles*, Pollution Atmosphérique, 1977, vol. 75, 256-259
- JPL Publication : De More W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.J.**, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling*, Evaluation number 12, 1997
- Jungkamp T.P.W., Kukui A., Schindler R.N.**, *Determination of rate constants and product branching ratios for the reactions of  $\text{CH}_3\text{O}_2$  and  $\text{CH}_3\text{O}$  with Cl atoms at room temperature*, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1995, vol. 99, 1057-1066
- Kantrowitz A., Grey J.**, *A high intensity source for the molecular beam. Part I. Theoretical*, Review of Scientific Instruments, 1951, vol. 22, 328-332
- Kaufman F.**, *Reactions of oxygen atoms*, Progress in Reaction Kinetics, Editor Porter G., 1961, vol. 1, 3-39
- Keyser L.F.**, *High-pressure flow kinetics. A study of the OH + HCl reaction from 2 to 100 Torr*, J.Phys.Chem., 1984, vol. 88, 4750-4758
- Kistiakowsky G.B., Slichter W.P.**, *A high intensity source for the molecular beam. Part II. Experimental*, Review of Scientific Instruments, 1951, vol. 22, 333-337
- Kolb C.E., Kaufman M.**, *Molecular beam analysis investigation of the reaction between atomic fluorine and carbon tetrachloride*, J.Phys.Chem., 1972, vol. 76, 947-953
- Kushina I.D., Bel'ferman A.L., Shevchuk V.U.**, *Kinetic regularities of the thermal transformation of dichlorofluoromethane*, Kinet.Catal., 1972, vol. 13, 758-764

**Langhaar H.L.**, *Steady flow in the transition length of a straight tube*, J.App.Mech., June 1942, A55-58

**Marcus R.A.**, *Theoretical relations among rate constants, barriers and Brønsted slopes of chemical reactions*, J.Phys.Chem., 1968, vol. 72, 891-899

**Maricq M.M., Szente J.J.**, *Flash photolysis-time resolved UV absorption study of the reactions  $CF_3H + F \rightarrow CF_3 + HF$  and  $CF_3O_2 + CF_3O_2 \rightarrow$  products*, J.Phys.Chem., 1992, vol. 96, 4925-4930

**Maricq M.M., Szente J.J.**, *Upper limits for the rate constants of the reactions  $CF_3O + O_3 \rightarrow CF_3O_2 + O_2$  and  $CF_3O_2 + O_3 \rightarrow CF_3O + 2 O_2$* , Chem.Phys.Lett., 1993, vol. 213, 449-456

**Maricq M.M. (a), Szente J.J., Kaiser E.W., Shi J.**, *Reaction of chlorine atoms with methylperoxy and ethylperoxy radicals*, J.Phys.Chem., 1994, vol. 98, 2083-2089

**Maricq M.M. (b), Szente J.J., Hurley M.D., Wallington T.J.**, *Atmospheric chemistry of HFC-134a : kinetic and mechanistic study of the  $CF_3CFHO_2 + HO_2$  reaction*, J.Phys.Chem., 1994, vol. 98, 8962-8970

**Martell J.M. (a), Mehta A.K., Pacey P.D., Boyd R.J.**, *Properties of transition species in the reaction of hydroxyl with ethane from ab initio calculations and fits to experimental data*, J.Phys.Chem., 1995, vol. 99, 8661-8668

**Martell J.M. (b), Boyd R.J.**, *Ab initio studies of reactions of hydroxyl radicals with fluorinated ethanes*, J.Phys.Chem., 1995, vol. 99, 13402-13411

**Martin J-P., Paraskevopoulos G.**, *A kinetic study of the reactions of OH radicals with fluoroethanes. Estimates of C-H bond strengths in fluoroalkanes*, Can.J.Chem., 1983, vol. 61, 861-865

**Melius C.F.**, *Chemistry and physics of energetic materials*, 1990, Bulusu S.N., Kluwer Academic Publishers : Dordrecht

**Milligan D.E., Jacox M.E., McAuley J.H., Smith C.E.,** *Matrix isolation study of the vacuum-ultraviolet photolysis of the chlorodifluoromethane and dichlorofluoromethane. Infrared spectra of the parent molecular and of the dichloromethyl and dichlorofluoromethyl free radicals*, *J.Mol.Spectrosc.*, **1973**, vol. 45, 377-403

**Moore C., Smith I.W.M., Stewart D.W.A.,** *Rates of processes initiated by pulsed laser production of F atoms in the presence of HCl, CH<sub>4</sub> and CF<sub>3</sub>H*, *Int.J.Chem.Kin.*, **1994**, vol. 26, 813-825

**Moore C., Smith I.W.M.,** *Rate constants for the reactions of fluorine atoms with alkanes and hydrofluorocarbons at room temperature*, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, **1995**, vol. 91, 3041-3044

**Mulcahy M.F.R., Pethard M.R.,** *Errors in determining the rate constant of a first-order gaseous reaction by the flow method*, *Aust.J.Chem.*, **1963**, vol. 16, 527-543

**Nielsen O.J., Ellermann T., Sehested J., Bartkiewicz E., Wallington T.J., Hurley M.D.,** *UV Absorption spectra, kinetics and mechanisms of the self reaction of CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> radicals in the gas phase at 295 K*, *Int.J.Chem.Kin.*, **1992**, vol. 24, 1009-1021

**Ogren P.J.,** *Analytical results for first-order kinetics in flow tube reactors with wall reactions*, *J.Phys.Chem.*, **1975**, vol. 79, 1750-1754

**Pagsberg P., Nielsen O.J.,** *Chemsimul Demonstration Version 1.2*, Risoe National Laboratory, Roskilde, Denmark, **1985**

**Pardo L., Banfelder J.R., Osman R.,** *Theoretical studies of the kinetics, thermochemistry, and mechanism of H-abstraction from methanol and ethanol*, *J.Am.Chem.Soc.*, **1992**, vol. 114, 2382-2390

**Park J-Y., Slagle I.R., Gutman D.,** *Kinetics of the reaction of chlorine atoms with vinyl bromide and its use for measuring chlorine-atoms concentrations*, *J.Phys.Chem.*, **1983**, vol. 87, 1812-1818

**Peeters J., Vertommen J., Langhans I.,** *Rate constants of the reactions of  $CF_3O_2$ ,  $i-C_3H_7O_2$  and  $t-C_4H_9O_2$  with NO*, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., **1992**, vol. 96, 431-436

**Plumb I.C., Ryan K.R.,** *Kinetics of the reaction of  $CF_3O_2$  with NO*, Chem.Phys.Lett., **1982**, vol. 92, 236-238

**Plumb I.C., Ryan K.R.,** *Gas-phase reactions of  $CF_3$  and  $CF_2$  with atomic and molecular fluorine : their significance in plasma etching*, Plasma.Chem.Plasma.Process., **1986**, vol. 6, 11-25

**Poirier R.V., Carr R.W.Jr,** *The use of tubular flow reactors for kinetic studies over extended pressure ranges*, J.Phys.Chem., **1971**, vol. 75, 1593-1601

**Pollock T.J., Jones W.E.,** *Gas phase reactions of fluorine atoms*, Can.J.Chem., **1973**, vol. 51, 2041-2046

**Poppe D., Zimmermann J., Bauer R., Brauers T., Brüning D., Callies J., Dorn H.-P., Hofzumahaus A., Johnen F.-J., Khedim A., Koch H., Koppmann R., London H., Müller K.-P., Neuroth R., Plass-Dülmer C., Platt U., Rohrer F., Röth E.-P., Rudolph J., Schmidt U., Wallasch M., and Ehhalt D.H.,** *Comparison of measured OH concentrations with model calculations*, J.Geophys.Res., **1994**, vol. 99, 16633-16642

**Prochaska F.T., Andrews L.,** *Matrix radiolysis and photoionization of  $CF_3Cl$ . Infrared spectra of  $CFCl_2^+$  and the parent cation*, J.Chem.Phys., **1978**, vol. 68, 5568-5576

**Rayez M-T., Rayez J-C., Sawerysyn J-P.,** *Ab initio of the reactions of chlorine atoms with fluoro- and chloro-substituted methanes*, J.Phys.Chem., **1994**, vol. 98, 11342-11352

**Rodriquez C.F., Sirois S., Hopkinson A.C.,** *Effect of multiple halide substituents on the acidity of methanes and methyl radicals. Electron affinities of chloro- and fluoromethyl radicals*, J.Org.Chem., **1992**, vol. 57, 4869-4876

Rosenstock H.M., Draxl K., Steiner B.W., Herron J.T., *Energetics of the gaseous ions*, J.Phys.Chem.Ref.Data, 1977, vol. 6, Suppl. 1

Rosner D.E., Allendorf H.D., *Kinetics of the attack of refractory solids by atomic and molecular fluorine*, J.Phys.Chem., 1971, vol. 75, 308-317

Ryan K.R., Plumb I.C., *Kinetics of the reactions of CF<sub>3</sub> with O (<sup>3</sup>P) and O<sub>2</sub> at 295 K*, J.Phys.Chem., 1982, vol. 86, 4678-4683

Sawerysyn J.-P., Lafage C., Mériaux B., Tighezza A., *Cinétique de la réaction des atomes de chlore avec le méthane à 294 ± 1 K : une nouvelle étude par la technique du réacteur à écoulement rapide et à décharge couplé à un spectromètre de masse*, J.Chim.Phys., 1987, vol. 84, 1187-1193

Sawerysyn J.-P., Talhaoui A., Mériaux B., Devolder P., *Absolute rate constants for elementary reactions between chlorine atoms and CHF<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl and CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub> at 297 ± 2 K*, Chem.Phys.Lett., 1992, vol. 198, 197-199

Schatz G., Kaufman M., *Chemiluminescence excited by atomic fluorine*, J.Phys.Chem., 1972, vol. 76, 3586-3591

Schug K.P., Wagner H.G., Zabel F., *Gas phase  $\alpha, \alpha$  elimination of hydrogen halides from halomethanes. I. Thermal decomposition of chlorodifluoromethane, trifluoromethane and trichloromethane behind shock waves*, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1979, vol. 83, 167-175

