

50376
1997
54

Numéro d'ordre :

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides, réactivité

par CHRISTINE BOURBON



ETUDE CINETIQUE DU RADICAL TRIFLUOROMETHOXY (CF₃O) AVEC QUELQUES COMPOSES DE L'ATMOSPHERE

soutenue le 31 Janvier 1997 devant la Commission d'Examen

Président du jury	M. Wartel	Professeur à l'Université de Lille I
Rapporteurs	H. Hippler	Professeur à l'Université de Karlsruhe (Allemagne)
	C. Vinckier	Professeur à l'Université de Leuven (Belgique)
Membres	F. Caralp	Chargée de Recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux
	R.P. Wayne	Professeur à l'Université d'Oxford (Royaume Uni)
	J. Malicet	Professeur à l'Université de Reims
	P. Devolder	Directeur de recherche au CNRS à l'Université de Lille

RESUME

Le radical trifluorométhoxy (CF_3O) constitue une espèce intermédiaire importante dans le mécanisme d'oxydation atmosphérique d'un certain nombre de substitués des fréons. Afin de déterminer l'impact environnemental de ces substitués, les constantes de vitesse des réactions de CF_3O avec les composés traces atmosphériques, CH_4 , C_2H_6 , $i\text{C}_4\text{H}_{10}$, NO , NO_2 et O_3 ont été mesurées. La technique expérimentale employée est celle du Réacteur à Ecoulement Rapide associée à une détection par Fluorescence Induite par Laser du radical CF_3O . Pour les réactions avec le méthane, l'éthane et l'isobutane, la constante de vitesse a été déterminée en fonction de la température (298-573K), ce qui a permis d'en déduire les expressions d'Arrhénius. Pour la réaction avec les oxydes d'azote, la mesure de la constante de vitesse en fonction de la pression montre que seule la réaction avec NO_2 dépend de la pression. L'ensemble des résultats expérimentaux couplés à une étude théorique de chimie quantique et de type RRKM a permis de montrer un mécanisme à deux voies réactionnelles de cette réaction, une voie d'addition et une voie de disproportionation. Les réactions des radicaux CF_3O et CF_3O_2 avec NO représentent une voie majeure respectivement de disparition et formation du radical CF_3O dans l'atmosphère. Les constantes de vitesse de ces deux réactions ont été mesurées à température ambiante et basse pression. (1 à 3 Torr). Enfin la constante de vitesse de la réaction avec l'ozone a été mesurée à température ambiante.

Pour chacune de ces réactions, les implications atmosphériques ont été discutées.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université de Lille. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur L.R. Sochet, Directeur du laboratoire pour son accueil.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur P. Devolder, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a dirigée tout au long de ma thèse. Sa grande compétence scientifique et sa constante coopération ont permis de mener ce travail à bien. Je tiens à lui exprimer ici mes remerciements les plus sincères.

Je prie Monsieur M. Wartel, Professeur à l'Université de Lille, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter mes plus vifs remerciements.

Ma gratitude va également à Messieurs H. Hippler, Professeur à l'Université de Karlsruhe, et C. Vinckier, Professeur à l'Université de Leuven, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je remercie également Madame F. Caralp, Chargée de Recherche au CNRS, Monsieur R.P. Wayne, Professeur à l'Université d'Oxford et Monsieur J. Malicet, Professeur à l'Université de Reims d'avoir bien voulu examiner ce mémoire.

Pour tous les calculs théoriques présentés dans ce manuscrit, je tiens à remercier vivement Madame F. Caralp, Chargée de Recherche au CNRS, pour les calculs en théorie RRKM ainsi que Madame M.T. Rayez, Chargée de Recherche au CNRS pour les calculs de chimie quantique. Leurs travaux ont largement contribué à l'interprétation de résultats expérimentaux.

Je remercie Monsieur J.M. Libre Directeur scientifique à Elf-Atochem et le Professeur H. Willner de l'Université de Hanovre de m'avoir donné le composé bis-trifluorométhoxy (CF_3OOCF_3).

Je voudrais également remercier tous les membres de l'équipe et plus particulièrement Monsieur J.P. Sawerysyn, Professeur à l'Université de Lille, pour les discussions fructueuses que nous avons eues, Mademoiselle C. Fittschen, Chargée de Recherche au CNRS, d'avoir bien voulu me faire partager son expérience scientifique et pour son amical soutien, Messieurs H. Iskender et M. Brioukov pour leur précieuse collaboration à ce travail ainsi que Monsieur X. Mercier à qui j'adresse mes meilleurs vœux de réussite pour la suite de ses études.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Mademoiselle P. Desgroux, Chargée de Recherche au CNRS, et à Monsieur R. Minetti, Maître de Conférence, pour leurs conseils avisés et leur multiples encouragements, ainsi qu'à tous ceux qui par leur sympathie et leur très grande disponibilité ont pleinement facilité la réalisation de ce travail : P. Bartier, V. Berthe, J.J. Lédée, M. Lemenu, B. Lhoyez, G. Maille et H. Trullard.

Je remercie, enfin, mes parents pour leur écoute attentive et le soutien qu'ils m'ont toujours accordés.

A mes parents

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------	---

CHAPITRE I

NOTIONS THEORIQUES CONCERNANT L'ÉCOULEMENT EN TUBE CYLINDRIQUE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I / Notions théoriques concernant l'écoulement en tube cylindrique	4
I-1 / Définition d'un écoulement "Piston"	4
I-2 / Définition d'un écoulement en tube cylindrique	5
a / Nombre de Knudsen	5
b / Nombre de Reynolds	6
I-3 / Equation de continuité de l'écoulement	7
I-4 / Caractéristiques de l'écoulement visqueux laminaire	7
a / Loi de Poiseuille	7
b / Profil radial de la vitesse d'écoulement	8
c / Zone d'établissement du régime stationnaire	9
I-5 / Conditions d'application de l'approximation de l'écoulement "Piston"	9
II / Principe de la mesure d'une constante de vitesse élémentaire	10
II-1 / Etablissement de l'équation de vitesse	10
II-2 / Protocole expérimental	11
a / Mesure de la constante de recombinaison à la paroi	11
b / Mesure de la constante de pseudo premier ordre	11
c / Calcul de la constante de vitesse de la réaction	12
II-3 / Calcul des paramètres physiques	12
a / Calcul de la vitesse d'écoulement : V	12
b / Calcul des concentrations des réactifs : C_i	13
c / Correction des valeurs de V et C_i	13
II-4 / Influence de la diffusion	14
III / Dispositif expérimental	16

III 1/ Description de l'appareillage	16
III-2 / Alimentation en gaz	18
III-3 / Mesure des débits	18
III-4 / Contrôle de la concentration des réactifs par absorption UV	20
IV / Système de détection par fluorescence	20
IV-1 / Principe de la fluorescence	20
IV-2/ Fluorescence Induite par Laser (FIL)	21
a / Système Laser Yag + TDL 50	21
b / Détection de la fluorescence	21
c / Boxcar Moyenneur	22
d / Oscilloscope	
IV-3 / Fluorescence de Résonance	23
a / Lampe de fluorescence de résonance	23
b / Détection par comptage de photons	23
c / Amplificateur Discriminateur-Compteur Timer	24
V / Etude des réactions hétérogènes	24
V-1 / Système I	25
V-1 / Système II	26
Bibliographie du chapitre I	28

CHAPITRE II

IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES HYDROCHLOROFLUOROCARBONES, HCFC, SUBSTITUTS DES CHLOROFLUOROCARBONES CFC

I / Cycles catalytiques de formation et destruction de l'ozone stratosphérique	30
I-1 / Equilibre naturel de la couche d'ozone	30
I-2 / Rôle des constituants minoritaires	30
a / Composés hydrogénés	31
b / Composés azotés	31
c / Composés halogénés	32
I-3 / Rôle vital de l'ozone stratosphérique	33

II / CFC facteurs de déséquilibre de l'atmosphère	34
II-1 / Un succès industriel remarquable	34
II-2 / Destruction de l'ozone polaire ; chimie hétérogène	34
a / Découverte du "Trou d'ozone"	34
b / Rôle des réactions hétérogènes	35
c / Conditions climatiques particulières des pôles	35
II-3 / Bilan global de l'ozone stratosphérique	36
II-4 / Protocole de Montréal	36
III / Les substituts des CFC : HCFC et HFC	37
III-1 / Nomenclature des HCFC et HFC	37
III-2 / Evaluation de l'impact environnemental des HCFC et HFC	37
a / Durée de vie atmosphérique	37
b / Définition du potentiel de destruction de l'ozone (ODP)	38
c / Définition du potentiel de charge (CLP)	38
d / Définition du potentiel d'effet de serre (GWP)	39
e / Conclusion	39
IV / Chimie atmosphérique des HCFC et HFC : mécanisme de dégradation troposphérique	41
IV-1 / Réactions des substituts de type CX_3CXYH avec les radicaux hydroxyles OH ou l'atome excité $O(^1D)$	41
IV-2 / Réactions des radicaux alcoyles halogénés (CX_3CXY)	43
IV-3 / Réactions des radicaux peroxydes halogénés (CX_3CXYO_2)	43
a / Réaction avec NO_2	43
b / Réaction avec HO_2	43
c / Réaction avec NO	44
IV- 4 / Réactions des radicaux alcoxy halogénés (CX_3CXYO)	44
V / Chimie stratosphérique du radical CF_3 : Impact sur la couche d'ozone	46
Bibliographie du chapitre II	49

CHAPITRE III

PROCEDURE EXPERIMENTALE : GENERATION ET DETECTION DU RADICAL CF_3O

I / Génération du radical CF_3O par pyrolyse du dimère (bis-(trifluorométhyle)peroxyde)	52
I-1 / Modalités pratiques	52
I-2 / Détermination de la concentration absolue de radicaux CF_3O par titrage chimique	53
II / Génération du radical CF_3O par le système F / CF_3H / O_2	54
II-1 / Protocole expérimental	54
II-2 / Dosage des atomes de fluor	56
II-3 / Simulation numérique du système réactionnel	56
III / Détection du radical CF_3O par Fluorescence Induite par Laser (FIL)	60
III-1 / Spectre d'excitation du radical CF_3O	60
III-2 / Durée de vie de fluorescence	60
Bibliographie du chapitre III	62

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DU RADICAL CF_3O AVEC TROIS ALCANES : LE METHANE, L'ETHANE ET L'ISOBUTANE

I / Objectifs et contexte de l'étude	64
II / Etude cinétique de la réaction avec le méthane	65
II-1 / Conditions expérimentales	65
II-2 / Résultats expérimentaux	65
II-3 / Discussion	70
III / Etude cinétique de la réaction avec l'éthane	72
III-1 / Conditions expérimentales	72
III-2 / Résultats expérimentaux	73
III-3 / Discussion	73
IV / Etude cinétique de la réaction avec l'isobutane	77
IV-1 / Conditions expérimentales	77
IV-2 / Résultats expérimentaux	77

IV-3 / Discussion	79
V / Conclusion de l'étude	80
V-1 / Variation avec la température : discussion des formules globales	80
V-2 / Comparaison avec les calculs ab initio	84
V-3 / Comparaison qualitative des paramètres cinétiques pour les réactions d'abstraction des radicaux CF ₃ O et OH	85
VI/ Impact atmosphérique	87
Bibliographie du chapitre IV	88

CHAPITRE V

ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DES RADICAUX CF₃O ET CF₃O₂ AVEC NO

I / Présentation de l'étude de la réaction du radical CF ₃ O avec NO	90
II / Etude de la réaction du radical CF ₃ O avec NO	91
II-1 / Dispositif et protocole expérimentaux	91
II-2 / Résultats expérimentaux	92
a / Mesure des recombinaisons à la paroi	92
b / Mesures à température ambiante	92
c / Mesures à température variable	96
II-3 / Discussion	98
III / Etude de la réaction du radical CF ₃ O ₂ avec NO	100
III-1 / Principe de la mesure	100
III-2 / Conditions expérimentales	101
III-3 / Résultats expérimentaux	101
III-4 / Conclusion et discussion	103
a / Expression analytique rigoureuse de [CF ₃ O]	104
b / Etude du système par simulation	105
Bibliographie du chapitre V	107

CHAPITRE VI

ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DU RADICAL CF_3O AVEC NO_2

I / Présentation de l'étude	109
II / Dispositif et protocole expérimentaux	110
II-1 / Description du dispositif expérimental	110
II-2 / Traitement des données expérimentales	110
III / Résultats expérimentaux	112
IV / Interprétation et discussion	115
IV-1 / Présentation de la démarche interprétative	115
IV-2 / Hypothèse de la voie d'addition seule : ajustement avec la formule classique ("standard") de Troe	116
a / à partir des données dans l'hélium (ce travail)	116
b / à partir des données dans l'azote (Zellner et coll.)	116
c / à partir d'un ensemble de données pondérées dans l'hélium ou l'azote	117
d / Estimation théorique des valeurs de k_0^{sc} et k_α par un calcul RRKM	119
IV-3 / Hypothèse de deux voies réactionnelles possibles	121
a / Approche expérimentale	122
b / Approche théorique	125
V / Conclusion	129
Bibliographie du chapitre VI	133

CHAPITRE VII

ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DU RADICAL CF_3O AVEC O_3 ,

I / Importance atmosphérique de l'étude	135
II / Dispositif et protocole expérimentaux	137
III / Résultats expérimentaux	137
III-1 / Mesure de la constante de recombinaison à la paroi du réacteur	137
III-2 / Mesure de la constante homogène	138

IV / Discussion	140
IV-1 / Influence de la réaction $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + 2\text{O}_2$	140
IV-2 / Influence de la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produits}$	141
IV-3 / Conclusion	142
V / Implication atmosphérique	143
Bibliographie du chapitre VII	144
Conclusion générale	146
Annexe A : Dépendance en pression d'une réaction de recombinaison : Formalisme de Troe	148
Annexe B : Formalisme RRKM dans le cas d'une compétition entre la stabilisation (recombinaison) et une disproportionnation	151

Introduction générale

L'atmosphère est un système en constante évolution où toute espèce chimique subit une succession de transformations chimiques qui conduisent progressivement à son oxydation. Il est maintenant bien établi que les réactions radicalaires ont un impact primordial dans ce mécanisme d'oxydation. Les radicaux étant des espèces très réactives, ils engendrent des systèmes chimiques très complexes. La détermination des caractéristiques cinétiques des réactions qui s'y produisent est une première étape pour comprendre ces systèmes.

Au début de l'ère industrielle, à peine une vingtaine d'espèces chimiques différentes étaient connues comme présentes dans l'atmosphère terrestre. Une dizaine d'années plus tard, les scientifiques entreprirent de nombreux travaux de recherche sur les implications biologiques et chimiques de la composition atmosphérique, le nombre d'espèces répertoriées étaient alors d'une centaine. Aujourd'hui environ 3000 espèces ont été identifiées. Dans la troposphère, certaines existent en phase gazeuse, d'autres sous forme d'aérosols ou, enfin, dissous dans les pluies, brouillards, nuages etc... La composition de la stratosphère est beaucoup moins complexe.