**Scientific Assessment of Ozone Depletion : 1994**, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report n°37, 1995, Genève, Suisse

Sehested J., Nielsen O.J., *Absolute rate constants for the reaction of CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub>O radicals with NO at 295 K*, Chem.Phys.Lett., 1993, vol. 206, 369-375

**Shilov A.E., Sabirova R.D.**, *The mechanism of the first stage in the thermal decomposition of chloromethanes. II- The decomposition of chloroform*, Russ.J.Phys.Chem., **1960**, vol. 34, 408-411

**Simon F.G., Burrows J.O., Schneider W., Moortgat G.K., Crutzen P.J.**, *Study of the reaction  $\text{ClO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{products}$  at 300 K*, J.Phys.Chem., **1989**, vol. 93, 7807-7813

**Singh H.B., Kasting J.F.**, *Chlorine-hydrocarbon photochemistry in the marine troposphere and lower stratosphere*, J.Atmos.Chem., **1988**, vol. 7, 261-285

**Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C., Bogan D.J.**, *HF infrared chemiluminescence. Relative rate constants for hydrogen abstraction from hydrocarbons, substituted methanes and inorganic halides*, J.Phys.Chem., **1977**, vol. 81, 898-905

**Talhaoui A. (a), Louis F., Mériaux B., Devolder P., Sawerysyn J.-P.**, *Temperature dependence of rate coefficients for the reactions of chlorine atoms with halomethanes of type  $\text{CHCl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1$  and  $2$ )*, J.Phys.Chem., **1996**, vol. 100, 2107-2113

**Talhaoui A. (b), Louis F., Devolder P., Mériaux B., Sawerysyn J.-P., Rayez M.-T., Rayez J.-C.**, *Rate coefficients for the reactions of chlorine atoms with haloethanes of type  $\text{CH}_3\text{Cl}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1$  and  $2$ ): experimental and ab initio theoretical studies*, J.Phys.Chem., **1996**, vol. 100, 13531-13538

**Taylor G.**, *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*, Proc.Roy.Soc.London, Serie A, **1953**, vol. 219, 186-203

**Taylor G.**, *Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion*, Proc.Roy.Soc.London, Serie A, **1954**, vol. 225, 473-477

**Turnipseed A., Barone S.B., Ravishankara A.R.**, *Kinetics of the reactions of  $\text{CF}_3\text{O}_x$  radicals with  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_2$* , J.Phys.Chem., **1994**, vol. 98, 4594-4601

Villermaux J., *Diffusion dans un réacteur cylindrique*, Int.J.Heat.Mass.Transfer, 1971, vol. 14, 1963-1981

Walker R.E., *Chemical reaction and diffusion in a catalytic tubular reactor*, Phys.Fluids, 1961, vol. 4, 1211-1216

Wallington T.J., Hurley M.D., Shi J., Maricq M.M., Sehested J., Nielsen O.J., Ellermann T., *A kinetic study of the reaction of fluorine atoms with CH<sub>3</sub>F, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, CF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, CF<sub>3</sub>H, CF<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CICH<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> and CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H at 295 ± 2 K*, Int.J.Chem.Kin., 1993, vol. 25, 651-665

Wallington T.J., Schneider W.F., Sehested J., Nielsen O.J., *Hydrofluorocarbons and stratospheric ozone*, Faraday Discuss., 1995, vol. 100, 55-64

Warnatz J., Wagner H.G., Zetzsch C., *Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von F-Atomen mit Cl<sub>2</sub>*, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1971, vol. 75, 119-121

Wickramaaratchi M.A., Setser D.W., Hildebrandt H., Körbitzer B., Heydtmann H., *Evaluation of HF product distributions deduced from infrared chemiluminescence. II. F atoms reactions*, Chem. Phys., 1985, vol. 94, 109-129

Wörsdörfer U., Heydtmann H., *Bimolecular reactions of fluorine atoms with halogenated methane in the gas phase*, 10<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, University College of Swansea, 1988, A26

Wünsch E., Lluch J.M., Oliva A., Bertran J., *An ab initio study of hydrogen abstraction reactions by fluorine and chlorine atoms*, J.Chim.Phys., 1987, vol. 84, 769-772

Zhitnev Y.N., Zakharchenko A.V., Nordkovich N.Y., Nugaev T.B.H., Tveritina E.A., Tmofeev V.V., *The pulsed homogeneous laser pyrolysis : determination of Arrhenius parameters of CHClF<sub>2</sub> destruction basing on the model of physical and chemical processes*, Laser.Chem., 1991, Vol. 11, 71-81

**ANNEXE A**  
**CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION**  
**DES GAZ PURS OU DES MELANGES BINAIRES**  
**A L'AIDE DE NOMOGRAMMES**

Les nomogrammes caractérisant les propriétés thermophysiques (viscosité, conductivité thermique et diffusion) sont basés sur le potentiel de Lennard-Jones (12-6) :

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{A-1})$$

Le potentiel de Lennard-Jones est caractérisé par deux paramètres : le diamètre de collision efficace à énergie nulle  $\sigma$  et l'énergie maximum d'attraction  $\varepsilon$ . Si les valeurs de  $\sigma$  et de  $\varepsilon/k_B$  (où  $k_B$  est la constante de Boltzmann) sont connus pour quelques molécules [*Handbook of Heat Transfer Fundamentals (a), 1985*], il est nécessaire d'estimer  $\sigma$  et  $\varepsilon/k_B$  à partir des propriétés thermodynamiques du point critique [*Hirschfelder et al., 1954*] :

$$\sigma \approx 0,841 V_c^{1/3} \quad (\text{\AA}) \quad (\text{A-2})$$

$$\frac{\varepsilon}{k_B} \approx 0,77 T_c \quad (\text{K}) \quad (\text{A-3})$$

$V_c$  représente le volume molaire ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $T_c$  la température du gaz au point critique.

### I- Cas d'un gaz pur

Le coefficient d'autodiffusion  $D$  d'un gaz en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  peut être exprimé par la relation suivante [*Hirschfelder et al., 1954*] :

$$D = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3/M}}{P \sigma^2 \Omega^{(1,1)*}} \quad (\text{A-4})$$

avec  $T$  : température absolue (K)

$M$  : masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$P$  : pression (atm)

$\Omega^{(1,1)*}$  : intégrale réduite de collision (sans dimension)

Le rapport du coefficient de diffusion sur le volume molaire  $DP/RT$  est indépendant de la pression et varie peu avec la température (d'un facteur  $\sqrt{T}$ ), il est donné par la relation suivante [*Handbook of Heat Transfer, 1973*] :

$$\frac{DP}{RT} = 32,03 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{1}{\sigma^2} \sqrt{\frac{\epsilon}{M k_B}} \right] \left[ \frac{\sqrt{\frac{k_B T}{\epsilon}}}{\Omega^{(1,1)*}} \right] \quad (\text{A-5})$$

L'équation (A-5) sert de base à l'établissement du nomogramme pour le calcul du coefficient de diffusion (figure A-1). Il suffit de calculer  $\left[ \frac{1}{\sigma^2} \sqrt{\frac{\epsilon}{M k_B}} \right]$  et la température réduite  $\left[ \frac{k_B T}{\epsilon} \right]$  pour en déduire la valeur de  $DP/RT$  en  $\text{g.mole.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$  par le prolongement de la droite obtenue avec les deux points précédents.

## II- Cas d'un mélange binaire

Le coefficient de diffusion binaire  $D_{12}$  entre deux gaz, appelés 1 et 2, peut être mis sous la forme [Hirschfelder et al., 1954] :

$$D_{12} = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / 2 M_1 M_2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}} \quad (\text{A-6})$$

$\sigma_{12}$  : diamètre de collision caractéristique de l'interaction moléculaire entre 1 et 2 (Å)

$\Omega_{12}^{(1,1)*}$  : intégrale de collision réduite, elle est fonction de la température réduite  $k_B T / \epsilon_{12}$

Les paramètres  $\sigma_{12}$  et  $\epsilon_{12}/k_B$  peuvent être déterminés à l'aide des relations suivantes :

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{A-7})$$

$$\frac{\epsilon_{12}}{k_B} = \left( \frac{\epsilon_1}{k_B} \cdot \frac{\epsilon_2}{k_B} \right)^{1/2} \quad (\text{A-8})$$

Il est également nécessaire de calculer la masse molaire  $M_{12}$  à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{1}{M_{12}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{A-9})$$

Le rapport  $DP/RT$  défini par l'équation (A-5) peut être calculé avec  $\sigma_{12}$ ,  $\epsilon_{12}$  et  $M_{12}$ . Les valeurs des paramètres de Lennard-Jones utilisées pour les différents réactifs rencontrés lors de l'étude expérimentale sont rassemblés dans le tableau A-1.