De toutes les espèces radicalaires, le radical OH est, de loin, l'agent le plus oxydant. Pour la plupart des composés de l'atmosphère, en phase gazeuse, la réaction avec ce radical OH constitue une étape limitante du point de vue cinétique et détermine ainsi les durées de vie des espèces.

L'évolution des techniques de mesure in situ a permis l'observation d'une diminution considérable de la concentration d'ozone stratosphérique durant le printemps austral. Les premiers travaux de recherche sur la chimie stratosphérique de l'ozone mirent en cause les ChloroFluoroCarbures. Ces composés sont, en effet, inactifs vis à vis de OH, ce qui empêche tout amorçage du processus de photooxydation troposphérique. Ainsi cette grande stabilité leur permet d'atteindre la stratosphère où leur photolyse libère des atomes de chlore. Pour cette raison, ces composés industriels, utilisés de manière croissante depuis 1930, furent l'objet, en 1987, de réglementations très strictes visant à réduire puis supprimer totalement leur production industrielle. Les HFC et HCFC ont alors été proposés comme composés de substitution.

A l'inverse des CFC, ces substituts, grâce à la présence d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur leur chaîne carbonée, subissent, dans la troposphère, un mécanisme de photooxydation. De nombreuses études se sont portées sur ce mécanisme et permettent maintenant d'estimer les durées de vie atmosphériques de ces composés. Cependant toutes les étapes de ce mécanisme ne sont pas encore parfaitement définies. De plus, au début de ce travail peu de résultats existaient sur le devenir de certaines espèces particulièrement stables formées au cours du mécanisme de photo-oxydation de ces substituts. Ces composés étaient supposés avoir des durées de vie suffisamment longues pour atteindre la stratosphère. De la même manière que la photolyse des CFC conduisait à la libération d'atomes de chlore, la photolyse de ces molécules stables entrainerait la libération de radicaux susceptibles de participer à des cycles catalytiques de destruction de l'ozone.

Les premiers soupçons se sont portés sur le groupement CF_3 . Ce radical réagit avec l'oxygène pour former CF_3O_2 qui réagit lui même avec NO pour conduire à la formation du radical CF_3O . Les connaissances, en particulier dans le domaine de la cinétique, sur le radical CF_3O étaient encore mal connues au début de nos travaux.

Nous avons orienté notre travail vers l'étude de la chimie du radical CF_3O . Pour cela, nous avons mesuré, par la technique du tube à écoulement rapide, les constantes de vitesse de réaction de ce radical avec différents composés traces de l'atmosphère. Cette étude avait pour objectif de déterminer l'importance de la vitesse de disparition du radical par rapport à sa vitesse de réaction avec l'ozone.

Dans ce mémoire, les travaux sont présentés comme suit :

Le chapitre I décrit le **montage expérimental**, le Tube à Ecoulement Rapide couplé à une détection par Fluorescence Induite par Laser. Le protocole utilisé pour déduire les constantes de vitesse bimoléculaires est détaillé.

Le chapitre II est une **étude bibliographique** sur le mécanisme de destruction de l'ozone et sur le rôle maintenant indéniable, des ChloroFluoroCarbures (CFC) sur l'apparition du "trou" d'ozone. Dans un deuxième temps ce chapitre présente les HydroFluoroCarbures (HFC) et HydroChloroFluoroCarbures (HCFC), porteurs d'un groupement CF_3 , et plus particulièrement leur mécanisme de dégradation troposphérique.

Nous avons détaillé, dans le chapitre III, les **conditions expérimentales** utilisées pour cette étude concernant plus particulièrement la génération du radical CF_3O et sa détection par Fluorescence Induite par Laser.

Le chapitre IV concerne l'étude, en fonction de la température, de la vitesse de réaction du radical **CF_3O avec trois hydrocarbures**, le méthane, l'éthane et l'isobutane. L'objectif de cette étude a été de déterminer l'importance relative de cette réaction dans la chimie de CF_3O et d'autre part, plus généralement, d'établir une relation entre la vitesse de la réaction et la structure de l'alcane étudié.

Le chapitre VI présente la mesure des constantes de vitesse des réactions des radicaux **CF_3O et CF_3O_2 avec NO** . Aucune mesure absolue de la réaction n'avait été réalisée au début de ce travail. Pour la réaction du radical CF_3O_2 avec NO , nous avons utilisé un protocole expérimental particulier utilisant le Principe de l'Etat Quasi-Stationnaire. L'une et l'autre de ces réactions présentent un intérêt atmosphérique puisqu'elles semblent correspondre à des réactions "puits" pour ces deux radicaux.

Le chapitre VI prolonge l'étude sur les oxydes d'azote du chapitre précédent. Nous avons mesuré, dans la gamme de pression permise par la technique du tube à écoulement, la constante de vitesse de la réaction du radical **CF_3O avec NO_2** . Un traitement RRKM, s'appuyant sur nos données expérimentales et celles de travaux réalisés pour une gamme de pression supérieure à la notre (Zellner et coll.), permet d'établir le mécanisme de la réaction.

Enfin, le chapitre VII correspond à l'étude de la réaction du radical **CF_3O avec l'ozone**. Lors de cette étude, la constante de vitesse de la réaction secondaire du radical CF_3O_2 , produit de la réaction avec O_3 , a été estimée par simulation numérique. Cette étude a eu pour objectif de déterminer la vitesse de disparition de l'ozone à partir du cycle catalytique faisant intervenir CF_3O et CF_3O_2 .

Notions théoriques concernant l'écoulement en tube cylindrique et dispositif expérimental

Depuis l'ère industrielle, les émissions des polluants d'origine anthropogénique ont considérablement augmenté. Afin de mieux connaître leurs effets, de nombreuses études ont été mises en oeuvre, à partir de cette période, pour déterminer leur mécanisme chimique de dégradation dans l'atmosphère. La détermination de constantes de vitesse de réactions élémentaires en phase gazeuse constitue bien évidemment une première étape pour quantifier ce mécanisme.

Pour ce faire, différentes techniques se sont développées, dont deux, les plus usitées, la technique du tube à écoulement rapide et celle de la photolyse par éclairs (avec un flash ou un laser pulsé). L'une et l'autre sont complémentaires ; la méthode de l'écoulement rapide est utilisée pour la mesure absolue de constantes de vitesse à basses pressions, de l'ordre du Torr, le plus souvent pour des réactions rapides. Ce sont principalement des réactions bimoléculaires, de type radical (ou atome) + molécule stable, ou biradicalaires, de type radical + radical dans le domaine compris entre 10^{-16} et 10^{-10} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La limite supérieure d'environ quelques 10^{-10} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ correspondant à la fréquence de collisions. La photolyse utilise des hautes pressions (souvent quelques dizaines ou centaines de Torr) et permet ainsi d'étudier plus commodément les réactions dépendant de la pression.

D'autre part la technique du tube à écoulement rapide présente l'avantage de pouvoir être associée à une grande variété de systèmes de détection. Ainsi elle est souvent couplée avec une détection par spectroscopie de masse (SM), par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), par fluorescence de résonance (FR) ou par fluorescence induite par laser (FIL).

Enfin cette technique possède une très grande versatilité. Elle permet, en effet, de générer un très grand nombre d'espèces labiles différentes avec des concentrations absolues mesurables.

Par contre, à l'inverse de la photolyse, la constante de vitesse homogène mesurée entre souvent en compétition avec des réactions hétérogènes de recombinaison à la paroi, inconvénient majeur de cette technique.

Ce chapitre est consacré à l'étude des principes et caractéristiques de cette technique.

I / Notions théoriques concernant l'écoulement en tube cylindrique

Le principe de la technique du Tube à Ecoulement Rapide (TER) est extrêmement simple : au sein d'un écoulement de gaz inerte pompé à grande vitesse, on introduit successivement, à l'état de traces, un radical (A) et un réactif (B) entre lesquels on veut étudier la réaction chimique. La position d'introduction d'une des deux espèces (par exemple B) est mobile. En un point situé en aval, on examine la concentration restante d'une des deux espèces (par exemple le radical A) au moyen d'une méthode spectroscopique de appropriée (sans prélèvement).

De la variation de cette concentration résiduelle de A en fonction de la position de l'introduction de B, donc du temps de réaction, on tire la constante de vitesse de la réaction ($A+B \rightarrow$ produits).

Cette dernière étape nécessite de déconvoluer les grandeurs physiques liées à l'écoulement de celles purement chimiques (la réactivité) et donc de caractériser précisément l'écoulement rapide.

I-1 / Définition d'un écoulement "piston idéal" :

Il paraît indispensable, pour mesurer le plus convenablement possible une constante de vitesse par cette technique, que toutes les espèces gazeuses possèdent le même temps de séjour dans le réacteur. Ceci suppose que toutes les molécules suivent un écoulement de type "piston" au sein du tube. Ce type d'écoulement est établi lorsque la concentration des espèces mises en jeu dans une tranche de volume dV quelconque de l'écoulement est uniforme le long d'un rayon. Ce gradient radial nul (ou très faible) de concentration est obtenu lorsque :

- * la vitesse de diffusion radiale des espèces est grande, ce qui permet une homogénéisation des concentrations dans toute section droite de l'écoulement.
- * la vitesse de diffusion longitudinale est négligeable.

I-2 / Définition de l'écoulement en tube cylindrique :

L'écoulement gazeux dans un tube cylindrique est défini par deux nombres sans dimension, le nombre de Knudsen (K_n) et le nombre de Reynolds (Re). Ils permettent de définir les propriétés physiques de l'écoulement. L'hélium étant l'espèce majoritaire de notre système, tous les calculs présentés ci-dessous sont effectués en ne considérant que cette espèce.

a/ Le nombre de Knudsen : K_n

Il définit le type d'écoulement, visqueux ou moléculaire de l'écoulement et s'exprime par :

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

R : Rayon du tube (R = 1 cm)

λ : Libre parcours moyen de l'espèce en écoulement (cm)

Le libre parcours moyen, λ est une grandeur fonction de la température, de la pression et de la nature de l'espèce. Dans l'hypothèse des sphères rigides elle s'exprime par : [Melville, 1964]

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

k_B : Constante de Boltzman ; $k_B = 1,0347 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ Torr molécule}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : Température à l'intérieur du réacteur (K)

P : Pression à l'intérieur du réacteur (Torr)

σ : Section efficace de collision (cm) ; $\sigma(\text{He}) = 2,6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ pour T = 298K

$$K_n = \frac{5,14 \times 10^{-3}}{P \times R} \quad (I-3)$$

Les variations du nombre de Knudsen (cm) dans nos conditions expérimentales limites de pression et de température sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

T (K) / P (Torr)	0,5	10
298	$1,047 \times 10^{-2}$	$0,523 \times 10^{-3}$
473	$1,661 \times 10^{-2}$	$8,307 \times 10^{-4}$

Tableau I-1 : Valeurs extrêmes de K_n

- Si $K_n < 10^{-2}$ [Ouziaux, 1982] : l'écoulement du gaz est dit **visqueux**. Le libre parcours moyen des particules est petit devant la dimension transversale du tube.

- Si $K_n > 1$: l'écoulement du gaz est dit **moléculaire**. Le gaz se trouve dans un état raréfié.

- Si $10^{-2} < K_n < 1$: L'écoulement du gaz est un intermédiaire entre les deux régimes précédents.

Pour chacune de nos conditions expérimentales, K_n est inférieur à 10^{-2} , l'écoulement dans le TER est donc de type **visqueux**.

b/ Le nombre de Reynolds : Re

Il définit la limite entre le régime laminaire et le régime turbulent [B5,IV,Techniques de l'Ingénieur]. Il s'exprime par :

$$Re = \frac{2 \times R \times \rho}{\mu} \times V \quad (I-4)$$

R : Rayon du réacteur (R = 1 cm)

V : Vitesse linéaire de l'écoulement (cm.s⁻¹)

Pour P = 1 Torr et T = 298 K :

ρ : Masse volumique du fluide ($\rho_{He} = 2,35 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$)

μ : Viscosité dynamique du fluide ($\mu_{He} = 1,94 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Par l'intermédiaire du paramètre ρ , le nombre de Reynolds dépend essentiellement de la pression.

Dans nos conditions expérimentales, la vitesse linéaire d'écoulement varie de 1000 à 4000 cm s⁻¹, ce qui correspond respectivement à une valeur du nombre de Reynolds de 2,4 et de 9,7.

Reynolds a adopté $Re_c = 2000$ comme valeur critique déterminant la limite entre les deux régimes :

Si $Re < Re_c$, l'écoulement est de type **laminaire**, les particules progressent avec des vecteurs vitesse parallèles.

Si $Re > Re_c$ le régime est **turbulent**, la diffusion est rapide et conduit à un mouvement désordonné des molécules.

Nos conditions expérimentales nous permettent de travailler en régime laminaire

CONCLUSION : Les conditions expérimentales utilisées permettent de travailler en **écoulement visqueux laminaire**, lequel a pour caractéristique essentielle que toutes les particules suivent des trajectoires parallèles à l'axe du tube avec conservation de la vitesse. Ainsi, on peut facilement différencier les variations des concentrations des espèces dues à la réaction purement chimique de celles dues au transport de matière.

I-3 / Equation de continuité de l'écoulement :

Dans les conditions d'un écoulement visqueux laminaire, la variation de concentration d'une espèce A dans un réacteur cylindrique a pour équation de continuité : [Keyser , 1984]

$$V(r)\left(\frac{\delta[A]}{\delta z}\right) - D\frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}\left(r\frac{\delta[A]}{\delta r}\right) - D\frac{\delta^2[A]}{\delta z^2} + K[A] = 0 \quad (I-5)$$

avec z : variable axiale (dans le sens de l'écoulement)

r : variable radiale (comprise entre 0 et R)

$V(r)\left(\frac{\delta[A]}{\delta z}\right)$: variation de la concentration de A convoluée avec le profil radial de vitesse.

$D\frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}\left(r\frac{\delta[A]}{\delta r}\right)$: terme de diffusion radiale

$D\frac{\delta^2[A]}{\delta z^2}$: terme de diffusion axiale.