Calcul des coefficients de diffusion des gaz purs ou des mélanges binaires à l'aide de nomogrammes

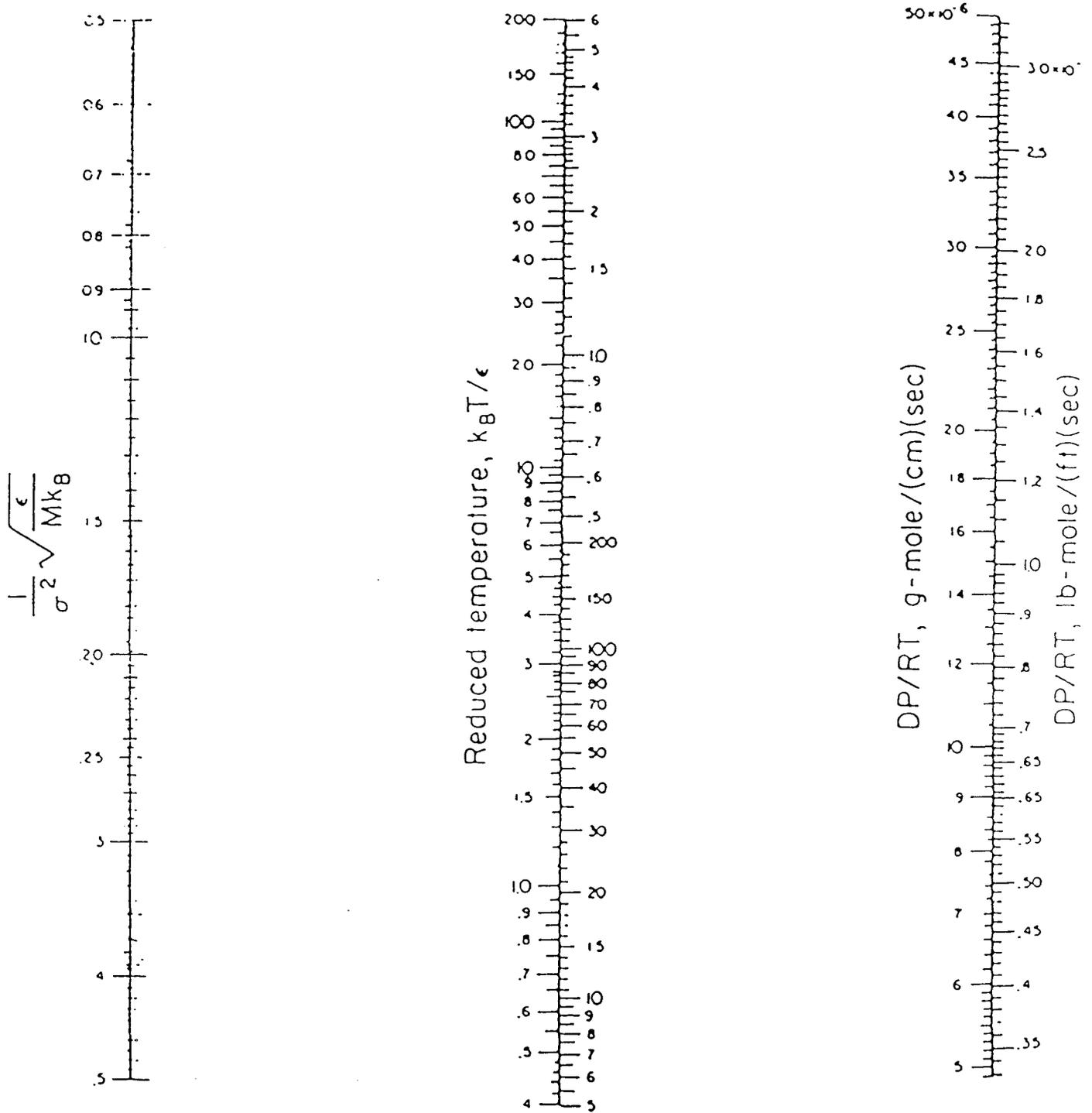


Figure A-1 : Nomogramme utilisé pour le calcul des coefficients de diffusion [Handbook of Heat Transfer]

Tableau A-1 : Paramètres de Lennard-Jones pour les différents réactifs

	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k_B$ (K)
He <sup>a</sup>	2,55	10,22
CHF <sub>3</sub> <sup>a</sup>	4,33	240,0
CHClF <sub>2</sub> <sup>a</sup>	4,68	261,0
CHCl <sub>2</sub> F <sup>b</sup>	4,90	347,6
CHCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	5,39	340,2
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F <sup>c</sup>	4,91	288,0
CF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>d</sup>	4,96	188,0

a : Valeurs tirées du [*Handbook of Heat Transfer Fundamentals (a), 1985*]

b : Valeurs estimées à l'aide des équations (A-2) et (A-3),  $V_c$  et  $T_c$  étant tirés du [*Handbook of Heat Transfer Fundamentals (b), 1985*]

c : Valeurs estimées à l'aide des équations (A-2) et (A-3),  $V_c$  et  $T_c$  étant tirés de [*AFEAS, 1989*]

d : Valeurs assimilées aux valeurs des paramètres de Lennard-Jones de CF<sub>3</sub>Cl comme cela a été suggéré par [*Caralp et al., 1986*]

Les valeurs estimées du coefficient de diffusion D des espèces réactives minoritaires dans l'hélium sont reportées dans le tableau A-2.

Tableau A-2 : Coefficients de diffusion binaires  $D_{X-He}$  estimés à l'aide de nomogrammes à 1 Torr et à température ambiante

X	$D_{X-He}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
CHF <sub>3</sub>	400
CHClF <sub>2</sub>	353
CHCl <sub>2</sub> F	324
CHCl <sub>3</sub>	279
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	332
CF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	335

**ANNEXE B**

**PROPRIETES STRUCTURALES DES REACTIFS  
ET PRODUITS DETERMINEES PAR AB INITIO**

L'optimisation des géométries des réactifs et produits a été effectuée à plusieurs niveaux de théorie pour les différentes réactions étudiées, à savoir :

- la série de réactions  $F + CHCl_{3-x}F_x \rightarrow HF + CCl_{3-x}F_x$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ),

- la réaction  $F + CF_3CH_2F \rightarrow HF + CF_3CHF$ ,

- et la réaction  $CF_3O_2 + Cl \rightarrow$  produits.

Leurs paramètres structuraux sont reportés respectivement dans les tableaux B-1 à B-4. Quant aux valeurs des fréquences vibrationnelles calculées pour ces mêmes composés, elles sont reportées dans les tableaux B-5 à B-7, les modes de vibration étant classés dans l'ordre croissant de leur nombre d'onde. Les enthalpies de formation des réactifs et produits de la réaction  $CF_3O_2 + Cl$  calculées par la méthode BAC-MP4 sont regroupées dans le tableau B-8. Dans les tableaux B-1 à B-8, nous avons également indiqué les valeurs expérimentales des paramètres structuraux et des fréquences vibrationnelles pour ces entités.

**Tableau B-1 : Géométries optimisées<sup>a</sup> des réactifs et des produits de la série de réactions F + CHCl<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2 ou 3) à différents niveaux de théorie**

		UHF/6-31G(d, p)	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d, p)	Valeur expérimentale <sup>b</sup>
<b>CHF<sub>3</sub></b>	r (CH)	1,077	1,089	1,088	1,098
	r (CF)	1,317	1,343	1,335	1,333
	θ (FCH)	110,5	110,5	110,3	110,3
	φ (FFCH)	120,0	120,0	120,0	
<b>CHClF<sub>2</sub></b>	r (CH)	1,073	1,088	1,087	1,090
	r (CCl)	1,759	1,761	1,761	1,740
	r (CF)	1,321	1,350	1,340	1,350
	θ (ClCH)	109,2	109,7	109,4	107,0
	θ (FCH)	110,2	109,9	109,7	
	φ (FCICH)	120,7	120,5	120,5	
<b>CHCl<sub>2</sub>F</b>	r (CH)	1,074	1,088	1,086	1,090
	r (CCl)	1,758	1,761	1,761	1,750
	r (CF)	1,329	1,360	1,350	1,367
	θ (ClCH)	108,5	108,8	108,5	109,8
	θ (FCH)	109,7	109,3	109,2	
	φ (ClFCH)	118,7	118,8	118,9	
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	r (CH)	1,073	1,086	1,084	1,100
	r (CCl)	1,763	1,765	1,766	1,758
	θ (ClCH)	107,6	107,7	107,5	107,5
	φ (ClClCH)	120,0	120,0	120,0	
<b>HF</b>	r (HF)	0,901	0,921	0,913	0,917
<b>CF<sub>3</sub></b>	r (CF)	1,301	1,327	1,318	1,330
	θ (FCF)	111,3	111,2	111,3	112,0
	φ (FFCF)	124,7	124,5	124,9	
<b>CClF<sub>2</sub></b>	r (CF)	1,303	1,330	1,321	
	r (CCl)	1,725	1,726	1,728	
	θ (FCCl)	113,6	113,6	113,7	
	φ (FFCCl)	127,6	129,0	127,7	
<b>CCl<sub>2</sub>F</b>	r (CF)	1,309	1,337	1,327	
	r (CCl)	1,719	1,717	1,719	
	θ (ClCF)	112,9	112,8	112,9	
	φ (ClClCF)	136,6	134,0	136,4	
<b>CCl<sub>3</sub></b>	r (CCl)	1,714	1,711	1,714	1,740
	θ (ClCCl)	117,1	116,9	116,8	120,0
	φ (ClClCCl)	147,0	145,6	145,2	

a : les longueurs de liaison r sont exprimées en Angströms, les angles de liaison θ et les angles dièdres φ en degrés

b : [JANAF 3rd Edition, 1985]

**Tableau B-2 : Géométries<sup>a</sup> optimisées de CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F et CF<sub>3</sub>CHF aux niveaux de théorie UHF/6-31G(d, p) et MP2/6-31G(d, p).**

		UHF/6-31G(d, p)	MP2/6-31G(d, p)	Valeur expérimentale <sup>b</sup>
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	r (C <sub>1</sub> H)	1,081	1,088	1,090
	r (C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> )	1,081	1,088	1,090
	r (CF)	1,324	1,346	1,335
	r (CC <sub>1</sub> )	1,508	1,508	1,525
	r (C <sub>1</sub> F <sub>1</sub> )	1,356	1,382	1,390
	θ (FCC <sub>1</sub> )	109,1	108,6	110,9
	θ (F <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C)	108,7	108,7	109,7
	θ (HC <sub>1</sub> C)	109,1	108,9	109,8
	θ (H <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C)	109,1	108,9	109,8
	φ (F <sub>1</sub> C <sub>1</sub> CF)	180,0	180,0	
	φ (HF <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C)	119,6	119,8	
	φ (H <sub>1</sub> F <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C)	-119,6	-119,8	
CF <sub>3</sub> CHF	r (C <sub>1</sub> H)	1,073	1,079	
	r (CF)	1,320	1,346	
	r (CC <sub>1</sub> )	1,491	1,487	
	r (C <sub>1</sub> F <sub>1</sub> )	1,320	1,341	
	θ (FCC <sub>1</sub> )	112,1	112,3	
	θ (F <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C)	113,6	113,9	
	θ (HC <sub>1</sub> C)	119,9	120,5	
	φ (HC <sub>1</sub> CF)	142,6	144,4	
	φ (F <sub>1</sub> C <sub>1</sub> CH)	175,6	174,3	

a : les longueurs de liaison r sont exprimées en Angströms, les angles de liaison θ et les angles dièdres φ en degrés

b : [Chen et al., 1975]

**Tableau B-3 : Géométries<sup>a,b</sup> de ClO, FCl et de FOCl calculées au niveau de théorie UHF/6-31G(d)**

	ClO	FCl	FOCl
r (ClO)	1,621 (1,546)		1,662
r (FCl)		1,613 (1,628)	
r (FO)			1,368
θ (FOCl)			106,6

a : les longueurs de liaison r sont exprimées en Angströms, les angles de liaison θ en degrés

b : les valeurs expérimentales [JANAF 3<sup>rd</sup> Edition, 1985] sont indiquées entre parenthèses

**Tableau B-4 : Géométries<sup>a,b</sup> de CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>O, <sup>1</sup>CF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, <sup>3</sup>CF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>O et CF<sub>3</sub>Cl calculées au niveau de théorie UHF/6-31G(d)**

	CF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> O	<sup>1</sup> CF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<sup>3</sup> CF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> O	CF <sub>3</sub> Cl
r (CO)	1,372	1,352	1,176	1,366	1,157 (1,174)	
r (OO)	1,315		1,697	1,319		
r (CF <sub>1</sub> )	1,300	1,307	1,277	1,298	1,290 (1,312)	1,306 (1,328)
r (CF <sub>2</sub> )	1,304	1,308	1,268	1,304	1,290 (1,312)	1,306 (1,328)
r (CF <sub>3</sub> )	1,304	1,308				1,306 (1,328)
r (CCl)						1,747 (1,751)
θ (OOC)	110,6		114,5	109,4		
θ (F <sub>1</sub> CO)	106,1	106,7	123,0	108,6	125,9 (126,0)	
θ (F <sub>2</sub> CO)	111,1	111,4	126,4	113,1	125,9 (126,0)	
θ (F <sub>3</sub> CO)	111,1	111,4				
θ (FCCI)						110,3 (110,3)
φ (F <sub>1</sub> COO)	180,0		179,8	168,0		
φ (F <sub>2</sub> COO)	60,6		- 0,3	- 67,4		
φ (F <sub>3</sub> COO)	- 60,6					
φ (F <sub>2</sub> F <sub>1</sub> CO)		119,7			180,0	
φ (F <sub>3</sub> F <sub>1</sub> CO)		- 119,7				
φ (F <sub>2</sub> F <sub>1</sub> CCl)						120,0
φ (F <sub>3</sub> F <sub>1</sub> CCl)						- 120,0

a : les longueurs de liaison r sont exprimées en Angströms, les angles de liaison θ et les angles dièdres φ en degrés

b : les valeurs expérimentales [JANAF 3<sup>rd</sup> Edition, 1985] sont indiquées entre parenthèses

Tableau B-5 : Fréquences vibrationnelles (en  $\text{cm}^{-1}$ ) calculées au niveau de théorie MP2/6-311G(d, p)

Fréquences vibrationnelles	
<b>CHF<sub>3</sub></b>	516, 516, 710, 1164, 1204, 1204, 1449, 1449, 3222 <i>508, 508, 700, 1137, 1152, 1152, 1376, 1376, 3035<sup>a</sup></i>
<b>CHClF<sub>2</sub></b>	379, 426, 607, 845, 1144, 1179, 1392, 1423, 3213 <i>400, 417, 598, 812, 836, 1108, 1312, 1350, 3024<sup>a</sup></i>
<b>CHCl<sub>2</sub>F</b>	291, 386, 472, 767, 853, 1124, 1328, 1380, 3216 <i>270, 368, 455, 741, 806, 1079, 1242, 1313, 3023<sup>a</sup></i>
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	279, 279, 385, 696, 817, 817, 1291, 1291, 3222 <i>261, 261, 363, 680, 774, 774, 1220, 1220, 3034<sup>a</sup></i>
<b>HF</b>	4250 <i>4139<sup>a</sup></i>
<b>CF<sub>3</sub></b>	519, 519, 715, 1122, 1299, 1299 <i>500, 500, 701, 1090, 1259, 1259<sup>a</sup></i>
<b>CClF<sub>2</sub></b>	378, 436, 612, 811, 1192, 1262 <i>599, 761, 1148, 1208<sup>b</sup></i>
<b>CCl<sub>2</sub>F</b>	300, 396, 482, 651, 956, 1196 <i>747, 919, 1142<sup>c</sup></i>
<b>CCl<sub>3</sub></b>	292, 292, 369, 521, 935, 935 <i>240, 240, 450, 460, 898, 898<sup>a</sup></i>

les valeurs expérimentales des fréquences vibrationnelles sont indiquées en italique. a : [JANAF 3<sup>rd</sup> Edition, 1985] ; b : [Milligan et al., 1973] ; c : [Prochaska et al., 1978]

Tableau B-6 : Fréquences vibrationnelles (en  $\text{cm}^{-1}$ ) calculées au niveau de théorie MP2/6-31G(d, p)

Fréquences vibrationnelles	
<b>CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F</b>	114, 216, 358, 412, 530, 549, 668, 865, 1021, 1147, 1246, 1247, 1360, 1363, 1508, 1563, 3170, 3245 <i>120, 225, 352, 408, 539, 549, 665, 842, 885, 972, 1103, 1182, 1298, 1374, 1427, 1464, 2984, 3013<sup>a</sup></i>
<b>CF<sub>3</sub>CHF</b>	86, 213, 352, 419, 517, 556, 673, 724, 884, 1211, 1229, 1254, 1340, 1505, 3325

a : les valeurs expérimentales [Chen et al., 1975] des fréquences vibrationnelles sont indiquées en italique

**Tableau B-7 : Fréquences vibrationnelles calculées au niveau de théorie UHF/6-31G(d) (multipliées par le facteur 0,89 proposé par [Hehre et al., 1986]) des réactifs et produits de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$**

	Fréquences vibrationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CF}_3\text{O}_2$	122, 278, 419, 440, 569, 591, 684, 878, 1120, 1247, 1284, 1337 286, 448, 580, 597, 692, 870, 1092, 1172, 1260, 1303 <sup>a</sup>
$\text{CF}_3\text{O}$	226, 410, 570, 581, 605, 880, 1271, 1273, 1305
$^1\text{CF}_2\text{O}_2$	116, 183, 232, 570, 649, 772, 1003, 1389, 1846
$^3\text{CF}_2\text{O}_2$	100, 302, 457, 560, 639, 1058, 1111, 1233, 1302
$\text{CF}_2\text{O}$	562, 608, 777, 973, 1301, 1946 584, 626, 774, 965, 1249, 1928 <sup>b</sup>
$\text{CF}_3\text{Cl}$	339, 339, 463, 542, 542, 766, 1118, 1263, 1263 350, 350, 474, 560, 560, 782, 1106, 1217, 1217 <sup>b</sup>
$\text{ClO}$	740 866 <sup>b</sup>
$\text{FCl}$	814 785 <sup>b</sup>
$\text{FOCl}$	392, 769, 1024

les valeurs expérimentales des fréquences vibrationnelles sont indiquées en italique. a : [Butler et al., 1979] ; b : [JANAF 3<sup>rd</sup> Edition, 1985]

**Tableau B-8 : Enthalpies de formation  $\Delta H_f^0$  calculées par la méthode BAC-MP4 à 298 K des réactifs et produits de la réaction  $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{Cl}$  <sup>a</sup>**

	$\Delta H_f^0$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{Cl}$	121,3 (120,9)
$\text{CF}_3\text{O}_2$	- 627,3 (- 619,2)
$\text{CF}_3\text{O}$	- 628,4 (- 627,6)
$^1\text{CF}_2\text{O}_2$	- 205,9
$^3\text{CF}_2\text{O}_2$	- 166,1
$\text{CF}_2\text{O}$	- 598,3 (- 606,7)
$\text{CF}_3\text{Cl}$	- 710,6 (- 707,9)
$\text{ClO}$	122,1 (102,1)
$\text{FCl}$	- 69,0 (- 50,6)
$\text{O}_2 (^1\Delta)$	94,1 (94,1)
$\text{O}_2 (^3\Sigma)$	0,0 (0,0)
$\text{FOCl}$	51,9

a : les valeurs expérimentales [JPL, 1997] correspondantes sont indiquées entre parenthèses

**ANNEXE C**

**DESCRIPTION DES METHODES THEORIQUES**

*Dans cette annexe, nous décrirons qualitativement de façon extrêmement succincte les principes généraux mis en oeuvre dans les différentes méthodes théoriques utilisées. Le lecteur intéressé se reportera avec profits aux ouvrages spécialisés comportant tous les concepts et développements mathématiques servant de bases à la chimie quantique et à ces méthodes. Une liste non exhaustive de ces ouvrages est proposée à la fin de cette annexe.*

Pour modéliser à l'échelle moléculaire la réactivité des systèmes chimiques étudiés, nous avons utilisé deux types de méthodes : des méthodes semi-empiriques et des méthodes dites ab initio.

## **I- Approche semi-empirique**

L'approche théorique envisagée est la méthode semi-empirique MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap). Cette méthode de calcul résout l'équation de Schrödinger dans l'approximation des orbitales moléculaires. Elle ne traite que les électrons de valence et néglige le recouvrement différentiel entre les orbitales atomiques centrées sur des atomes différents. Certaines intégrales, étant difficiles à calculer, sont paramétrées à partir de données expérimentales.

## **II- Approche ab initio**

Les méthodes ab initio au contraire des méthodes semi-empiriques n'utilisent aucune valeur expérimentale dans les calculs. Leurs calculs sont seulement basés sur les équations de la mécanique quantique, "les premiers principes" comme les mots ab initio l'indiquent, et sur un petit nombre de constantes physiques :

- la vitesse de la lumière,
- les masses et charges des électrons et des noyaux,
- et la constante de Planck.