$K[A]$: variation due à la réaction chimique,
K, constante de pseudo-premier ordre

I-4 / Caractéristiques de l'écoulement visqueux laminaire :

a / Loi de Poiseuille

Un écoulement visqueux laminaire dans un tube cylindrique est le siège d'un gradient de pression axial. Si les dimensions transversales sont nettement inférieures à la longueur du tube, en première approximation, ce gradient de pression est constant [Howard , 1979]. Il s'exprime numériquement par :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = 5,9 \times 10^{-3} \times \frac{\mu \times V}{R^2} \quad (\text{Torr cm}^{-1}) \quad (I-6)$$

μ : viscosité cinématique : $\mu = 1,966 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (pour He)

R : Rayon du réacteur : R = 1 cm

Cette expression nous permet de calculer un coefficient de gradient théorique :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \phi_{th} \times \frac{V}{R^2}, \text{ avec } \phi_{th} (\text{He}) = 1,16 \times 10^{-6} \text{ Torr s}$$

Ce gradient de pression, dans nos conditions expérimentales est non négligeable et influence à la fois le calcul de la pression et de la vitesse d'écoulement. Ces deux paramètres intervenant directement sur le calcul de la constante de vitesse, nous avons choisi de le mesurer dans nos conditions expérimentales et de le confronter aux valeurs calculées par la théorie. Pour ce faire nous avons procédé de la manière suivante :

Une fois fixés le débit d'hélium et la pression (mesurée comme dans les conditions expérimentales au moyen d'une jauge de pression localisée au niveau de la cellule de fluorescence), la pression locale au débouché de l'injecteur a été mesurée pour diverses positions de l'injecteur en connectant ce dernier à une autre jauge de pression par un circuit isobare. On mesure ainsi $\frac{\Delta P}{\Delta z}$, la vitesse de l'écoulement est calculée comme le présentera le paragraphe II-3, on détermine ainsi un coefficient de gradient expérimental :

$$\phi_{\text{exp}} = \frac{\Delta P}{\Delta z} \times \frac{1}{V}$$

L'ensemble de ces mesures a permis de déterminer la valeur moyenne suivante de $\phi_{\text{exp}} = (0,90 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$ Torr.s Cette valeur expérimentale est inférieure à la valeur calculée par la théorie. Ce désaccord est probablement dû au fait que nous avons utilisé, pour ϕ_{exp} la vitesse d'écoulement au centre de la cellule de fluorescence et non pas la vitesse moyenne calculée sur toute la longueur du tube. Toute fois, pour le calcul de tous les paramètres, nous avons utilisé la valeur expérimentale puisque c'est elle qui détermine la valeur de la pression en chaque point du tube.

b / Profil radial de la vitesse d'écoulement :

En tube cylindrique, on peut montrer que la vitesse d'écoulement possède un profil radial parabolique dont l'expression est la suivante :

$$V(r) = 2 \times V_{\text{moy}} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (\text{I-7})$$

r : paramètre radial

R : rayon du tube

$$V_{\text{moy}} : \text{vitesse moyenne d'écoulement} : V_{\text{moy}} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r V(r) dr = \frac{Q}{S} \quad (\text{I-8})$$

Q : débit volumique total

S : section du tube

L'équation (I-7) montre que la vitesse radiale pour un écoulement visqueux et laminaire présente un profil parabolique en fonction du rayon du tube. Elle est maximale au centre du tube et nulle à la paroi.

c / Zone d'établissement du régime stationnaire :

En pratique, le profil parabolique "parfait" du champ de vitesse, (I-7) ne s'établit au sein du réacteur, qu'après une certaine perturbation (introduction d'un réactif, présence d'un injecteur, etc...), une certaine distance appelée distance d'entrée l_e est donc nécessaire. Il est possible de l'évaluer à partir de la formule suivante [Langhaar, 1942] :

$$l_e = 0,115 \times Re \times R \quad \text{soit : } 0,3 < l_e < 1,1 \text{ cm} \quad (\text{I-9})$$

La plupart du temps, en tube à écoulement, le réactif moléculaire est introduit par l'intermédiaire d'un injecteur mobile. Un certain temps, ou distance de réaction est donc nécessaire pour permettre à celui-ci de se mélanger de façon parfaitement homogène dans l'hélium. Ce temps de mélange dépend essentiellement du coefficient de diffusion binaire du réactant i dans l'hélium à la pression considérée [Taylor, 1953].

$$t_m = \frac{R^2}{5D_{i-\text{He}}} \quad (\text{I-10})$$

Les coefficients de diffusion des réactants sont calculés à partir de la littérature [El Maimouni, 1994]. Les valeurs de D et t_m pour les deux radicaux étudiés dans ce mémoire sont regroupés dans le tableau (I-2).

	$D_{i-\text{He}} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$t_m \text{ (ms)}$
OH	730	0,27
CF ₃ O	550	0,36

Tableau I-2 : Coefficients de diffusion (1 Torr He, 298K) et temps de mélange pour les radicaux CF₃O et OH

Ces valeurs de t_m sont très inférieures aux de temps réaction utilisés, par conséquent, on peut considérer qu'un régime stationnaire est établi instantanément.

I-5 / Conditions d'application de l'écoulement "piston" :

La distribution parabolique de la vitesse linéaire des molécules engendre une distribution radiale du temps de séjour. Les molécules le long de l'axe du réacteur se déplacent plus rapidement que celles près des parois, il se crée ainsi un gradient radial de concentration. Les réactions hétérogènes à la paroi sont susceptibles d'accentuer ce phénomène.

Selon le critère de Damköhler, si le temps de diffusion de l'espèce A selon le rayon R est supérieur au double de la durée de vie moyenne de cette espèce due à la réaction chimique

en phase homogène, de constante de vitesse k , on peut montrer que le gradient de concentration radial est négligeable :

$$\text{Critère de Damkhöler : } \frac{R^2}{D} \leq \frac{2}{k}$$

Ainsi si les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre mesurées sont inférieures à $\frac{2D}{R^2}$, cette condition est respectée. Ceci correspond, par exemple, aux valeurs des constantes de pseudo-premier-ordre suivantes : $k_{OH} < 1460 \text{ s}^{-1}$ et $k_{CF_3O} < 1100 \text{ s}^{-1}$.

Conclusion : Lorsque l'ensemble de ces conditions sont respectées, distance d'entrée, temps de mélange, critère de Damkhöler, on peut considérer que l'écoulement possède parfaitement les propriétés de l'écoulement "piston".

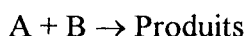
On peut alors, dans l'équation de continuité (I-5), négliger le terme de diffusion radiale en $\frac{\delta A}{\delta r}$, et adopter une vitesse moyenne $V = V_{\text{moy}}$ (I-8) d'écoulement, ce qui conduit à la forme simplifiée de l'équation de continuité suivante :

$$V \frac{\delta A}{\delta z} - D \frac{\delta^2 A}{\delta z^2} + KA = 0 \quad (\text{I-9})$$

II / Principe de la mesure d'une constante de vitesse de réaction élémentaire

II-1 / Etablissement de l'équation de vitesse

On désire mesurer la constante de vitesse bimoléculaire k de la réaction élémentaire suivante :



A représente un radical et B une molécule

La consommation de A résulte à la fois de la réaction chimique et des réactions de recombinaison à la paroi du réacteur ou de l'injecteur (k_w^0). La loi de vitesse s'écrit alors :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] + k_w^0[A] \quad (\text{I-10})$$

La méthode expérimentale présentée, utilise les conditions de pseudo- premier ordre par rapport à l'espèce A. Dans ces conditions, la concentration initiale $[B]_0$ de l'espèce moléculaire est largement excédentaire et peut-être considérée comme constante.

Dans ce cas, l'équation (I-10) devient :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K + k_w^0)[A] \quad (\text{I-11})$$

avec $K = k [B]_0$: constante de pseudo- premier ordre.

$$\text{Après intégration, on obtient : } -\ln [A] = (K + k_w^0)t + \ln[A]_0. \quad (\text{I-12})$$

Il suffit donc, pour déterminer K , de suivre l'évolution de la concentration en espèce A en fonction du temps de réaction. On déduit ensuite k par détermination d'une série de valeurs de K pour différentes valeurs de $[B]_0$. Dans le paragraphe I, nous avons vu que l'approximation de l'écoulement "Piston" permet à toutes les particules de l'écoulement de posséder le même temps de séjour. Dans ces conditions, le temps de réaction de l'espèce A se déduit directement de la vitesse moyenne V de l'écoulement et de la distance z de réaction :

$$t = \frac{z}{V}.$$

II-2 / Protocole expérimental

a/ Mesure de la constante de vitesse de recombinaison : k_w^0 (s^{-1})

En l'absence de réactant, la loi de vitesse devient :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_w^0[A] \quad (\text{I-13})$$

$$\text{soit : } k_w^0 = -V \left(\frac{d(\ln[A])}{dz} \right)_{[B]=0} \quad (\text{I-14})$$

k_w^0 est donc obtenue au préalable par mesure du coefficient directeur de la variation logarithmique de la concentration en l'espèce A en fonction de la distance z de réaction .

b / Mesure de la constante de pseudo- 1^{er} ordre : K (s^{-1})

On procède comme précédemment mais en envoyant alors dans le réacteur une concentration connue de réactant, on a alors :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K + k_w^0)[A] \quad (\text{I-15})$$

$$(K + k_w^0) = -V \left(\frac{d(\ln[A])}{dz} \right) \quad (\text{I-16})$$

$K+k_w^0$ est donc obtenue, en présence de réactif, par mesure du coefficient directeur de la variation logarithmique de la concentration en l'espèce A en fonction de la distance z de réaction .

c / Calcul de la constante de vitesse de la réaction : k

L'opération précédente est réalisée pour différentes concentrations de B. Le coefficient directeur des variations de $K + k_w^0$ avec [B] donne la valeur de k. Ce calcul est réalisé par le logiciel GRAPHPAD.

L'ordonnée à l'origine de cette droite donne, en principe, la valeur de la constante de recombinaison à la paroi de l'espèce A en présence de réactant B : k_w . Dans le cas où les recombinaisons à la paroi de l'espèce A ne sont pas modifiées par la présence du réactant B, cette valeur de k_w est égale à k_w^0 mesurée expérimentalement.

II-3 / Calcul des paramètres physiques

a / Calcul de la vitesse d'écoulement : V

Elle se calcule à partir du débit volumique total des espèces gazeuses, Q et de la pression, selon :

$$V = \frac{Q}{S} \quad (\text{cm mn}^{-1})$$

S : section droite du réacteur (cm^2)

Q : débit volumique total des espèces gazeuses ($\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$)

Q correspond au débit volumique total D_t obtenu à partir des débitmètres massiques, dans les conditions de pression et température standard ($T_0 = 273\text{K}$, $P_0 = 760 \text{ torr}$), ramené aux valeurs de température et pression du réacteur :

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

Ce qui donne :

$$V = D_t \times \frac{P_0}{P} \times \frac{T}{T_0} \times \frac{1}{S}$$

Si l'on exprime V en (cm s^{-1}) : $V = D_t \times \frac{P_0}{P} \times \frac{T}{T_0} \times \frac{1}{S} \times \frac{1}{60}$ (I-17)

b / Calcul des concentrations des réactifs :

Les concentrations des espèces stables sont calculées selon la formule suivante :

$$[C_i] = \gamma \frac{D_i}{D_t} [\text{He}]$$

γ représente le facteur de dilution de l'espèce stockée, D_i son débit volumique mesuré par un débitmètre massique. Si l'on admet que les espèces étudiées obéissent à la loi des gaz parfaits, alors :

$$[C_i] = \frac{P_i}{RT}$$

P_i : pression partielle de l'espèce i .

Par définition, la fraction molaire de cette espèce s'écrit :

$$X_i = \frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{P_i}{P} = \frac{D_i}{\sum D_i} = \frac{D_i}{D_t}$$

D_i : débit volumique de l'espèce i .

Ainsi :

$$[C_i] = \frac{D_i}{D_t} \times \frac{P}{RT}$$

$$[C_i] = 9,66 \times 10^{18} \times \frac{P}{T} \times \frac{D_i}{D_t} \text{ (molécule cm}^{-3}\text{)} \quad (\text{I-18})$$

P est exprimée en Torr et T en Kelvin.

c / Correction des valeurs de V et C_i

L'approximation de l'écoulement "Piston" suppose que la pression (et donc la vitesse d'écoulement) est constante tout au long de l'écoulement.

Comme nous mesurons la pression en fin de réacteur, la loi de Poiseuille nous permet de calculer la pression P_{moy} qui s'exerce réellement au niveau de la zone de travail. à partir du gradient de pression qui s'établit entre cette zone et le point de mesure de la pression (centre de la cellule de fluorescence). Celui ci, comme nous l'avons vu précédemment, a été mesuré dans nos conditions expérimentales :

$$\left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right| = 0,90 \times 10^{-6} \times V$$

Soit P_{mes} la pression mesurée au niveau de la cellule de fluorescence, on peut alors calculer la pression corrigée P_c au milieu de la zone utile de travail z_{max} par l'expression suivante :

$$P_c = P_{\text{mes}} + \left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right| \times \frac{z_{\text{max}}}{2} \quad (\text{Torr}) \quad (\text{I-19})$$

Dans ce cas, la vitesse de l'écoulement dite corrigée s'écrit :

$$V_c = D_t \times \frac{P_0}{P_c} \times \frac{T}{T_0} \times \frac{1}{S} \times \frac{1}{60} \quad (\text{cm s}^{-1}) \quad (\text{I-20})$$

De la même manière, l'expression finale des concentrations des réactifs devient :

$$[C_i] = 9.66.10^{18} \times \frac{P_c}{T} \times \frac{D_i}{D_t} \quad (\text{molécule cm}^{-3}) \quad (\text{I-21})$$

II-4 / Influence de la diffusion

La constante de pseudo-premier ordre apparente K_{app} directement issue de l'expérience est définie par :

$$K_{\text{app}} = -\frac{d \ln[A]}{dt} = -V_c \frac{d \ln[A]}{dz} \quad (\text{I-22})$$

D'autre part, l'équation de continuité de l'écoulement (I-9), en tenant compte des corrections de pression devient :

$$V_c \left(\frac{d[A]}{dz} \right) - D \frac{d^2[A]}{dz^2} + K[A] = 0$$

dont la seule solution physique acceptable est :

$$[A] = \exp(-\alpha z) \text{ avec } \alpha = \frac{V_c^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4KD}{V_c^2}} - 1 \right) \quad (\text{I-23})$$

Soit, d'après les équations (I-22) et (I-23) :

$$K_{app} = \left(\frac{V_c^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4DK}{V_c^2}} - 1 \right) \right) \times V_c \quad (I-24)$$

L'expression de la constante de pseudo-premier ordre en fonction de K_{app} devient donc

$$K = K_{app} \left(1 + \frac{K_{app} D}{V_c^2} \right) \quad (I-25)$$

Aux faibles vitesses d'écoulement, le terme correctif apporté à $(1 + \frac{K_{app} D}{V_c^2})$ n'est plus négligeable. Le tableau suivant présente la fourchette de valeurs pour les deux espèces radicalaires étudiées (CF_3O et OH) et pour nos valeurs extrémales de la vitesse d'écoulement.

Espèce radicalaire	D ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	V_{min} ($cm \cdot s^{-1}$)	V_{max} ($cm \cdot s^{-1}$)	K_{app} (s^{-1})	$1 + \frac{K_{app} D}{V^2}$
CF_3O	550	1000	4000	300	1,01-1,16
OH	730	1000	4000	300	1,01-1,22

Tableau I-3 : Calcul du terme correctif due à la diffusion pour les radicaux CF_3O et OH

Dans ces conditions expérimentales, le terme correctif peut atteindre 20%, une correction de K_{app} due à la diffusion parait donc indispensable.

III / Dispositif expérimental

La technique du Tube à Ecoulement Rapide qui permet une mesure absolue de constantes de vitesse de réactions élémentaires.

Cette technique consiste à créer un radical, à partir d'une décharge micro-ondes ou par pyrolyse, que l'on mélange à un réactif en excès, l'ensemble étant pompé à grande vitesse. Par un système de détection spectroscopique, on suit l'évolution de la concentration du radical par variation du temps de réaction.