Les méthodes ab initio sont basées sur la théorie des orbitales moléculaires et permettent de calculer les propriétés des systèmes atomiques et moléculaires. Elles utilisent un grand nombre de transformations mathématiques et de techniques d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger.

## II-1. Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, l'énergie et de nombreuses propriétés caractérisant un état stationnaire d'un système atomique ou moléculaire peuvent être évaluées par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{C-1})$$

où  $\hat{H}$  est un opérateur différentiel représentant l'énergie totale appelé Hamiltonien.  $E$  est la valeur numérique de l'énergie de l'état stationnaire par rapport à celle d'un état dont le noyau et les électrons sont infiniment séparés et au repos.  $\Psi$  est la fonction d'onde.

L'Hamiltonien est formé d'un terme cinétique et d'un terme potentiel :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{C-2})$$

## II-2. Séparation des mouvements nucléaire et électronique

La première étape dans la simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger est la séparation du mouvement des noyaux et des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). Celle-ci est possible car la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons. On peut donc séparer le problème en deux parties. L'équation de Schrödinger décrivant les mouvements des électrons dans le champ des noyaux fixes :

$$\hat{H}^{\text{elec}} \psi^{\text{elec}}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{\text{eff}}(\vec{R}) \psi^{\text{elec}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{C-3})$$

où  $\vec{R}$  représente les coordonnées de tous les noyaux et  $\vec{r}$  celles des électrons.

La résolution de l'équation C-3 pour la fonction d'onde électronique donne la fonction potentiel nucléaire  $E^{\text{eff}}$ . Celle-ci dépend des coordonnées nucléaires et décrit la surface

d'énergie potentielle (SEP).  $E^{\text{eff}}$  est alors utilisée comme potentiel effectif pour l'Hamiltonien nucléaire.

La surface de potentiel,  $E(\vec{R})$ , est fondamentale pour la description quantitative des structures chimiques et des processus réactionnels (Cf. : Annexe D). L'équation de Schrödinger électronique a plusieurs solutions. La solution  $E(\vec{R})$  la plus basse correspond à la SEP de l'état fondamental électronique.

En pratique, un mouvement nucléaire existe dû à la vibration des noyaux, "vibration du point zéro" correspondant au niveau vibrationnel  $v = 0$ .

## **II-3. Méthodes de calcul de l'énergie électronique**

### ***II-3.1. Théorie des orbitales moléculaires***

Dans la théorie des orbitales moléculaires, on décompose la fonction d'onde totale  $\Psi$  en une combinaison  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  de fonctions monoélectroniques, les orbitales moléculaires. La fonction d'onde  $\Psi$  doit être antisymétrique par rapport à l'échange des électrons. Pour un électron, la fonction est le produit d'une orbitale moléculaire et d'une fonction de spin, cette fonction est appelée spinorbitale. La fonction d'onde  $\Psi$  est alors bâtie comme un déterminant composé de spinorbitales.

### ***II-3.2. Approximation LCAO***

L'approximation *LCAO* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) consiste à exprimer les orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde monoélectroniques prédéfinies et connues sous le nom de fonctions de base. Les fonctions de base sont habituellement centrées sur les noyaux atomiques et ressemblent aux orbitales atomiques. Deux types de fonctions de base sont couramment utilisées : les orbitales atomiques du type de Slater (STO ou Slater-Type atomic Orbital) et les fonctions de type gaussienne.

### II-3.3. Bases

Les orbitales atomiques du type de Slater peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\phi = A \exp (- \zeta r) \quad (C-4)$$

où A est un terme préexponentiel dépendant du paramètre  $\zeta$  définissant la taille de l'orbitale.

Les orbitales du type de Slater fournissent une bonne représentation des orbitales atomiques mais elles ne sont pas appropriées pour les calculs numériques limitant ainsi leur utilisation dans les calculs des orbitales moléculaires.

Les fonctions du type gaussienne sont égales à des puissances de coordonnées cartésiennes  $x, y, z$  multipliées par  $\exp (-\zeta r^2)$ . L'avantage dans l'emploi des fonctions gaussiennes réside dans la facilité du calcul des intégrales biélectroniques. Cependant, leur utilisation présente aussi des inconvénients : le comportement n'est pas correct à la fois près du noyau et à grande distance. La correction de ce mauvais comportement asymptotique nécessite l'emploi d'un grand nombre de gaussiennes. La représentation des orbitales atomiques par une grande base (ayant un grand nombre de fonctions gaussiennes) entraîne l'augmentation du nombre d'intégrales biélectroniques à calculer. Plusieurs problèmes surgissent alors :

- stockage des intégrales biélectroniques,
- nombre important de coefficients à optimiser,
- et nombre important des orbitales moléculaires virtuelles.

Une solution judicieuse, qui permet de surmonter certaines difficultés, consiste à grouper les fonctions gaussiennes primitives en fonctions contractées. Une fonction contractée est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives avec des coefficients fixes, déterminés à partir d'un calcul atomique. Dans la procédure SCF (Cf. : II-4.1.), seuls les coefficients des fonctions contractées sont optimisés.

### II-3.1.1. Bases de type N-XYG

Chaque orbitale atomique est représentée par une gaussienne contractée, elle-même constituée de N gaussiennes primitives alors que les orbitales atomiques de valence sont représentées par deux gaussiennes contractées X et Y. Prenons comme exemple la base 6-31G, les orbitales atomiques de coeur sont représentées par une gaussienne contractée comprenant 6 gaussiennes primitives et les orbitales de valence sont représentées par 2 gaussiennes contractées comprenant respectivement 3 et 1 gaussienne primitive.

### II-3.3.2. Base de type N-XYZG

La seule différence avec la base précédente porte sur la description des orbitales atomiques de valence qui sont maintenant décrites par 3 gaussiennes contractées.

### II-3.3.3. Fonctions de polarisation

Une fonction de polarisation est une fonction dont la valeur du nombre quantique secondaire l est supérieure à celle de valence. Pour l'atome d'hydrogène, la fonction de polarisation est de type p. Pour les atomes lourds, la fonction de polarisation est de type d.

Prenons comme exemple, la base 6-31G(**d**, **p**) : dans ce cas, une fonction de polarisation de type **p** et une fonction de type **d** sont ajoutées respectivement sur chaque atome d'hydrogène et sur chaque atome lourd. Les orbitales de polarisation sont nécessaires pour décrire l'hybridation et la polarisation des nuages atomiques.

### II-3.3.4. Fonctions diffuses

Une fonction diffuse décrit les orbitales atomiques dont la valeur du nombre quantique principal n est supérieure à celle de valence. C'est une gaussienne de faible exposant déterminé par rapport aux états excités des atomes ou molécules. Elle permet aux orbitales d'occuper une plus grande partie de l'espace.

Dans le programme Gaussian 94, l'ajout d'orbitales diffuses de type s et p composées d'une seule gaussienne est représenté sur le signe + placé avant le G :

- un seul + indique qu'une orbitale diffuse est ajoutée sur les atomes lourds,
- deux signes + indiquent qu'une orbitale diffuse est affectée à tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène.

### ***II-3.4. Méthode Hartree-Fock***

#### **II-3.4.1. Méthode Hartree-Fock Restreinte RHF**

Pour les systèmes à couches fermées (possédant un nombre pair d'électrons), la méthode Hartree-Fock consiste à déterminer les meilleures fonctions monoélectroniques pour lesquelles l'énergie électronique soit minimale. L'application du principe variationnel conduit à une série d'équations différentielles monoélectroniques.

La méthode Hartree-Fock a permis la transformation de l'équation de Schrödinger multiélectronique en une série d'équations monoélectroniques. En exprimant chaque orbitale moléculaire en une combinaison linéaire des orbitales atomiques, les équations de Hartree-Fock se transforment en un système d'équations non linéaires : ce sont les équations de Roothaan-Hall.

La résolution des équations, aussi bien celles de Hartree-Fock que celles de Roothaan-Hall, se fait par une méthode itérative jusqu'à la convergence dont le seuil est imposé. Cette résolution numérique itérative porte le nom de SCF (Self Consistent Field) ou méthode du champ auto-cohérent.

#### **II-3.4.2. Méthode Hartree-Fock Non Restreinte UHF**

Pour des systèmes à couches ouvertes, on lève la contrainte des électrons de chaque paire d'être affectés aux spinorbitales de même partie spatiale. La méthode UHF peut donner une bonne approximation des structures électroniques et de certaines réactions chimiques des systèmes à couches ouvertes comme les radicaux et les états électroniques excités de haute

multiplicité. Malheureusement, les fonctions obtenues ne sont plus fonctions propres de l'opérateur de spin  $\hat{S}^2$  et il faut quelquefois corriger l'énergie pour tenir compte de ce fait.

### II-3.5. Méthodes de corrélation

Les méthodes RHF ou UHF ne rendent pas compte de la corrélation des mouvements électroniques telle qu'elle apparaît dans la réalité.

La différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte représente l'énergie de corrélation, soit environ 1 % de l'énergie totale, mais elle est très importante pour une description correcte des propriétés moléculaires. Il existe deux méthodes de prise en compte d'une partie de la corrélation : la méthode perturbative et la méthode variationnelle.

#### II-3.5.1. Méthode perturbative

La méthode perturbative de Møller et Plesset (utilisée dans le programme Gaussian) repose sur la théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger dont le principe est de décomposer l'Hamiltonien en deux parties :

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (C-5)$$

où  $\hat{H}_0$  est l'opérateur tel que la matrice des éléments

$$\int \dots \int \Psi_s \hat{H}_0 \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (C-6)$$

soit diagonale. La perturbation est définie par

$$\lambda \hat{V} = \lambda (\hat{H} - \hat{H}_0) \quad (C-7)$$

où  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien correct et  $\lambda$  un paramètre sans dimension.

Les expressions donnant la fonction d'onde  $\Psi$  et l'énergie  $E$  pour un système décrit par l'Hamiltonien  $\hat{H}_\lambda$  peuvent être développées en puissances de  $\lambda$  selon la théorie de Rayleigh-Schrödinger :

$$\Psi_\lambda = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (C-8)$$

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (C-9)$$

Les méthodes perturbatives dites MPn (Møller-Plesset  $n^{\text{th}}$  order) sont obtenues en posant  $\lambda = 1$  et en coupant ces séries à l'ordre  $n$  ( $n = 2$  ou  $4$ ). Les méthodes MPn n'obéissent pas au principe variationnel. En particulier, le calcul MP2 montre qu'il surestime l'énergie de corrélation tandis qu'un calcul MP3 donne une énergie totale plus faible que celle estimée au niveau MP2. Si le calcul doit être conduit à un niveau de théorie plus élevé, il est nécessaire d'aller jusqu'au quatrième ordre afin d'obtenir une amélioration qualitative des résultats. Aujourd'hui, le coût relativement faible en temps de calcul fait du calcul MP2 l'un des plus utilisés. Mais il est en général utilisé quand l'état du système peut être représenté par un seul déterminant.

### II-3.5.2. Méthode variationnelle

La méthode de l'interaction de configurations appelée CI est une méthode plus précise mais beaucoup plus coûteuse en temps de calcul que la méthode perturbative. La fonction d'onde n'est plus représentée par un déterminant mais par une combinaison linéaire de déterminants. Toutes les fonctions de configurations excitées sont construites à partir de la configuration mère  $\Psi_0$  par excitation des électrons des spinorbitales occupées vers les spinorbitales virtuelles dans  $\Psi_0$ . Pour n'importe quel système, l'interaction de configurations peut être coupée après un certain nombre d'excitations (le plus souvent simple ou double excitations).

### II-3.6. Méthodes de projection

Les fonctions d'onde UHF ou MPn ( $n = 2$  ou  $4$ ) à un seul déterminant ne sont pas en général des fonctions propres de l'opérateur  $\hat{S}^2$ , par conséquent, l'état représenté n'est pas un état spectroscopique pur de spin mais une combinaison d'états de multiplicités différentes dont il est toujours possible mais fastidieux d'extraire une composante par l'emploi d'un opérateur de projection.

Cet opérateur, qui sélectionne un état quelconque, est un opérateur qui annihile simultanément toutes les composantes d'autres multiplicités.

A l'aide de cet opérateur, les méthodes, dites PUHF ou PMPn (incluses dans le programme Gaussian) permettent de transformer les fonctions UHF ou MPn en des fonctions propres de  $\hat{S}^2$ .

#### **II-4. Unités atomiques**

Les équations fondamentales de la mécanique quantique sont toujours exprimées dans des unités définies pour simplifier leur forme en éliminant les constantes physiques fondamentales.

L'unité atomique de longueur est le rayon de Bohr ( $a_0$ ), il est défini par l'expression suivante :

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (\text{C-10})$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $m$  et  $e$  sont respectivement la masse et la charge d'un électron. Un Bohr correspond à 0,5292 Å (rayon covalent de l'atome d'hydrogène).

L'énergie  $E_H$  (en Hartree) est l'énergie de répulsion entre deux électrons séparés par 1 Bohr :

$$E_H = \frac{e}{a_0} \quad (\text{C-11})$$

1 Hartree est égal à 627,5 kcal.mol<sup>-1</sup> soit 2625,5 kJ.mol<sup>-1</sup>.

#### **II-5. Exemples de temps de calculs**

Les calculs ab initio ont été effectués sur les plates-formes Cray C98/C94 du centre de calcul IDRIS à Orsay en utilisant le programme Gaussian 94. A titre d'exemple, les temps de calcul concernant la localisation et la caractérisation de l'état de transition de la réaction F...H...CCl<sub>2</sub>F aux différents niveaux de théorie utilisés sont reportés dans le tableau C-1.

**Tableau C-1 : Exemples de temps de calculs (en minutes) sur le Cray C98/C94 pour l'optimisation de la géométrie, les calculs des fréquences vibrationnelles et de l'énergie électronique de l'état de transition de la réaction F...H...CCl<sub>2</sub>F à différents niveaux de théorie**

	Optimisation de la géométrie	Calcul des fréquences vibrationnelles	Calcul de l'énergie électronique
PMP4/6-31G(d, p)//UHF/6-31G(d, p)	10	8	120
G2MP2//MP2/6-31G(d)	70	52	333
PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p)	206	155	

## II-6. Méthodes d'estimation

### II-6.1. Méthode G2MP2

L'énergie calculée à 298 K au niveau de théorie G2MP2 [Curtiss et al., 1993] est égale à :

$$E(\text{G2MP2}) = E[\text{QCISD(T)/6-311G(d, p)}] + \Delta_{\text{MP2}} + \text{HLC} + E(\text{ZPE} + \text{STE}) \quad (\text{C-12})$$

avec 
$$\Delta_{\text{MP2}} = E[\text{MP2/6-311+G(3df, 2p)}] - E[\text{MP2/6-311G(d, p)}]$$

$$\text{HLC} = -A \times \alpha - B \times \beta$$

Le terme HLC (Higher Level Correction) est un terme semi-empirique dont le paramètre A a été ajusté en comparant les valeurs calculées des énergies d'atomisation de 125 composés avec les valeurs expérimentales. Le valeur de B est la même que celle utilisée dans la théorie G1 où il y avait une erreur dans le calcul de l'énergie de l'atome d'hydrogène. Dans le cas de la théorie G2MP2, nous avons  $A = 4,81 \cdot 10^{-3}$  Hartree et  $B = 0,19 \cdot 10^{-3}$  Hartree.  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les électrons de valence avec  $\beta \geq \alpha$ . Par exemple, pour CHCl<sub>3</sub>, il y a 26 électrons de valence :  $\alpha + \beta = 4 + 1 + 3 \times 7 = 26$ , d'où  $\alpha = 13$  et  $\beta = 13$ .

Cette méthode tient donc compte du manque d'énergie de corrélation dû à la troncature de la base utilisé par l'intermédiaire du terme  $\Delta_{MP2}$ .

## II-6.2. Méthode ISO-M

### II-6.2.1. Principe de la méthode

La méthode ISO-M [Rayez *et al.*, 1994] est une méthode semi-empirique permettant de calculer l'enthalpie de réaction et l'énergie d'activation d'une réaction chimique. La première étape de cette méthode consiste à calculer l'enthalpie de réaction  $\Delta H_R^0$  (ISO) de manière indirecte à l'aide d'une réaction isodesmique. La propriété spécifique de cette réaction est qu'il y a le même nombre et le même type de liaisons entre les réactifs et les produits.

La deuxième étape de cette méthode concerne le calcul de l'énergie d'activation. Elle se base sur le principe de la barrière intrinsèque introduite par [Marcus, 1968]. La barrière intrinsèque est la barrière énergétique d'activation d'une réaction athermique. Elle est directement reliée à la nature des liaisons formées et rompues. L'énergie d'activation  $E_a$  est reliée à la barrière intrinsèque  $E_{int}$  et à l'enthalpie de la réaction  $\Delta H_R^0$  par la relation suivante :

$$E_a = E_{int} + \frac{\Delta H_R^0 (ISO)}{2} + \frac{\Delta H_R^0 (ISO)^2}{16 E_{int}} \quad (C-13)$$

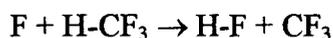
Si  $E_{int}$  et  $\Delta H_R^0$  sont connus, alors  $E_a$  peut être déterminé. En exprimant  $E_{int}$  en fonction des grandeurs  $E_a$  et  $\Delta H_R^0$  calculées au niveau de théorie PMP2/6-311G(d, p) à partir de l'équation C-13, nous obtenons :

$$E_{int}^2 + E_{int} \left[ \frac{\Delta H_R^0}{2} - E_a \right] + \frac{\Delta H_R^0{}^2}{16} = 0 \quad (C-14)$$

La résolution de cette équation de second degré fournit la valeur de  $E_{int}$ . En reportant cette valeur dans l'équation C-13, nous pouvons en déduire la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ .

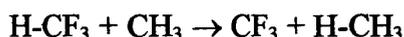
### II-6.2.2. Exemple d'application

Nous avons retenu comme exemple d'application de la méthode ISO-M le cas de la réaction :



avec 
$$\Delta H_R^0 = D_{298}(H-CF_3) - D_{298}(H-F) \quad (C-15)$$

L'énergie de dissociation de la liaison C-H est déterminée à partir de l'enthalpie obtenue par calculs ab initio de la réaction isodesmique suivante :



avec 
$$\Delta H_R^0 = D_{298}(H-CF_3) - D_{298}(H-CH_3) \quad (C-16)$$

L'enthalpie de la réaction isodesmique a été calculée au niveau de théorie PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p) en incluant la correction due à la correction vibrationnelle  $\Delta ZPE$  et la correction thermique  $\Delta STE$ . Nous obtenons une valeur de 8,4 kJ.mol<sup>-1</sup> ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de 7,9 kJ.mol<sup>-1</sup> se basant sur les enthalpies de formation tirées de [JPL, 1997]. En utilisant la valeur expérimentale de  $D_{298}(H-CH_3) = 438,4$  kJ.mol<sup>-1</sup> [CRC Handbook of Chemistry and Physics (d)], nous en déduisons la valeur de l'énergie de dissociation de la liaison C-H dans CHF<sub>3</sub> :

$$D_{298}(H-CF_3) = 446,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de 446,4 kJ.mol<sup>-1</sup> [CRC Handbook of Chemistry and Physics (d)]. Par conséquent, à partir de l'équation C-15 et de la valeur expérimentale de  $D_{298}(H-F)$  égale à 570,3 kJ.mol<sup>-1</sup> [Hubert et al., 1979], nous tirons la valeur de l'enthalpie de la réaction :

$$\Delta H_R^0(\text{ISO}) = -123,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

également en bon accord avec la valeur expérimentale de -122,6 kJ.mol<sup>-1</sup> obtenue en se basant sur les enthalpies de formation tirées de [JPL, 1997].