III-1 / Descriptif de l'appareillage

Ce dispositif expérimental est schématisé sur la figure I-1. Le réacteur utilisé est un tube en Pyrex de longueur $L=80$ cm et de diamètre intérieur 2 cm. Il est placé dans un four électrique constitué d'un manchon en laiton de forme cylindrique de longueur $L'=55$ cm permettant de faire varier la température des gaz depuis l'ambiante jusqu'à 700K. L'injecteur mobile est équipé d'un thermocouple "chromel-alumel" fixé à son extrémité, ce qui permet de réguler la température du four et d'en mesurer le profil. La distance de réaction z est rendue variable grâce au coulissage du simple ou double injecteur à l'intérieur du réacteur.

L'ensemble des gaz est pompé par un système de deux pompes : une pompe Leybold de débit nominal ($60 \text{ m}^3/\text{h}$) servant à atteindre le vide primaire et une pompe Roots ($150 \text{ m}^3/\text{h}$) permettant d'atteindre les grandes vitesses d'écoulement. La pression dans le réacteur est ajustée par une vanne. Les réactifs moléculaires peuvent être introduits par l'intermédiaire de l'injecteur mobile.

Les espèces labiles sont introduites en amont du réacteur dans un tube Pyrex perpendiculaire à l'axe du réacteur ; la cavité traversée par le tube de décharge est alimentée par un générateur micro-ondes de fréquence 2450 MHz ayant une puissance maximum de 200 Watts. Il est refroidi par un flux d'air. Ce tube de décharge peut être remplacé par un tube en Quartz de longueur $l=18$ cm et de diamètre $d=2,4$ cm, chauffé électriquement par un cordon chauffant extérieur pouvant atteindre 800°C . Au préalable, la température intérieure du four a été déterminée en fonction de l'intensité du chauffage grâce à un thermocouple chromel-alumel placé à l'intérieur du four. Cette opération a permis de vérifier que la température est constante le long du four avec une variation de ± 3 à 4°C aux extrémités (1 à 2 cm).

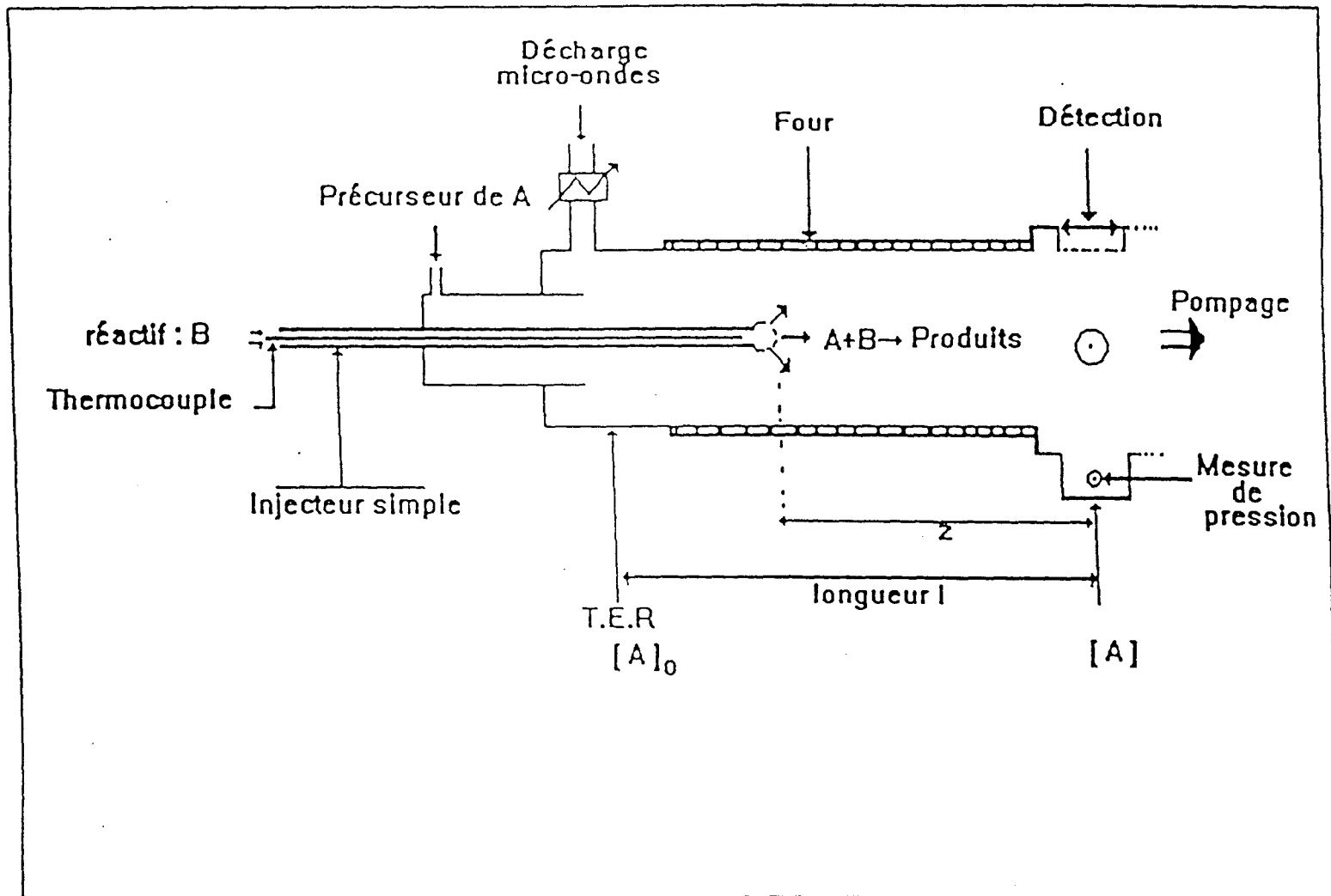


Figure I-1 : Schématisation du Tube à Ecoulement Rapide

III-2 / Alimentation en gaz

Le dispositif d'alimentation en gaz et réactifs comporte plusieurs lignes, chaque débit est régulé par un contrôleur de débit massique. Selon les concentrations utilisées les réactifs peuvent être utilisés après dilution appropriée dans des ballons. Ces dilutions dans l'hélium sont réalisées à partir de la méthode des pressions partielles. Différentes jauges absolues (0-10 à 0-1000 Torr) sont placées sur le bâti d'alimentation afin de contrôler le remplissage des ballons.

*He : produit "Air Liquide" (99,999%) : d'éventuelles traces d'eau sont éliminées par passage sur un tamis moléculaire à 77K en amont du débitmètre massique (pressions de quelques bars), complété par un second piège à 77K en aval du débitmètre massique (basses pressions)

*NO₂ : fourni par "Air Liquide" (98%) : avant son stockage on élimine les traces des autres oxydes selon la procédure décrite par Lee et al (1982) : NO₂ est extrait de la bouteille par condensation à 77K dans un réservoir; après réchauffement à T=200K (mélange acétone-azote liquide), on ajoute dans ce réservoir de l'oxygène ultra pur sous une pression de quelques centaines de torr. Ce réservoir est ensuite laissé à température ambiante pendant environ 24h pour permettre l'oxydation des traces de NO et N₂O₃. Après dégazage de l'oxygène excédentaire à 77K, on constate la disparition de la couleur bleue caractéristique de N₂O₃ (à 77K). NO₂ est stocké dans deux ballons noirs (pour éviter toute photolyse), à des dilutions différentes : 0.5% et 5%.

*O₃ : il a été préparé au laboratoire de manière classique ; un courant de dioxygène pur passe par une décharge électrique Haute Tension, l'ozone formé est piégé sur gel de silice à -120°C puis stocké dans un ballon après dégazage progressif du gel de silice et dilué dans l'hélium. La concentration d'ozone dans le mélange He/O₂ est déterminée avant chaque expérience par absorption ultraviolette (paragraphe III-4 ; chapitre I)

Les caractéristiques des autres réactifs sont regroupées dans le tableau (I-4).

III-3 / Mesure des débits

Les débits de tous les réactants utilisés pour ce travail, sont régulés par des débitmètres massiques. Ces appareils utilisent la conductivité thermique du gaz pour contrôler son débit ; ils sont systématiquement livrés par le constructeur pour un usage avec un gaz précis. Ils peuvent cependant être utilisés pour un autre gaz ; dans ce cas un nouveau facteur de calibration peut être calculé théoriquement à partir de données thermodynamiques ou être mesuré directement avec le gaz considéré. La mesure du débit du réactif entrant en jeu directement dans le calcul de la constante de vitesse, nous avons choisi de calibrer périodiquement les débitmètres, dans nos conditions expérimentales d'emploi.

Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode absolue de mesure des débits : dans un volume V_e parfaitement connu, on envoie le débit D_i à déterminer et on mesure le temps Δt nécessaire pour une variation de pression ΔP donnée.

soit :
$$1 \times V_e = n \frac{\Delta t}{60} RT$$

D'après la loi des gaz parfaits : $P_0 D_i = nRT_0$

donc :
$$D_i = \frac{D_0 \times T_0}{\Delta t \times T} \quad (I-26)$$

D_0 : constante caractéristique de notre dispositif expérimental

Δt : temps nécessaire pour une variation de pression $\Delta P = 1$ Torr (secondes)

T : température du ballon étalon $V_e (\approx 298K)$

	Pureté	Fournisseur	Utilisation
F ₂	99,995%	Alphagaz	Précurseur de OH ou de CF ₃ O
CF ₄	99,995%	Alphagaz	Précurseur de OH ou de CF ₃ O
H ₂	99,995%	Alphagaz	Précurseur de OH
O ₂	99,995%	Alphagaz	Oxydation de CF ₃
CF ₃ H	99,995%	Alphagaz	Précurseur de CF ₃
CF ₃ OOCF ₃	>99%	Prof.H.Willner (Institute of Inorganic Chemistry, University of Hannover)	Précurseur de CF ₃ O
Méthane(CH ₄)	99,9%	Alphagaz	Réactif
Ethane(C ₂ H ₆)	99,995%	Alphagaz	Réactif
Isobutane (iC ₄ H ₁₀)	99,95%	Alphagaz	Réactif

Tableau I-4 : Caractéristiques des réactifs utilisés

III-4 / Contrôle de la concentration par absorption UV

Lors de la mesure de la constante de vitesse de la réaction du radical CF_3O avec l'ozone nous avons contrôlé régulièrement la concentration de l'ozone synthétisé au laboratoire par absorption Ultra-Violette.

La cellule d'absorption comprend une lampe spectrale, un monochromateur, un photomultiplicateur et une jauge de pression.

On utilise la loi bien connue de **Beer-Lambert** pour déterminer la pression partielle P_i du réactant dans la cellule d'absorption.

$$\text{Sa fraction molaire est alors : } X_B = \frac{P_i}{P_T} \quad \text{avec } P_i = \log \frac{I_0}{I} \frac{RT}{\sigma l N}$$

P_T : pression totale dans la cellule d'absorption (Torr)

I_0 : flux lumineux en sortie de la cellule vide

I : flux lumineux en sortie de la cellule remplie

l : longueur de la cellule (cm)

N : nombre d'Avogadro

R : constante des gaz parfaits ; $R = 62,35 \times 10^3$ (Torr $\text{cm}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

σ : section efficace d'absorption ($\text{cm}^2 \text{molécule}^{-1}$)

($\lambda=254 \text{ nm}$; $\sigma=1,15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{molécule}^{-1}$) [DeMore, 1990].

On peut alors calculer la concentration d'ozone dans le TER :

$$[\text{O}_3] = \frac{X_{\text{O}_3} \times D_{\text{O}_3} \times [\text{He}]}{D_{\text{Tot}}} \quad (\text{I-27})$$

IV / Système de détection des radicaux par fluorescence

IV-1 / Principe de la fluorescence

La fluorescence est une émission lumineuse qui correspond à un phénomène de désactivation d'un état électronique excité vers l'état fondamental par émission radiative. Les photons réémis étant la plupart du temps d'énergie inférieure ou égale à celle des photons absorbés, la longueur d'onde de la fluorescence est supérieure ou égale à celle du faisceau excitateur. C'est un processus dont la durée de vie peut varier de 10^{-5} à 10^{-10} s selon la transition considérée; il peut donc entrer en compétition avec un processus de désactivation par collisions, variant de 10^{-6} à 10^{-9} s selon la pression. Lorsque l'intensité d'excitation est suffisamment faible pour éviter la saturation de la transition le signal fourni par la fluorescence est directement proportionnel à la concentration de l'espèce fluorescente. C'est donc une méthode qui permet de suivre la concentration relative de cette espèce.

Le réacteur est terminé par deux cellules de fluorescence en laiton traversées par deux axes optiques ; l'une est utilisée pour la détection du radical CF_3O par Fluorescence Induite par Laser, l'autre pour celle du radical OH par Fluorescence de Résonance.

IV-2 / Fluorescence Induite par Laser

La fluorescence induite par laser est une technique spectroscopique sélective et sensible, développée depuis quelques années. Nous avons utilisé cette technique pour la détection du radical CF_3O .

a / Système Laser Yag 781C + TDL 50

Nous avons utilisé un laser pulsé Quantel de type Yag 781 C servant à "pomper" un laser à colorant Quantel TDL50 ; le laser Yag comporte deux étages, un oscillateur et un amplificateur. Il délivre un faisceau à 1064 nm (≈ 800 mJ par impulsion, largeur de l'impulsion = 10 ns). La fréquence de ce faisceau est doublée par un cristal KDP, à la sortie duquel le faisceau possède une énergie d'environ 300 mJ par impulsion.

Ce faisceau sert à "pomper" le colorant LDS 698 dilué dans le méthanol, ce colorant fluoresce entre 661nm et 793 nm avec un maximum à 741 nm. La fréquence correspondant au maximum d'absorption du radical CF_3O est sélectionnée à l'aide d'un réseau. Le faisceau est ensuite amplifié puis doublé en fréquence. A la sortie du laser à colorant les deux longueurs d'onde sont séparées par un prisme Pellin Broca, le faisceau de longueur d'onde égale à 350,1 nm est dirigé par un prisme à réflexion totale au centre de la cellule de fluorescence du réacteur.

b / Détection de la fluorescence

La fluorescence du radical est focalisée sur la photocathode du photomultiplicateur par deux lentilles plans convexes ($f=4\text{cm}$) en Suprasil. Elle est filtrée spatialement par un collimateur et spectralement par deux filtres, un filtre Passe-Haut GG375 ($\lambda > 370\text{nm}$) et un filtre interférentiel Oriel ($370 \pm 10\text{nm}$). Deux photomultiplicateurs Hamamatsu à fenêtre latérale ont été utilisés, le R212 et le R928. Le photomultiplicateur R212 est utilisable dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 185 et 650 nm avec un maximum de sensibilité à 340 nm et le photomultiplicateur R928 entre 185 et 900 nm avec un maximum de sensibilité à 400nm.

Le flux lumineux qui arrive sur la photocathode du photomultiplicateur entraîne l'émission d'électrons focalisés successivement sur des dynodes, le signal est ainsi amplifié. En sortie, le faisceau d'électrons, proportionnel au flux lumineux initial est recueilli par une anode. Ce courant est envoyé simultanément sur un oscilloscope Philips pour visualiser la signal et sur un boxcar pour être quantifié.

c / Boxcar moyennneur (EG&G 4121B)

Cet appareil permet le moyennage d'un signal répétitif en ne prélevant qu'une partie à un instant donné. Il permet également de transformer des signaux "rapides" en signaux "lents" de façon à réaliser un transfert sur un enregistreur ou tout autre dispositif de traitement ou de stockage.

Cet appareil se comporte comme une porte électronique de largeur réglable (Aperture Duration) et qui s'ouvre à un instant précis (Aperture Delay). A l'entrée, on applique deux signaux, un signal synchrone de déclenchement et le signal issu du photomultiplicateur. L'impulsion de déclenchement provient d'une photodiode rapide (temps de montée ≈ 1 ns) observant une réflexion du rayonnement de longueur d'onde égale à 700 nm, au niveau du prisme de sortie. Lorsque cette impulsion de déclenchement est reçue, le commutateur va s'ouvrir après un temps fixé (Aperture Delay) et se fermer après un temps Δt (Aperture Duration). La fermeture du circuit permet au signal de traverser le filtre passe-bas qui fonctionne comme un circuit intégrateur de constante de temps $\tau = RC$. Si on réalise un moyennage exponentiel, le signal de sortie représentera 63% de sa valeur stationnaire au bout de la constante de temps τ et $\pm 0,7\%$ au bout de 5τ . Ces paramètres (A. Delay et A. Duration) doivent être compatibles d'une part avec l'élimination de la lumière parasite due à l'impulsion laser excitatrice et d'autre part avec la durée de vie de la fluorescence du radical.

d / Oscilloscope

C'est un oscilloscope numérique (Philips de type PM 3320) de fréquence d'échantillonnage 250 MHz et de bande passante 200 MHz.

Il permet de visualiser les signaux envoyés sur le boxcar ainsi que la porte électronique de celui-ci. Il est donc utilisé dans un premier temps pour ajuster l'ensemble des paramètres de réglages du Boxcar et, dans un deuxième temps, pour la visualisation du signal de fluorescence en particulier afin de mesurer sa durée de vie de fluorescence τ_0 . Le signal de fluorescence est directement proportionnel au nombre de molécules excitées selon :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_0}{\tau_0} e^{-t/\tau_0} \quad (I-28)$$

La courbe visualisée à l'oscilloscope est $\frac{dN}{dt} = f(t)$. Lorsqu'on trace les variations logarithmiques de cette courbe en fonction du temps, l'inverse du coefficient directeur de la droite obtenue est égal à τ_0 . On vérifie que le signal détecté est exponentiel et l'on mesure d'autre part la durée de vie de fluorescence caractéristique du radical.

IV-3 / Fluorescence de Résonance

La Fluorescence de Résonance (mode continu d'excitation) utilise le même principe que la Fluorescence Induite par Laser mais dans le cas particulier où λ (excitation) = λ (émission). Dans le cas du radical OH, la bande spectrale utilisée correspond à la transition vibronique $A^2\Sigma (v'=0) \leftrightarrow X^2\Pi (v''=0)$ (Etat fondamental $\Lambda=1 \leftrightarrow 1^{\text{er}}$ état excité $\Lambda=0$) qui couvre la gamme de longueurs d'onde 306/310 nm

Le radical OH peut également être détecté par FIL avec notre dispositif laser actuel ; cependant, nous avons préféré utiliser la Fluorescence de Résonance pour des questions de simplicité et de commodité, en dépit d'une sensibilité inférieure.

a/ Lampe de fluorescence de résonance

Elle permet d'obtenir une émission dans la gamme des longueurs d'onde $\lambda = 306-310$ nm, correspondant à la transition décrite ci-dessus et qui servira d'excitatrice pour la fluorescence des radicaux OH du réacteur.

La lampe utilisée est un tube Pyrex de longueur $l = 15$ cm, de diamètre $d = 8$ cm dans lequel circule un courant d'hélium, saturé en eau, soumis à basses pressions à une décharge micro-onde. Ceci entraîne la formation d'un plasma constitué de radicaux OH dans leur premier état excité $A^2\Sigma^+, v'=0$ qui lorsqu'ils reviennent à leur état fondamental émettent un flux lumineux ($307 < \lambda < 310$ nm). Ce faisceau est focalisé au centre de la cellule de fluorescence, il est rendu convergent par une lentille de distance focale $f = 5$ cm et filtré spatialement par un collimateur ovale de façon à obtenir au sein de la cellule de fluorescence un "pinceau" lumineux perpendiculaire à l'écoulement au sein du réacteur.

Cette lampe est placée sur un support réglable en hauteur, sa position peut-être réajustée lors de la mesure du rapport S/B.

b / Détection par comptage de photons

La fluorescence des radicaux OH est collectée perpendiculairement à l'excitation. Le faisceau émis passe par une lentille convergente de distance focale $f=5$ cm, un collimateur, un filtre interférentiel (Oriel= 309 ± 10 nm) puis est focalisée sur la photocathode du photomultiplicateur Hamamatsu R585. Le signal issu du photomultiplicateur est une suite d'impulsions de faible intensité (quelques mV) et très rapides (quelques ns) dont la fréquence moyenne est proportionnelle à l'intensité de la fluorescence.

c / Amplificateur Discriminateur-Compteur Timer

Ces impulsions sont transformées en signal TTL après passage par un amplificateur discriminateur, (EGG n° 1182), elles peuvent alors être comptées par un compteur Timer Ortec 996 interfacé à un micro-ordinateur (Tandon AT, liaison RS 232).

Un programme QBasic assure la saisie des données. On obtient un signal S (nombre de coups) directement proportionnel à la concentration OH dans le TER :

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

B correspond au bruit du photomultiplicateur et aux réflexions parasites issues de la lampe de fluorescence.

V / Etudes des réactions hétérogènes

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II-1 de ce chapitre, la technique du Tube à Ecoulement Rapide ne peut s'affranchir des réactions de recombinaison à la paroi. Ces réactions hétérogènes intervenant systématiquement lors de la mesure d'une constante de vitesse bimoléculaire, il nous est apparu nécessaire de les étudier particulièrement.

Dans un tube cylindrique fonctionnant en écoulement "piston", la constante de recombinaison à la paroi s'écrit : [Langhaar, 1942 ; Melville, 1964 ; Keyser, 1984]

$$k_w^0 = \gamma \frac{\omega \times S}{4 \times V} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{I-29})$$

γ : probabilité de collisions réactives à la paroi de l'espèce A

S : surface étudiée (réacteur ou injecteur) par unité de longueur du tube

V : volume du tube à écoulement par unité de longueur du tube

ω : vitesse d'agitation thermique des molécules dans les conditions de températures utilisées.

Cette valeur peut être estimée à partir de la théorie cinétique des gaz :

$$\omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1,45 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{cm s}^{-1}) \quad (\text{I-30})$$

M : masse molaire (g mol^{-1})

Nous avons utilisé deux systèmes distincts à injecteur mobile :

* Soit un **système I** dit "classique", dans lequel l'espèce labile A est formée en un point fixe en amont du réacteur tandis que le réactif est débité dans un injecteur central.

* Soit un **système II** dans lequel l'espèce labile A est débitée dans le réacteur par l'intermédiaire de l'injecteur mobile (le four pour la pyrolyse du dimère ou la décharge

micro-ondes sont fixés sur l'injecteur), le réactif est introduit en un point fixe, en amont du réacteur.

Ces deux configurations correspondent à deux traitements des données distincts et permettent d'établir une relation entre les constantes de recombinaisons à la paroi du réacteur (paroi interne) et de l'injecteur (paroi externe).

V-1 / Système I

Introduisons les notations suivantes, reportées sur la figure I-2 :

Soient :

* l la longueur du réacteur et z la distance entre le bout de l'injecteur et le point de détection au centre de la cellule de fluorescence.

* $[A]_0$ la concentration initiale (constante) de l'espèce labile, en amont du réacteur, et $[A]$ sa concentration finale après la distance de réaction z .

* $2R$ le diamètre interne du réacteur et $2a$ le diamètre externe de l'injecteur.

Pour ce système, le réacteur peut se divisé en deux zones :

Une zone A dans laquelle les radicaux formés se recombinent sur les parois du réacteur et de l'injecteur sur une distance $(l-z)$ selon une constante de recombinaison : $k_{w,1}$. Soit V_1 , la vitesse de l'écoulement dans cette zone.

Une zone B dans laquelle les radicaux formés se recombinent uniquement sur les parois du réacteur sur une distance z .

V_1 et V_2 correspondent respectivement à la vitesse de l'écoulement dans la zone A et dans la zone B.

En l'absence de réactif, les variations de la concentration en l'espèce labile A suivent l'expression suivante :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_{w,1} \frac{(l-z)}{v_1} - \frac{k_{w,2} \times z}{v_2} = \left(\frac{k_{w,1}}{v_1} - \frac{k_{w,2}}{v_2} \right) \times z - k_{w,1} \frac{l}{V_1} \quad (I-31)$$

Pour l'ensemble de nos mesures, l'injecteur et le réacteur possèdent un revêtement identique (pyrex ou cire halogénée). Ces deux surfaces sont donc caractérisées par une même probabilité de réaction à la paroi de l'espèce labile (γ). Les constantes de recombinaisons $k_{w,1}$ et $k_{w,2}$ sont alors directement proportionnelles au rapport surface/volume en symétrie cylindrique

On a donc :

$$k_{w,1} = \gamma \frac{\varpi 2\pi(R+a)}{4\pi(R^2-a^2)} = \frac{\gamma \times \varpi}{2 \times (R-a)} \quad \text{et} \quad k_{w,2} = \frac{\gamma \times \varpi}{2R}$$

donc
$$\frac{k_{w,1}}{k_{w,2}} = \frac{R}{R-a} \quad (I-32)$$

De plus, comme le montre l'expression I-8, à pression constante, le rapport des vitesses d'écoulement est l'inverse des sections droites, soit :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{R^2}{R^2 - a^2} \quad (I-33)$$

En reportant les valeurs de $k_{w,1}$, $k_{w,2}$, v_1 et v_2 dans l'expression I-31, on a alors:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = + \frac{a}{R} \frac{k_{w,2}}{v_2} \times z + \text{cste}$$

Comme nous l'avons vu précédemment, les constantes de recombinaisons à la paroi mesurées sont toujours définies par :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_w^0 \frac{z}{v_2} \quad (I-12)$$

Dans le cas étudié, une augmentation de la distance de réaction z correspond à une diminution de la surface de l'injecteur en contact avec l'espèce labile A et donc à une augmentation de sa concentration $[A]$. Expérimentalement, la constante de recombinaison mesurée est négative, on l'appelle $k_{w,i}$:

$$k_{w,i}^0 = -\frac{a \times k_{w,2}}{R} = -\frac{a(R-a)}{R^2} k_{w,1} \quad (I-34)$$

De cette valeur, on peut déduire la valeur de la constante de recombinaison $k_{w,2}$ sur la paroi du tube. Cette valeur peut aussi être déterminée directement en utilisant la configuration du système II.

V-2 / Système II

Dans ce cas plus simple, une concentration constante $[A]_0$ de l'espèce labile est injectée à distance variable z . A présent, les radicaux se recombinaient seulement sur les parois du réacteur sur une longueur z (zone B) (Figure I-3). On appelle $k_{w,r}$ la constante de recombinaison mesurée expérimentalement, en l'absence de réactif.

La variation de la concentration de l'espèce labile A s'exprime par :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_{w,r}^0 \frac{z}{v} \quad \text{avec } k_{w,r}^0 = k_{w,2} \quad (I-35)$$

Cette mesure directe de la constante de recombinaison de l'espèce labile A a été employée lors de notre étude des réactions $CF_3O + O_3 \rightarrow \text{Produits}$ et $CF_3O + NO \rightarrow \text{Produits}$.

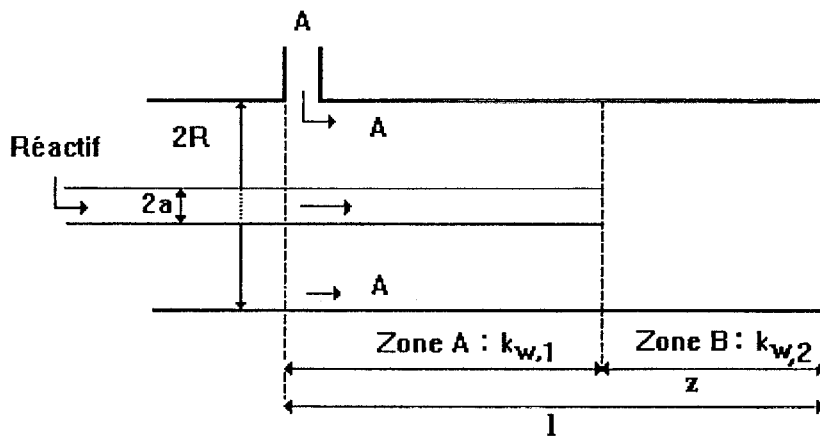


Figure I-2 : Schématisation du système simple injecteur : Système I

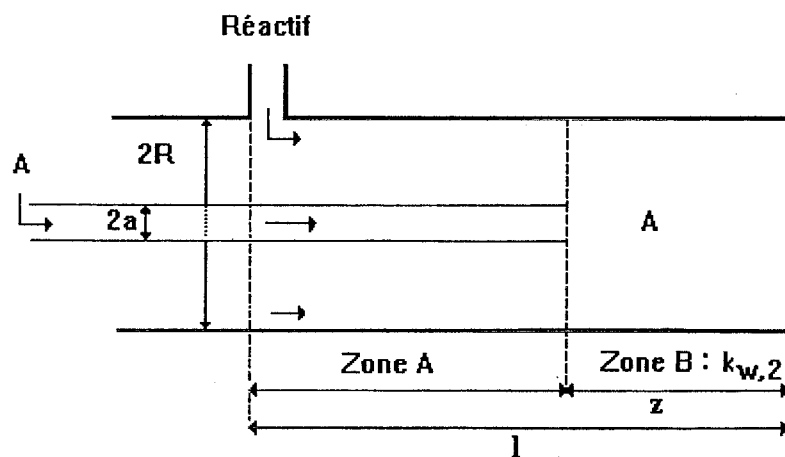


Figure I-3 : Schématisation du système simple injecteur : Système II

Bibliographie du chapitre I

DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Molina M.J., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R.

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling
Evaluation number 9, JPL Publication 90-1.

El Maimouni L.

Etude cinétique de l'équilibre entre les radicaux benzyle et benzylperoxy et mesure des constantes de vitesse des réactions des radicaux éthoxy (avec O₂ et NO) et hydroxyle (avec CH₃CFCl₂)

Thèse 3^{ème} cycle. Lille, 1994.

Howard C.J.

Kinetics measurements using flow tubes
J. Phys. Chem., 1979, **83**, 3.

Keyser L.F.

High-pressure flow kinetics. A study of the OH + HCl reaction from 2 to 100 Torr
J. Phys. Chem., 1984, **88**, 4750.

Langhaar H.L.

Am. Soc. Mech. Eng. Trans., 1942, **64**, A55.

Melville H., Govenlock B.G.