A condition que l'on ait  $|\Delta H_R^0| < 4 \times E_{\text{int}}$ , la résolution de l'équation C-14 dans laquelle nous utilisons les valeurs calculées de  $\Delta H_R^0$  et  $E_a$  au niveau de théorie PMP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p) conduit à la valeur suivante pour  $E_{\text{int}}$  :

$$E_{\text{int}} = 65,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En reportant cette valeur dans l'équation C-13, il est alors possible d'estimer à partir de la valeur de  $\Delta H_{\text{R}}^0$  (ISO) l'énergie d'activation, notée  $E_{\text{a}}$  (ISO-M), de la réaction  $\text{F} + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3$  (Cf. : Chapitre III).

### II-6.3. Méthode BAC-MP4

La méthode BAC-MP4 [Melius, 1990] est une méthode semi-empirique permettant d'estimer l'enthalpie de formation d'une espèce chimique.

Ce calcul s'effectue en deux étapes :

- en utilisant le programme Gaussian 94, l'optimisation de la géométrie et le calcul des fréquences vibrationnelles sont effectués au niveau de théorie UHF/6-31G(d). A ce niveau, les fréquences vibrationnelles sont multipliées par le facteur 0,89 proposé par [Hehre et al., 1986]. Les énergies sont calculées ensuite au niveau MP4/6-31G(d, p) prenant ainsi en compte la corrélation électronique au niveau perturbatif.

- puis, en utilisant le programme BAC de Melius, les résultats obtenus sont améliorés par des corrections semi-empiriques proposées par Melius à partir des approximations d'additivité des liaisons (Bond Additivity Corrections) pour prendre en compte les erreurs systématiques faites dans les calculs ab initio. Les valeurs de ces corrections BAC dépendent surtout de la nature des liaisons et de leur longueur, mais elles sont aussi fonction de l'atome voisin. Pour les systèmes à couche ouverte, des corrections sont faites pour éviter la contamination du spin.

**Ouvrages à consulter :**

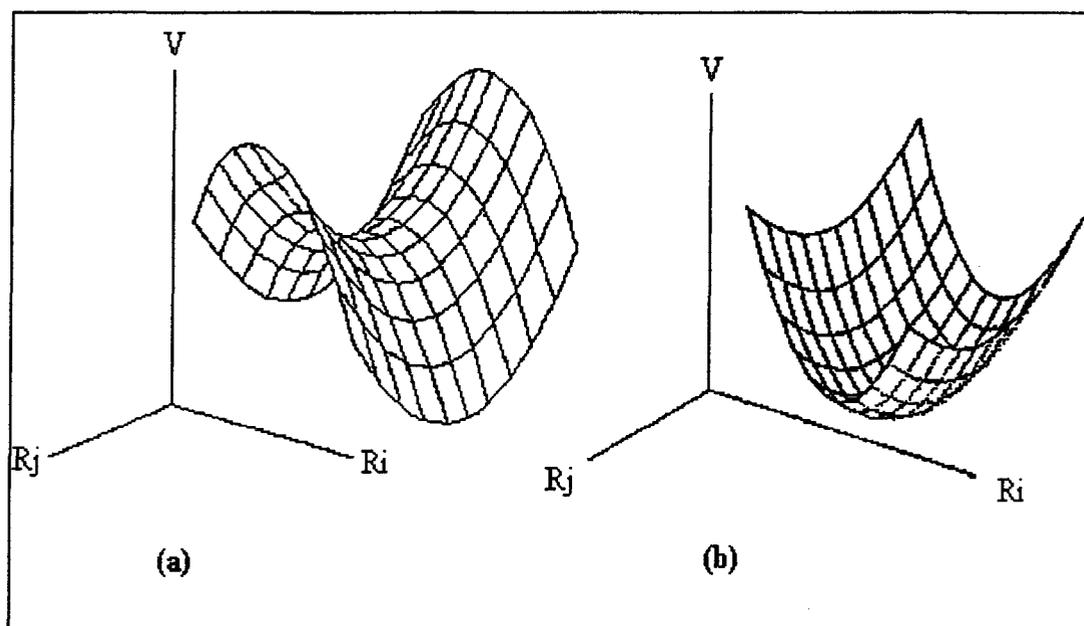
- *Ab initio molecular orbital calculations for chemists*, Richards W.G., Cooper D.L., 1983, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford
- *Advances theories and computational approaches to the electronic structure of molecules*, Dykstra C.E., 1984, Reidel
- *Ab initio molecular orbital theory*, Hehre J., Radom L., Schleyer P.R., Pople J.A., 1986, John Wiley & sons
- *Ab initio methods in quantum chemistry, Part I/Part II*, Lawley K.P., 1987, Chichester
- *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Rivail J-L., 1989, Editions du CNRS
- *Computational quantum chemistry*, Hinchliffe A., 1989, John Wiley & sons
- *Methods in molecular quantum mechanics*, McWeeny R., 1989, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, London
- *Structure électronique et liaison chimique*. Boisgard R., Chartier D., Ducasse A., Hoarau J., Lalanne J.-R., Mauhourat M.-B., Rayez J.-C., Rivoal F., Rullière C., Veyret B. 1992, Masson
- *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Foresman J.B. and Frisch A., Second Edition, 1996, Gaussian Inc.

**ANNEXE D**  
**METHODES DE CALCUL DES PARAMETRES**  
**THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES**

### I- Notions de surface d'énergie potentielle

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie potentielle  $V$  d'un système d'atomes en interaction est égale à l'énergie électronique du système et dépend des coordonnées nucléaires susceptibles de jouer un rôle dans la réaction étudiée. Il existe deux principaux types de comportement local de surface d'énergie potentielle (figure D-1) :

- les surfaces présentant un "col" ou "point selle" (a),
- les surfaces présentant un "puits" (b).



**Figure D-1 : Exemples de comportement local de surface d'énergie potentielle d'après [Gilbert et Smith, 1990]**

De manière générale, un système comportant  $N$  atomes a  $(3N-6)$  degrés de liberté internes, les six autres degrés étant la rotation et la translation du système dans son ensemble.

Un puits est caractérisé par le fait que les dérivées premières de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires sont nulles et que les dérivées secondes sont toutes positives. Ce puits correspond à une structure stable du système considéré.

Lors d'une réaction, l'un des degrés de liberté correspond à un déplacement infinitésimal le long du chemin réactionnel (mode critique). Les  $(3N-7)$  degrés de liberté restants définissent les mouvements orthogonaux au chemin réactionnel.

Si l'on suppose que la surface d'énergie potentielle a une variation quadratique en fonction des coordonnées nucléaires  $R$ , et que les  $3N-6$  degrés de liberté sont des vibreurs, on peut calculer les modes normaux de vibration. Chaque vecteur propre représente un mouvement de vibration et sa valeur propre associée, la fréquence vibrationnelle.

Au point selle, les dérivées premières et secondes du potentiel sont :

- selon le chemin réactionnel :

$$\frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial R_i^2} < 0 \quad (\text{D-1})$$

- selon la coordonnée orthogonale au chemin réactionnel :

$$\frac{\partial V}{\partial R_j} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial R_j^2} > 0 \quad (\text{D-2})$$

Le fait qu'au point selle :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_i^2} (=f_r) < 0$$

suppose que la fréquence  $\nu$  associée au déplacement le long du chemin réactionnel soit imaginaire car l'on a :

$$f_r = 4 \pi^2 \nu^2 \mu \quad (\text{D-3})$$

où  $f_r$  est la constante de force et  $\mu$  la masse réduite.

Par contre, les fréquences associées aux déplacements orthogonaux au chemin réactionnel sont toutes réelles car nous avons :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_j^2} (=f_r) > 0$$

Dans le cas d'une réaction du type  $A + BC \rightarrow AB + C$ , les chemins réactionnels présentant un "col" (a) ou un "puits" (b) sont représentés sur la figure D-2.

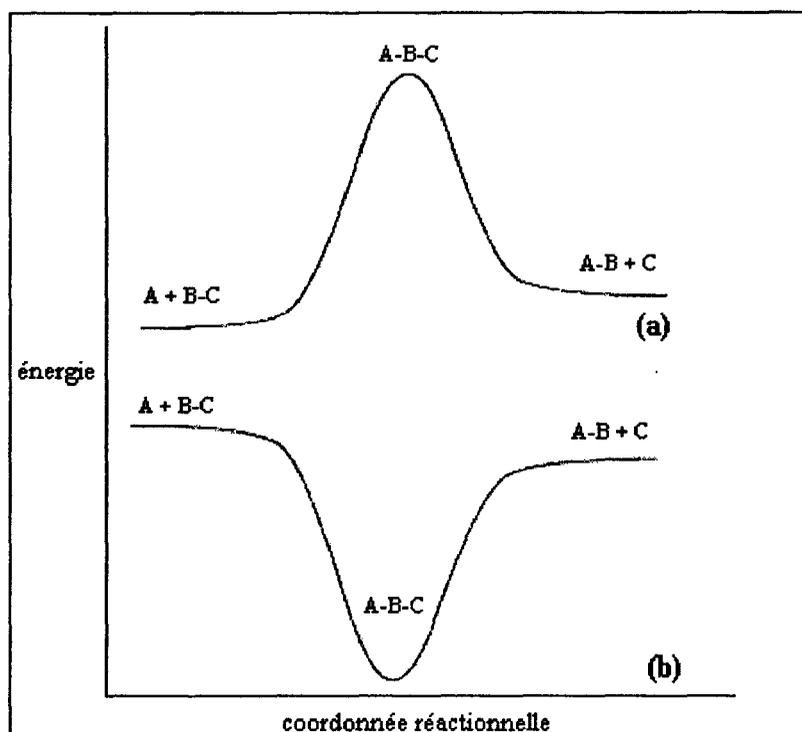


Figure D-2 : Diagramme énergétique pour une réaction du type  $A + BC \rightarrow AB + C$  présentant un "col" (a) ou un "puits" (b)

## II- Calcul des fréquences vibrationnelles et de l'entropie molaire

Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration joue un rôle très important dans l'utilisation de la théorie comme moyen de caractérisation de surfaces d'énergie potentielle. Elles peuvent être utilisées pour caractériser les points stationnaires, distinguer les minima locaux qui ont toutes les fréquences réelles des points selles qui ont une seule fréquence imaginaire. Les fréquences vibrationnelles des modes normaux ainsi que les caractéristiques géométriques permettent d'estimer les propriétés thermodynamiques des molécules stables mais aussi des structures de transition.