Kinetics theory of gases ; experimental methods in gas reactions
New York, St Marten's Press, Snd edition, 1964.

Ouziaux R., Perrier J.

Mécanique des fluides appliquée
Dunod, 3^{ème} édition, 1982.

Taylor G.

Conditions under which dispersion of a solute in stream of solvent can be used to measure molecular diffusion

Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 1954, 225.

Techniques de l'ingénieur

Traité de mécanique des fluides appliquée
Volume B5.IV.

CHAPITRE II

Impact environnemental des HydroChloroFluoroCarbures, HCFC et des HydroFluoroCarbures, HFC, substitués des ChloroFluoroCarbures CFC : étude bibliographique.

L'ozone, constituant minoritaire de l'atmosphère, présente une grande variabilité dans sa distribution verticale et spatio-temporelle. A la différence d'autres constituants de l'atmosphère comme N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 ou les oxydes d'azote, l'ozone ne possède pas un profil vertical de concentration avec un maximum au niveau du sol et une décroissance uniforme avec l'altitude. La répartition verticale de l'ozone dans l'atmosphère (Figure II-1) se caractérise par un maximum de concentration dans la stratosphère, aux altitudes comprises entre 25 et 30 km (6 à 8 ppmv). Dans la troposphère, cette concentration est environ cinq fois plus faible. Cette différence provient de l'existence d'une source d'ozone située dans la haute atmosphère ; le processus initial de formation de l'ozone est lié à la production d'atomes d'oxygène par photodissociation de l'oxygène moléculaire. Enfin, la grande variabilité de la concentration de l'ozone, de 0 à 60 km, traduit l'activité chimique intense de ce composé.

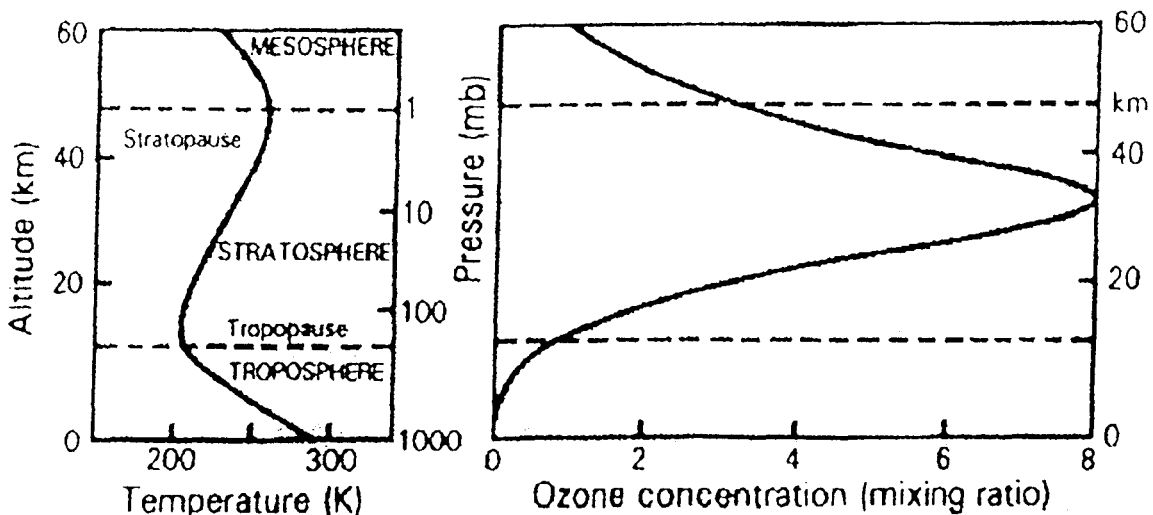


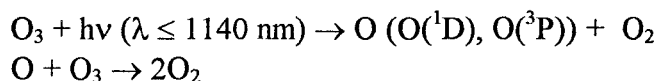
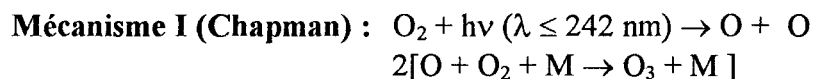
Figure II-1 : Les grandes régions de l'atmosphère : variation des pressions, températures et concentration d'ozone (ppmv) atmosphériques en fonction de l'altitude

I / Cycles catalytiques de formation et destruction de l'ozone stratosphérique :

L'ozone est l'espèce centrale de la chimie de la stratosphère même si elle n'y est présente qu'en de très faibles concentrations. Ses interactions avec un grand nombre de constituants de la stratosphère (HO, HO₂, NO_x etc,...) et sa forte absorption des radiations UV biologiquement néfastes, lui assurent un rôle primordial.

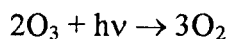
I-1 / Equilibre naturel de la couche d'ozone

Les premiers travaux réalisés sur les diverses réactions chimiques pouvant jouer un rôle dans la formation ou la destruction de l'ozone ont tout d'abord considéré des processus très simples ne faisant intervenir que l'espèce oxygène et conduisant à un équilibre photochimique. Le premier mécanisme a été proposé par Chapman [*Chapman*, 1929, 1930].



I-2 / Rôle des constituants minoritaires

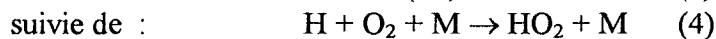
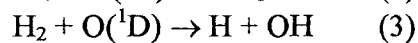
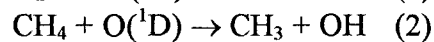
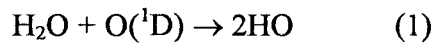
Il est maintenant communément accepté que ce mécanisme de Chapman explique, en partie, le cycle de l'ozone stratosphérique. Depuis une vingtaine d'années, le rôle essentiel, au niveau des cycles catalytiques de destruction de l'ozone, de quelques composés hydrogénés, azotés ou halogénés de la stratosphère a été mis en évidence. Le mécanisme ci-dessous représente un cycle générique de destruction de l'ozone :



X et XO sont donc des radicaux qui catalysent la destruction de l'ozone. Selon la nature de X, ils peuvent être divisés en trois familles :

a / Composés hydrogénés

Cette première chaîne comprend HO et HO₂. Elle est introduite par la présence de vapeur d'eau (H₂O), de méthane (CH₄) et d'hydrogène moléculaire (H₂) dans la stratosphère. Ces trois composés, réagissent très rapidement avec l'atome excité O(¹D) produit de la photodissociation de l'ozone comme nous l'avons vu précédemment. Ainsi le radical hydroxyle est formé par les réactions rapides suivantes :



Les très faibles quantités à la fois de vapeur d'eau, de méthane ou d'hydrogène, de l'ordre de quelques ppbv, présentes dans la stratosphère ne permettent pas une production importante de radicaux, mais leur très grande réactivité donne à ce cycle catalytique (Mécanisme II) toute son importance.

Le radical hydroxyle peut réagir avec de nombreux constituants, CH₄ le premier ou HO₂ pour former H₂O. L'effet direct de OH (et HO₂) sur la réduction de la concentration d'ozone n'a donc d'importance que dans les zones où d'autres composés ne viennent pas perturber ce cycle. Cet effet ne se manifeste donc qu'à partir d'une altitude de 45 km jusque dans toute la mésosphère (50 < altitude < 85 km)(Figure II-2).

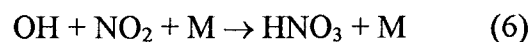
b / Composés azotés

On considère essentiellement NO et NO₂ provenant de N₂O lequel est issu de processus biologiques dans les sols, spécialement ceux ayant été fortement fertilisés. N₂O est très peu réactif dans la troposphère, sa durée de vie est d'environ 150 à 200 ans. Dans la stratosphère, il réagit avec O(¹D) selon :



Le monoxyde d'azote est aussi directement injecté dans la stratosphère par les émissions des avions ou encore des explosions nucléaires.

Mentionnons également le couplage existant entre les familles des composés hydrogénés et celles des composés azotés par l'intermédiaire de réactions telles que :



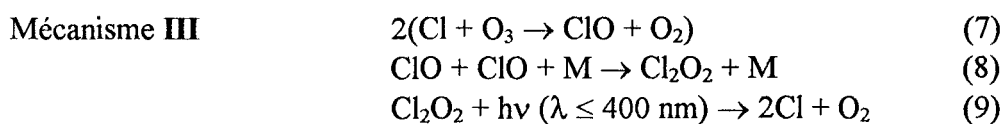
L'acide nitrique passe dans la troposphère où il disparaît rapidement par suite de sa solubilité dans l'eau. L'effet direct de ces composés azotés sur la concentration d'ozone a donc lieu uniquement aux altitudes moyennes de 20 km (Figure II-2)

c / Composés halogénés

Dans le cas des halogènes, on retient d'abord les composés du chlore. Le rôle des atomes de fluor a été considéré comme négligeable [Stolarski, 1975]. Le fluor est très rapidement converti en acide fluorhydrique (HF), molécule très stable dans les conditions stratosphériques, ainsi les concentrations en radicaux F et FO sont si faibles que leur effet sur l'ozone est négligeable en dépit de réactions rapides avec l'ozone (de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

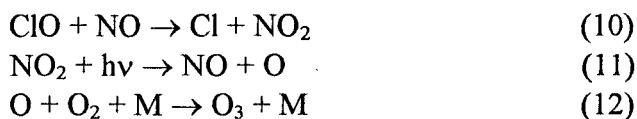
Ce troisième cycle, proposé en 1974 par Stolarski et Cicérone [Stolarski, 1974] et confirmé par Rowland et Molina la même année [Molina(a)(b), 1974], implique donc principalement les atomes de chlore Cl et les radicaux ClO. Le chlore est naturellement présent dans la stratosphère ; il provient soit des émissions volcaniques, soit de chlorure de méthyle (CH_3Cl), libéré par les algues ou produit par la combustion de certains végétaux (tabac) [Lovelock, 1975]. Bien que sa durée de vie soit relativement courte, entre 1 et 2 ans dans la troposphère, sa concentration non négligeable dans les régions tropicales conduit à un effet naturel important dans la stratosphère. Cependant, cette source naturelle conduit à une concentration de chlore d'environ 0,6 ppbv alors que la source anthropogénique, due aux émissions de CFC et autre dans la troposphère, entraîne des valeurs allant jusqu'à 3 ppbv.

En outre, Rowland et Molina [Molina(a)(b), 1974] ont proposé pour ces radicaux chlorés, une chaîne supplémentaire de destruction de l'ozone :



$k_7 = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Clyne, 1974] ;
 $k_{0,8} = (1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-32} (T/300)^{-3,9 \pm 1,0} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur à basse pression) [DeMore, 1992]

En présence de NO, l'effet du cycle précédent est ralenti par :



$k_{10} = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Clyne, 1974] ;
 $k_{0,12} = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-34} (T/300)^{-2,3 \pm 0,3} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur à basse pression) [DeMore, 1992]

L'effet des composés halogénés a donc lieu surtout entre les altitudes comprises entre 15 et 20 km.

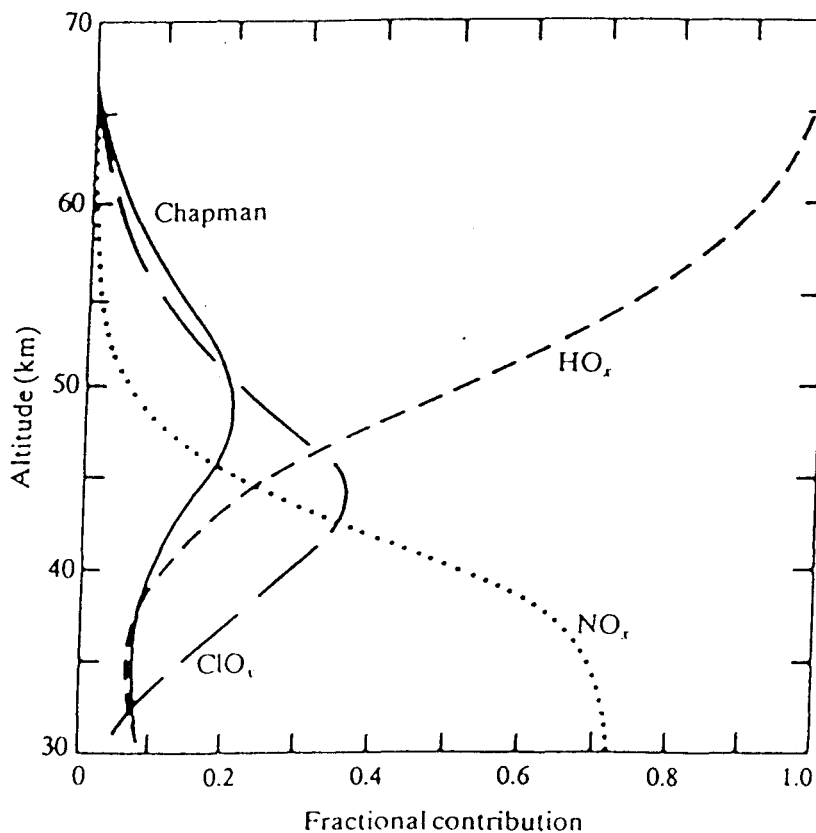


Figure II-2 : Contribution relative des différentes familles de constituants (O_x , HO_x , NO_x , ClO_x) à l'équilibre de la couche d'ozone [WMO , 1986]

I-3 / Rôle vital de l'ozone stratosphérique

Parmi les constituants de l'atmosphère, l'ozone est le seul composé qui soit capable d'atténuer le rayonnement solaire. L'oxygène moléculaire, par exemple, constituant majoritaire de l'atmosphère, n'absorbe que pour des longueurs d'onde inférieures à 240 nm. A l'inverse, l'ozone possède de grandes bandes d'absorption dans le domaine des UVB, c'est à dire pour des longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm. Ceci souligne toute son importance puisque ce sont justement ces petites longueurs d'onde qui sont les plus néfastes. Elles sont susceptibles de détruire les molécules nobles de la matière vivante (Acides Aminés, Protéines) et d'inhiber la photosynthèse. L'augmentation de l'intensité des rayons à ces longueurs d'ondes provoquerait au niveau de la santé humaine notamment des cancers de la peau, une grave perturbation de la croissance des plantes terrestres ainsi que de l'équilibre des écosystèmes aquatiques (diminution des rendements de l'agriculture et de la pêche).

II / Les CFC, facteurs de déséquilibre de l'atmosphère

Les ChloroFluoroCarbures (CFC) sont des composés contenant exclusivement les éléments C, F et Cl.

II-1 / Un succès industriel remarquable

Les CFC ont été inventés en 1928 par Midgeley et Henne de la General Motors (division Frigidaire). Dès 1930, ces derniers font la démonstration à l'American Chemical Society, des qualités de sécurité et d'inflammabilité du CFC 12 (CF_2Cl_2) appelé à remplacer les diméthyl éther, chlorure de méthyle ou SO_2 alors utilisés dans les réfrigérateurs. [Midgeley, 1930]. En 1947, les halons, composés CFC bromés, ont été mis sur le marché par l'US Air Force pour remplacer le bromure de méthyle, produit extincteur très efficace mais toxique. Produits très sûrs (inflammables, non explosifs, conducteurs thermiques faibles,) et jugés performants, les CFC et halons ont été appelés à un fort développement pour un grand nombre d'applications.

Ils ont été utilisés comme gaz propulseur pour les aérosols, comme fluide frigorigène dans la réfrigération, comme agent moussant pour les mousses plastiques, comme solvant pour l'industrie ou encore comme agent d'extinction. Leur production et utilisation ont suivi le niveau de vie et la spécificité industrielle des différents pays. [Actualité chimique, septembre 1994]. Aux Etats Unis, ils sont principalement utilisés comme fluides réfrigérant pour les climatisations, au Japon comme solvants pour l'industrie électronique et en Europe comme propulseurs pour aérosols dans les produits de toilette et agents gonflant des mousses rigides d'isolation en réponse aux impératifs d'économie d'énergie.

II-2 / Destruction de l'ozone polaire ; chimie hétérogène

a / Découverte du "trou d'ozone"

Depuis une vingtaine d'années, l'étude de la météorologie et de la chimie de la stratosphère. a permis de montrer que les espèces chlorées libérées par les CFC sont responsables de ce qu'on appelle communément le "Trou d'ozone". On peut relever quelques étapes essentielles dans l'évolution de cette recherche.

En 1974, Rowland et Molina sont les premiers à émettre l'hypothèse selon laquelle les atomes de chlore libérés par photolyse solaire des Fréons, une fois parvenus à la stratosphère, détruiraient 20 à 40% de l'ozone par l'intermédiaire de cycles catalytiques tels que le mécanisme II. [Molina, 1974]

En 1985, les mesures effectuées par trois chercheurs du British Antarctic Survey [Farman, 1985] sur le site de l'Antarctique, ont mis en évidence une diminution considérable de la concentration d'ozone en l'espace de quelques semaines durant le printemps austral (septembre et octobre). Auparavant, aucun modèle ne pouvant expliquer une diminution si rapide et si importante, de telles observations avaient été considérées comme une "erreur de mesure". Depuis lors, l'ampleur et la régularité de ce phénomène ont été quantifiées à partir de mesures in situ (ballon, avions stratosphériques) ou satellitaires.

En 1989, la première expédition dans l'Arctique met en évidence la présence, en hiver, des mêmes espèces chlorées que dans l'Antarctique.

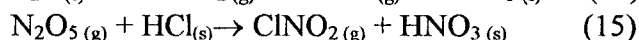
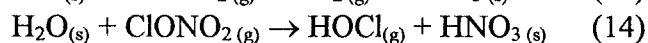
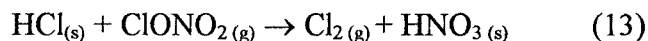
En 1993, la N.A.S.A. mesure la diminution la plus importante depuis 14 ans, environ 13% aux latitudes septentrionales moyennes. Ce phénomène a été relié à l'éruption volcanique du Pinatulo qui aurait augmenté la concentration des particules.

b / Rôle des réactions hétérogènes

L'ensemble des cycles proposés par Rowland et Molina en phase gazeuse, ne permet pas d'expliquer totalement les diminutions considérables et rapides de la quantité d'ozone dans l'Antarctique.

Le mécanisme de destruction de l'ozone fait intervenir également des réactions hétérogènes [Solomon, 1986] ; on peut le scinder en deux étapes :

Dans un premier temps, pendant l'hiver, il y a accumulation de molécules "Réservoirs" de chlores actifs (HOCl, Cl₂) ; ces molécules "Réservoirs" se forment par les réactions hétérogènes suivantes [Quinlan, 1990] :



Alors que Cl₂ et HOCl passent en phase gazeuse, le produit commun de réaction, HNO₃ reste piégé dans la glace ce qui empêche toute réaction inverse de reformation des composés non photolysables, HCl et ClONO₂.

Dans un deuxième temps, au printemps, Cl₂ et HOCl sont contrairement à leur précurseurs, aisément photolysables et par ce processus libèrent des atomes de chlore.

Les conditions climatiques de l'Arctique et surtout de l'Antarctique offrent les conditions idéales pour ce type de mécanisme.

c / Conditions climatiques particulières des pôles

L'Antarctique est caractérisé par un "vortex" (cyclone) très stable du début de l'hiver jusqu'au réchauffement final printanier. La présence de ce vortex impose des températures suffisamment basses pour permettre la formation de nuages polaires particuliers (Polar Stratospheric Clouds) correspondant à des surfaces idéales pour les réactions hétérogènes. On distingue les nuages de type I formés de HNO₃ et H₂O et ceux de type II formés uniquement de glace.

Dans l'Arctique, il y a comme au pôle Sud, formation en hiver d'un vortex. Celui-ci, à cause de l'alternance océan-continent, est moins froid (8 à 10°C) et moins stable, son réchauffement peut avoir lieu dès le mois de janvier et rarement après la mi-février. Il permet la formation uniquement de nuages de type II. La présence de concentrations importantes de radicaux ClO montre néanmoins qu'une destruction limitée de l'ozone reste possible.

Dans la stratosphère globale, les réactions hétérogènes s'effectuent sur des gouttelettes de H₂SO₄ / H₂O pour des concentrations en acide sulfurique comprises entre 60 et 80%.

II-3 / Bilan global de l'ozone stratosphérique

L'évolution spatiale et temporelle de la concentration d'ozone a été fortement modifiée depuis le début des années 80. L'ensemble des mesures effectuées soit par des satellites, soit par des ballons permettent aujourd'hui d'affirmer qu'il y a eu depuis une dizaine d'années une diminution de plus de 34% de la quantité d'ozone au pôle Sud, d'environ 10% au pôle Nord, de 5 à 9% aux latitudes moyennes et de 2 à 4% sur le reste du globe. L'ozone polaire est essentiellement détruit, au printemps, à des altitudes comprises entre 12 et 22 km.

Cette évolution est directement liée à l'augmentation régulière de la charge en chlore de l'atmosphère. Durant la période préindustrielle, elle était d'environ 0,6 ppbv, en 1979, de 2,0 ppbv et l'on a constaté l'apparition des premiers signes de destruction dans l'Antarctique. En 1987, alors que la colonne d'ozone est réduite de plus de 50 % durant le printemps austral, cette charge en chlore est évaluée à 3,2 ppbv. En 1989, elle dépasse les 3,7 ppbv et l'on observe les premiers dommages en Arctique [OPECST, 1990].

En raison du temps de transport de la troposphère vers la haute atmosphère on sait que la concentration en chlore de la stratosphère augmentera encore pendant plusieurs années.

II-4 / Protocole de Montréal

Les preuves convergentes du rôle des composés chlorés dans la destruction de l'ozone mirent fin au remarquable succès industriel des CFC et conduirent le programme des Nations Unies pour l'environnement, dès 1981, à établir officiellement une corrélation entre la présence des CFC dans la haute atmosphère et l'augmentation du trou d'ozone. Cette prise de conscience a très rapidement entraîné le développement de négociations internationales sur l'émission des CFC, matérialisées par le Protocole de Montréal.

Ce protocole, entré en vigueur depuis 1989, réglemente séparément 5 CFC (-11, -12, -113, -114, -115) plus 3 halons auxquels il faut ajouter CCl_4 et CH_3Cl et fixe comme objectif la réduction de 50% de la consommation par rapport à 86. Devant l'ampleur des dégâts, la convention de Helsinki (mai 1989) a décidé un arrêt de la consommation pour l'an 2000, arrêt avancé à 1996 par la convention de Copenhague en octobre 1992. On estime à présent que la couche d'ozone devrait retrouver son état initial vers 2040.

Très rapidement des équipes de recherche ont proposé des substituts aux CFC pour des domaines d'utilisation incontournables. Ces molécules, HydroChloroFluoroCarbures (HCFC) et HydroFluoroCarbures (HFC) sont des composés de la même famille que les CFC mais leur structure fait apparaître soit un remplacement partiel des atomes de chlore par des atomes d'hydrogène (HCFC), soit un remplacement total (HFC). La présence d'un atome d'hydrogène leur permet une destruction beaucoup plus rapide par attaque du radical OH.

III / Les substituts des CFC : HCFC et HFC

III-1 / Nomenclature des HCFC et HFC

Ces composés sont des alcanes halogénés qui peuvent donc être désignés par la nomenclature chimique classique. Cependant pour des raisons de commodité, ils sont nommés par une nomenclature technique simplifiée dont les principes sont les suivants :

- Le premier chiffre, à partir de la droite, correspond au nombre d'atomes de fluor.
- Le deuxième chiffre, à partir de la droite, correspond au nombre d'atomes d'hydrogène augmenté d'une unité ; ainsi le chiffre 1 en deuxième position signifie que la molécule ne contient pas d'atome d'hydrogène
- Le troisième chiffre correspond au nombre d'atomes de carbone, diminué d'une unité, non indiqué lorsqu'il est égal à zéro. (un seul atome de carbone)
- Le nombre d'atomes de chlore est implicite
- Une lettre minuscule suit le numéro pour différencier les éventuels isomères.

III-2 / Evaluation de l'impact environnemental des HCFC et HFC

a / Durée de vie atmosphérique

La durée de vie atmosphérique détermine l'abondance et la vitesse d'accumulation d'une espèce dans l'atmosphère pour une émission donnée. Elle détermine donc quantitativement le rôle joué par le composé vis à vis de l'effet de serre additionnel et de la destruction de la couche d'ozone. Elle représente la première étape de calcul dans l'évaluation des potentiels de destruction de l'ozone, de charge en chlore et d'effet de serre.

Elle est l'inverse du coefficient de "pseudo-premier ordre" correspondant à la réaction chimique prédominante de disparition de l'espèce considérée dans l'atmosphère. Comme pour la plupart des Composés Organiques Volatils, la réaction avec le radical hydroxyle est la réaction déterminante, en première approximation, on ne considère que celle-ci, donc :

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

k : constante bimoléculaire de la réaction avec OH

[OH] : concentration moyenne des radicaux OH dans la troposphère

On évalue à environ 10^6 molécule.cm⁻³ la concentration moyenne des radicaux OH.

Il est cependant préférable de calculer une valeur relative, soit le rapport entre les constantes de vitesse des réactions, avec le radical hydroxyle, de l'espèce étudiée et d'une

référence (CFC-11 ; CFCl_3). Les constantes de vitesses utilisées sont celles correspondant à une température atmosphérique moyenne de 277K.

$$\tau_{\text{RH}} = \tau_{\text{CFC-11}} \left[\frac{k_{\text{CFC-11,277K}}}{k_{\text{RH,277K}}} \right] \quad (\text{II-2})$$

b / Définition du potentiel de destruction de l'ozone (Ozone Depletion Potential : ODP)

Le potentiel de destruction de l'ozone est une grandeur relative, à l'origine introduite par Wuebbles et al [Wuebbles , 1981]. Elle traduit le changement produit sur la colonne d'ozone par le gaz étudié relativement au changement obtenu par le composé de référence, CFC-11. Elle dépend de la chimie atmosphérique du composé, de ses transports longitudinaux et verticaux et de l'altitude. On fait donc pour son calcul, des hypothèses sur les mécanismes réactionnels et les mécanismes de transport.

Alors que pour les CFC, on ne tient compte que de la photolyse du composé dans la stratosphère, pour les HCFC et les HFC, on introduit le mécanisme de destruction du composé initié par le radical OH.

L'ODP s'exprime alors par :

$$\text{ODP} = \frac{\sum_z \sum_\theta \sum_t (\Delta\text{O}_3(z,\theta,t)_{\text{RH}} \cos\theta)}{\sum_z \sum_\theta \sum_t (\Delta\text{O}_3(z,\theta,t)_{\text{CFC-11}} \cos\theta)} \quad (\text{II-3})$$

z : altitude

θ : latitude

t : temps

ΔO_3 : diminution estimée de la concentration d'ozone

c / Définition du potentiel de charge en chlore (Chlorine Loading Potential : CLP)

Le potentiel de charge en chlore est la quantité de chlore que le gaz étudié peut introduire dans la stratosphère relativement au CFC-11. Il est donc directement proportionnel aux nombres d'atomes de chlore contenus dans chaque molécule du constituant considéré, à leur durée de vie (après correction par leur masse molaire).

Il s'exprime par :

$$CLP = \left(\frac{\tau_{RH}}{\tau_{CFC-11}} \right) \left(\frac{M_{CFC-11}}{M_{RH}} \right) \left(\frac{n_{Cl}}{3} \right) \quad (II-4)$$

Les valeurs des CLP sont en général supérieures aux valeurs des ODP et ce pour deux raisons principales. D'une part certains CFC, HCFC ou HFC (par exemple le HCFC-22, CHClF₂) ne sont pas totalement dissociés dans la stratosphère et ne libèrent donc pas la totalité de leurs atomes de chlore. D'autre part, l'effet de ces constituants sur l'ozone est sensible à la distribution verticale du chlore libéré, paramètre pris en compte dans le calcul de l'ODP mais pas dans celui du CLP où tous les atomes de chlore sont supposés jouer le même rôle sur l'ozone. Le CLP permet donc d'évaluer l'impact maximum d'un constituant organo-halogéné sur la couche d'ozone.

d / Définition du potentiel d'effet de serre (Global Warming Potential , GWP)

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe un effet de serre naturel résultant de l'absorption du rayonnement Infra-Rouge terrestre par certains gaz naturellement présents dans l'atmosphère. A ce phénomène s'ajoute un effet de serre dû à l'augmentation des concentrations de constituants traces susceptibles d'absorber dans des régions spectrales où les gaz naturels n'absorbent que très faiblement.

Pour évaluer la contribution des HCFC et HFC sur l'effet de serre, on calcule un potentiel d'effet de serre. En première approximation, on compare la section efficace d'absorption σ , corrigée de la durée de vie, τ et de la masse molaire du composé par rapport à CFC-11.

Il s'exprime par :

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

e / Conclusion

Un grand nombre de travaux ont été réalisés à la fois sur les CFC, HFC et HCFC. Ils permettent actuellement d'évaluer leurs durées de vie atmosphériques, leurs potentiels de destruction de l'ozone ainsi que leurs potentiels d'effet de serre. (Tableau II-1)

Molécule	Nombre d'atomes de chlore	M (g/mol)	t (a) (an)	ODP (b)	GWP (c)
CFCl ₃ (CFC-11)	3	136	60	1	1
CF ₂ Cl ₂ (CFC-12)	2	120	105	0,95	3,1
CH ₃ CCl ₃ (MCF)	3				
CF ₃ CHCl ₂ (HCFC-123)	2	152	1,5	0,016	0,019
CH ₃ CFCl ₂ (HCFC-141b)	2	116	7,1	0,085	0,092
CH ₃ CF ₂ Cl (HCFC-142b)	1	100	17,8	0,053	0,36
CF ₃ CHFCl (HCFC-124)	1	136	6,0	0,018	0,096
CHClF ₂ (HCFC-22)	1	86	14	0,047	0,36
CH ₂ F ₂ (HCFC-32)	0	52	6,7	0	0,094
CF ₃ CH ₂ F (HFC-134a)	0	104	14	0	0,27

(a) [WMO, 1989]; (b) [Fisher(a), 1990]; (c) [Fisher(b), 1990]

Tableau II-1 : Durée de vie atmosphérique, Potentiel de destruction de l'ozone et Potentiel d'effet de serre pour quelques CFC, HCFC et HFC les plus usuels
[Wallington, 1994]

Tous les CFC ne participent pas de la même manière à l'augmentation de la charge en chlore de l'atmosphère. Leur contribution relative dépend du nombre d'atomes de chlore qu'ils contiennent, du volume produit et libéré et de leur stabilité à la fois chimique et photochimique.