L'entropie molaire est estimée à l'aide des relations classiques de thermodynamique statistique en utilisant les moments principaux d'inertie et les fréquences vibrationnelles obtenus par les calculs.

**III- Calcul du facteur préexponentiel**

Dans le cas d'une réaction en phase gazeuse du type  $A + BC \rightarrow AB + C$ , le facteur préexponentiel est défini dans la théorie de l'état de transition par l'expression suivante :

$$A = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \left( \frac{R' T}{P_0} \right)^{-\Delta^* n} e^{(1-\Delta^* n)} e^{\left( \frac{\Delta^* S^0}{R} \right)} \quad (D-4)$$

avec  $k_B$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

$h$  : constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ )

$T$  : température (K)

$R'$  : constante des gaz parfaits exprimée en  $\text{l.bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$P_0$  : pression standard (1 bar)

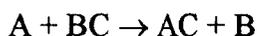
$\Delta^* n$  : variation de stoechiométrie entre l'état de transition et les réactifs ( $\Delta^* n = -1$ )

$\Delta^* S^0$  : entropie standard d'activation de la réaction

L'entropie standard d'activation  $\Delta^* S^0$  est égale à la différence entre l'entropie standard de l'état de transition et celle des réactifs amputée de la contribution de la coordonnée de réaction.

**IV- Calcul de l'enthalpie de réaction et de l'énergie d'activation**

Considérons une réaction chimique en phase gazeuse du type :



L'énergie mise en jeu dans la réaction peut être définie à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta V = V_{\text{produits}} - V_{\text{réactifs}} \quad (D-5)$$

où  $V_{\text{réactifs}}$  et  $V_{\text{produits}}$  sont les valeurs des énergies potentielles des réactifs et des produits.

Dans le cas d'une réaction exothermique représentée par la figure D-3, nous avons :

$$\Delta V < 0$$

Pour effectuer un calcul réaliste de l'énergie, il faut prendre en compte la contribution due à l'énergie vibrationnelle.

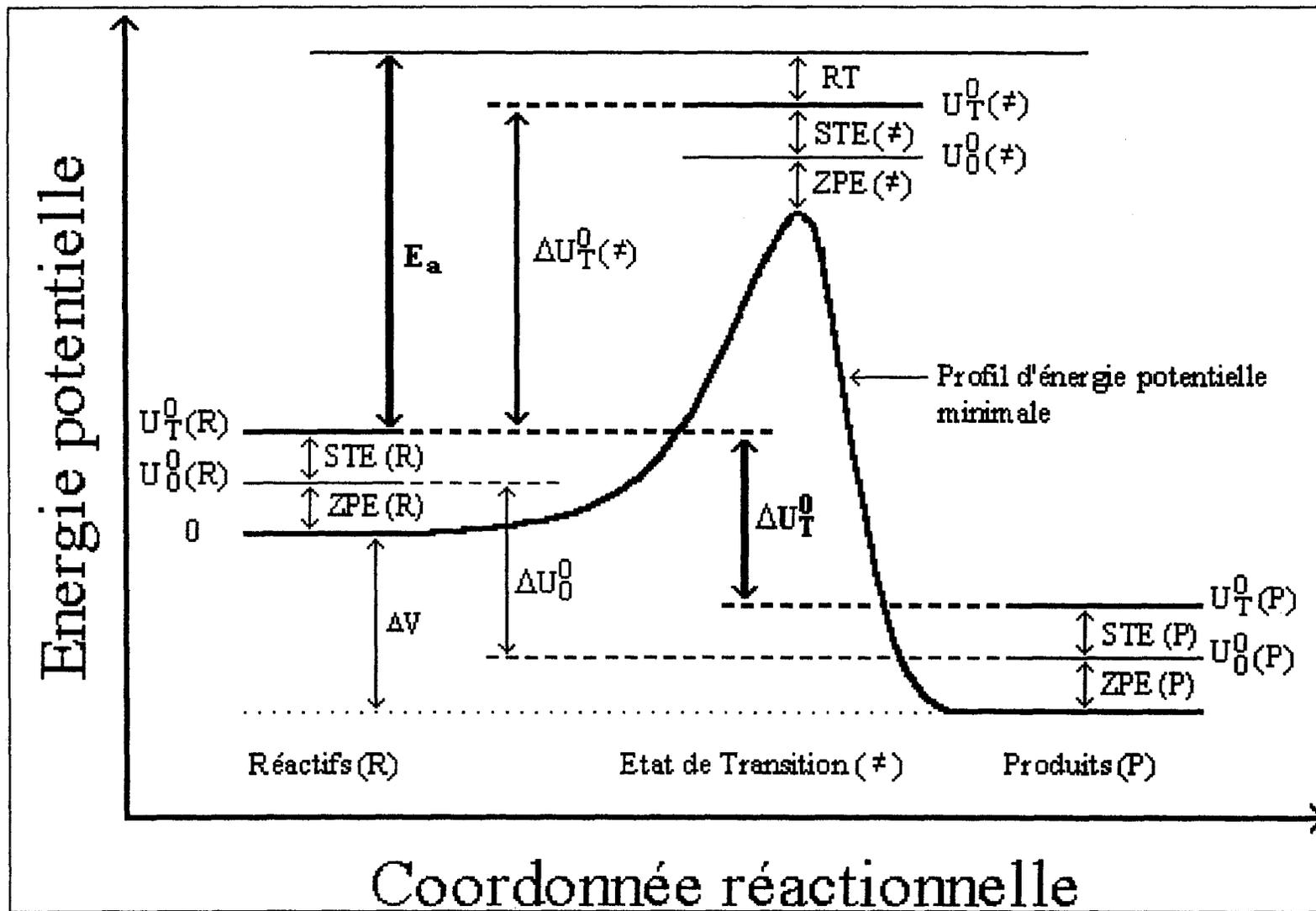


Figure D-3 : Diagramme énergétique associé à une réaction chimique en phase gazeuse de type  $A + BC \rightarrow AB + C$

Dans le cas de l'approximation de l'oscillateur harmonique, l'énergie vibrationnelle du point zéro ZPE (Zero Point Energy) du système à un point stationnaire est donnée par la relation suivante :

$$\text{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_i h \nu_i \quad (\text{D-6})$$

où la somme porte sur les  $3N-6$  degrés de liberté ( $3N-7$  pour un point selle).

Afin de calculer l'énergie mise en jeu dans la réaction chimique à une température  $T$  quelconque, l'énergie totale STE (Sum of Thermal Energies) du système à un point stationnaire est donnée par la relation suivante :

$$\text{STE} = U_T^0 - U_0^0 = \int_0^T \Delta C_v dT \quad (\text{D-7})$$

avec  $U_T^0$  et  $U_0^0$  : énergies internes du système à  $T$  et  $0$  K

$\Delta C_v$  : variation de la capacité calorifique du système à volume constant

Dans le cas d'une réaction s'accompagnant d'une variation de stoechiométrie nulle entre les états final et initial ( $\Delta n = 0$ ), la variation d'enthalpie de la réaction à  $T$  est égale à la variation d'énergie interne :

$$\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + \Delta n RT = \Delta U_T^0 = U_T^0(\text{P}) - U_T^0(\text{R}) \quad (\text{D-8})$$

où  $U_T^0(\text{P})$  et  $U_T^0(\text{R})$  représentent respectivement les énergies internes des produits (P) et des réactifs (R) à  $T$ .

De même, nous pouvons définir l'enthalpie d'activation à  $T$  :

$$\Delta^\ddagger H_T^0 = \Delta^\ddagger U_T^0 + \Delta^\ddagger n RT = \Delta^\ddagger U_T^0 - RT \quad (\text{D-9})$$

avec 
$$\Delta^\ddagger U_T^0 = U_T^0(\ddagger) - U_T^0(\text{R}) \quad (\text{D-10})$$

où  $U_T^0(\ddagger)$  et  $U_T^0(\text{R})$  représentent respectivement les énergies internes de l'état de transition ( $\ddagger$ ) et des réactifs (R) à  $T$ .

Sachant que l'énergie d'activation  $E_a$  est reliée à l'enthalpie d'activation par la relation suivante :

$$E_a = \Delta^\ddagger H_T^0 + (1 - \Delta^\ddagger n) RT = \Delta^\ddagger H_T^0 + 2 RT \quad (D-11)$$

soit également 
$$E_a = \Delta^\ddagger U_T^0 + RT \quad (D-12)$$

### V- Effet tunnel

Pour des réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène, nous avons effectué un calcul unidimensionnel de l'effet tunnel en représentant le profil énergétique de la réaction par un potentiel asymétrique d'Eckart. Celui-ci est défini par la hauteur des barrières d'entrée  $V_1$  et de sortie  $V_2$ . Nous avons utilisé le développement de [Johnston, 1966] pour évaluer  $\Gamma^*$  qui est défini par l'expression suivante dans le cas où  $V_2 > V_1$  :

$$\Gamma^* = \frac{k_{\text{quantique}}}{k_{\text{classique}}} = \frac{e^{\left(\frac{V_1}{kT}\right)}}{kT} \int_0^\infty \kappa(E) e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} dE \quad (D-13)$$

avec  $\kappa(E)$  : coefficient de transmission

Il est clair qu'à une température donnée, le facteur  $\Gamma^*$  dépend de deux paramètres topologiques liés au chemin réactionnel :

- la barrière d'entrée  $V_1$ ,
- le module de la fréquence imaginaire au point selle.

A température ambiante, la constante de vitesse prenant en compte la correction due à l'effet tunnel est donc égale à  $\Gamma^* \times k$ .