En moyenne le temps de transport vers les hautes altitudes est de 10 à 15 ans. La durée de vie moyenne des CFC étant de l'ordre d'une centaine d'années, toute production immédiate aura un effet sur la couche d'ozone une quinzaine d'années plus tard. Il faut d'autre part souligner que leur contribution à l'effet de serre est non négligeable, on remarquera (tableau II-1) que le potentiel d'effet de serre du composé CFC-11 est environ 1300 fois plus grand que celui de CO₂.

A l'inverse, les HCFC et HFC possèdent, pour la plupart, des durées de vie inférieures au temps de transport vers la stratosphère, ce qui leur confèrent un potentiel de destruction de l'ozone et un potentiel d'effet de serre plus faibles.

On peut donc affirmer qu'ils ont une influence beaucoup moins importante sur la destruction de la couche d'ozone. Cependant les derniers travaux portant sur l'étude détaillée du mécanisme de dégradation troposphérique des substituts mettent en évidence la formation d'espèces très stables qui éventuellement pourraient réagir avec l'ozone de la stratosphère.

IV / Chimie atmosphérique des HCFC et HFC : mécanisme de dégradation troposphérique

Le tableau (II-2) présente les principales espèces chimiques qui peuvent entrer en jeu dans le processus de dégradation. Le mécanisme d'oxydation des alcanes halogénés, est très voisin de celui des alcanes en général. Rappelons qu'en ce qui concerne les Composés Organiques Volatils classiques (non halogénés), il se forme des espèces stables (non labiles) tels que les aldéhydes et cétones dans les étapes réactionnelles secondaires, lesquelles sont à nouveau attaquées par le radical OH ; ce cycle se poursuit jusqu'au produit final d'oxydation CO_2 : $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$.

Pour les alcanes halogénés, le mécanisme est quelque peu différent car la substitution partielle des atomes d'hydrogène par des atomes de chlore ou de fluor peut engendrer, en fin de cycles, la formation de composés ne contenant plus aucun atome d'hydrogène et, par conséquent, ne réagissant plus avec OH. Ces composés très stables, par exemple $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ ou CF_3OH peuvent avoir des durées de vie très longues et, dans ce cas, libérer des espèces telles que CF_3 , susceptibles de participer, par l'intermédiaire de cycles catalytiques à la destruction de la couche d'ozone. Un mécanisme simplifié d'oxydation troposphérique de composés HCFC ou HFC contenant un groupement CF_3 est schématisé sur la figure II-3.

IV-1 / Réactions des substitués de type CX_3CXYH avec les radicaux hydroxyle OH ou l'atome excité $\text{O}(^1\text{D})$ (Figure II-3)

Seules les réactions homogènes peuvent amorcer l'oxydation troposphérique des HCFC et HFC ; ces composés sont faiblement solubles dans l'eau et ne peuvent être photolysés car leur spectre d'absorption ne correspond pas aux longueurs d'onde qui atteignent la troposphère.

Comme la plupart des Composés Organiques Volatils de la troposphère, le mécanisme de dégradation des hydrocarbures halogénés est donc initié par la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène par le radical hydroxyle. Ces réactions d'abstraction sont relativement lentes, de l'ordre de 10^{-14} à $10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante et possèdent un coefficient de température positif [Atkinson, 1986].

Dans la stratosphère, leur réaction avec les radicaux hydroxyle reste primordiale et s'accompagne de la réaction avec $\text{O}(^1\text{D})$. La réaction avec $\text{O}(^3\text{P})$, plus abondant, est moins importante car beaucoup plus lente, à l'inverse de la réaction avec OH (de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les HCFC qui atteignent la stratosphère sont photolysés par des radiations dans l'Ultra Violet (entre 190 et 230 nm). Cette photolyse entre en compétition avec la réaction avec $\text{O}(^1\text{D})$ et dépend du substitut. Pour le HCFC-123, par exemple, la photolyse est la voie principale de destruction dans la stratosphère alors que pour le HCFC-124 ou 142b, la réaction avec $\text{O}(^1\text{D})$ est déterminante. [Francisco, 1995]

Molécule	Abondance estimée		Origine
	Troposphère	Stratosphère	
O ₂	0,2	0,2	Activité biologique
O ₃	<1,5 ppmv	< 5 ppmv	Photolyse de O ₂ et NO ₂ suivie de la réaction O + O ₂
NO ₂	≈ ppbv	≈ ppbv	Oxydation de NO et émission directe dans la troposphère. Dégradation de N ₂ O dans la stratosphère
NO	< ppbv	< ppbv	Emission directe dans la troposphère
NO ₃	< ppbv	< ppbv	Réaction de NO ₂ avec O ₃
Cl	pptv	< pptv	Réactions hétérogènes dans la troposphère. Photolyse des CFC, CH ₃ Cl etc... dans la stratosphère
Halogènes et oxydes halogénés	??	< 20 pptv BrO) < 2ppbv (ClO)	??
O(³ P)	< pptv	< pptv	Photolyse de O ₃ et NO ₂
OH	< pptv	< 10 pptv en moyenne	Réaction de O(¹ D) avec H ₂ O et qq composés minoritaires
O(¹ D)		< 10 ³ cm ⁻³	Photolyse de O ₃ et O ₂
Rayonnement solaire	λ > 290 nm	185 < λ < 2120 nm	Soleil

1 ppmV = 2,46.10¹⁸ molécules.cm³ pour T=298K et P=760 Torr
1 ppmV = 10¹⁸ molécules.cm³ pour T=277K et P=0,5 Torr

Tableau II-2 : Abondance et origine des oxydants de l'atmosphère [Ravishankara, 1994]

IV-2 / Réactions des radicaux alcoyles halogénés (CX₃CXY)

La réaction d'abstraction avec OH conduit à la formation de radicaux alcoyles halogénés qui en présence d'oxygène moléculaire forment des radicaux peroxydes de type RO₂. Ces réactions sont relativement rapides, de l'ordre de 10⁻¹³ cm³.molécule.s⁻¹ (à température ambiante et pression atmosphérique). La durée de vie des radicaux alcoyles halogénés dans la troposphère est donc très courte (< quelques μs).

IV-3 / Réactions des radicaux peroxydes halogénés (CX₃CXYO₂)

Ces radicaux peuvent réagir avec NO, NO₂ ou HO₂, avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10⁻¹¹ cm³.molécule.s⁻¹ (à température ambiante et pression atmosphérique). Les concentrations dans l'atmosphère de ces trois espèces, NO, NO₂ et HO₂ pouvant être du même ordre de grandeur, ces trois réactions doivent être considérées. La durée de vie troposphérique des radicaux peroxydes est estimée à environ une dizaine de minutes.

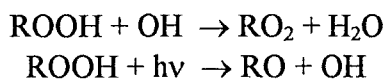
a / Réaction avec NO₂

C'est une réaction d'addition, elle conduit à la formation de nitrates de type RO₂NO₂ ; ces derniers se décomposent principalement par voie thermique (réaction inverse) ou par photolyse dans la haute troposphère. Ces réactions de décomposition redonnent RO₂ ou des radicaux alcoxy RO, ce sont donc des réactions "Réservoir" pour les espèces RO₂ et NO₂. Les composés RO₂NO₂ sont suffisamment stables pour représenter un moyen de transport des halogènes vers la stratosphère.

b / Réaction avec HO₂

C'est une réaction de type : RO₂ + HO₂ → ROOH + O₂. Elle n'a d'influence que dans les zones où les concentrations en oxydes d'azote (NO_x) sont faibles. Hayman et al proposent, par exemple, une valeur de (1,9±0,3).10⁻¹² cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ à 298K pour la constante de vitesse de la réaction : CF₃CCl₂O₂ + HO₂ [Hayman, 1991].

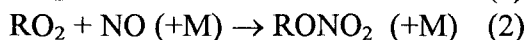
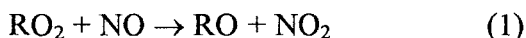
Les espèces ROOH peuvent ensuite réagir soit avec les radicaux hydroxyle, soit par photolyse :



Ces réactions ne sont pas encore parfaitement bien connues ; on peut cependant estimer que les composés ROOH ont une durée de vie dans la troposphère de quelques jours.

c / Réaction avec NO

Elle comporte deux voies possibles :



La réaction (1) est rapide, de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et majoritaire. Pour cette réaction, on n'observe qu'une très faible dépendance de la constante de vitesse avec la température, en accord avec un mécanisme dans lequel le radical péroxy et NO formeraient un complexe qui s'isomériserait pour donner le radical alcoxy. De plus, il n'existe pas de variations de la constante de vitesse avec la substitution des halogènes :

$$k(\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{O}_2) = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [\text{Sehested}, 1993]$$

$$k(\text{CH}_2\text{ClO}_2) = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [\text{Sehested}, 1993]$$

IV-4 / Réactions des radicaux alcoxy (CX_3CXYO)

Il existe trois voies réactionnelles possibles des radicaux alcoxy : la réaction avec O_2 , la décomposition unimoléculaire (rupture de la liaison C-C ou C-Cl) ou enfin, l'isomérisation.

L'isomérisation n'est une voie possible que pour les radicaux à longues chaînes. L'importance relative des réactions d'addition avec O_2 ou de décomposition unimoléculaire est fonction du taux de substitution en atomes de chlore et fluor.

Ce mécanisme de dégradation troposphérique, similaire à celui des Composés Organiques Volatils classiques (non halogénés) entraîne donc des durées de vie des HCFC et HFC beaucoup plus courtes que celles des CFC (Tableau II-1). On peut donc considérer que très peu de ces composés atteindront la stratosphère.

Cependant, ce mécanisme met en évidence la formation de composés très stables, ne contenant plus d'atomes d'hydrogène et donc de durée de vie inférieure à leur temps de transport vers la stratosphère.

Dans le cas particulier des substitués tels que HFC-134a, HFC-125, HFC-143a, HCFC-123 et HCFC-124, le mécanisme d'oxydation conduit systématiquement à la libération du groupement CF_3 .

Très rapidement de nombreuses études se sont portées sur la chimie stratosphérique de ce radical afin de déterminer son éventuel impact sur la couche d'ozone.

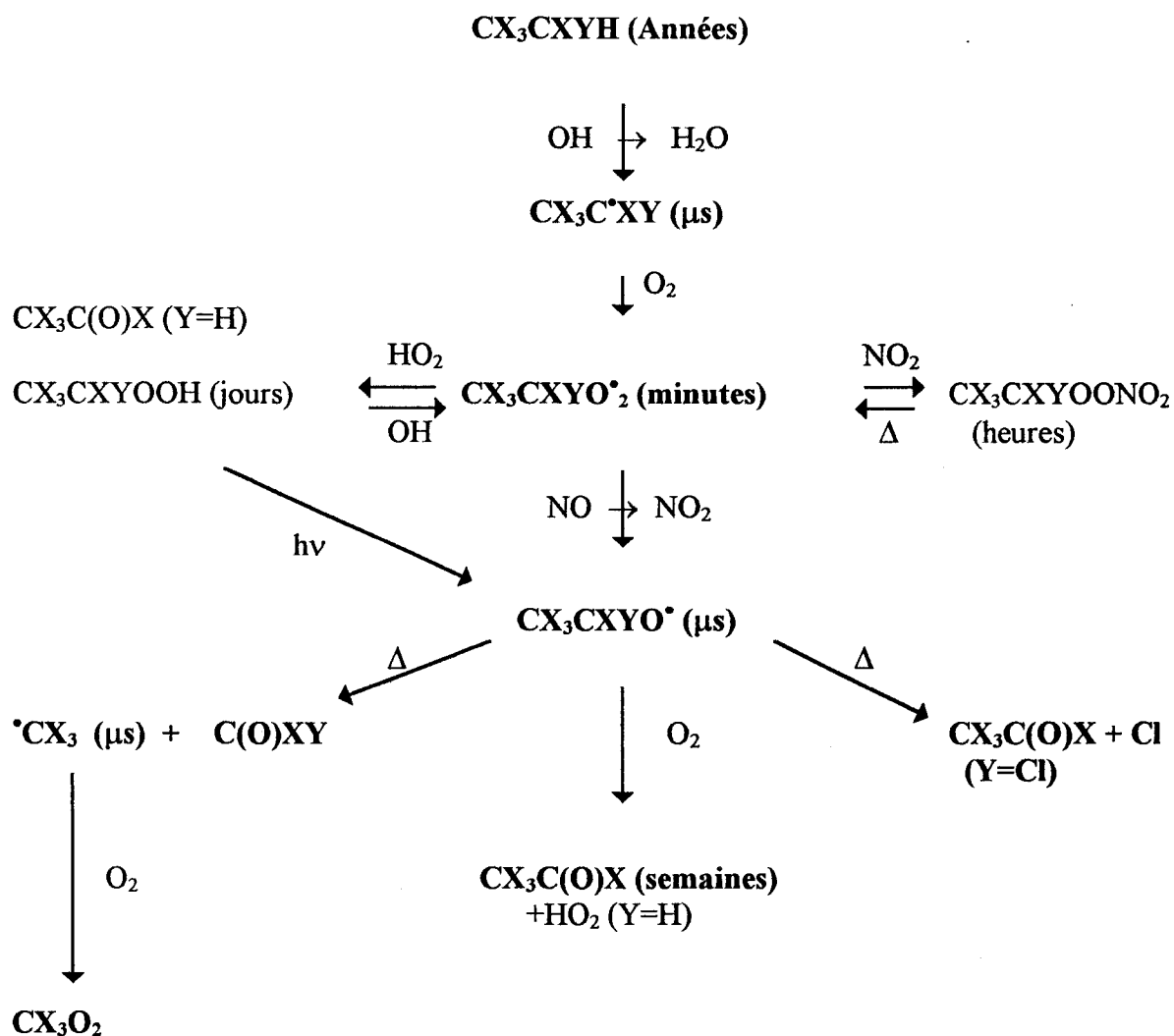
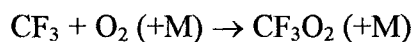


Figure II-3 : Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation des composés organiques halogénés de type CX₃CXYH (X, Y = H, Cl ou F) [Wallington , 1994]

V / Chimie stratosphérique du radical CF₃ : Impact sur la couche d'ozone

Comme nous venons de le voir, certains substitués possèdent sur leur chaîne carbonée un groupement CF₃, libéré au cours de leur mécanisme de dégradation. Le mécanisme réactionnel du radical CF₃ est décrit par la figure (II-4)

La réaction d'addition avec O₂ est la seule réaction du radical CF₃ à considérer dans l'atmosphère :



Le radical CF₃O₂ formé est stable à température ambiante et peut réagir à son tour avec O₃, NO ou O pour former CF₃O. A ce jour, le sort du radical CF₃O reste encore incertain malgré de nombreuses études cinétiques.

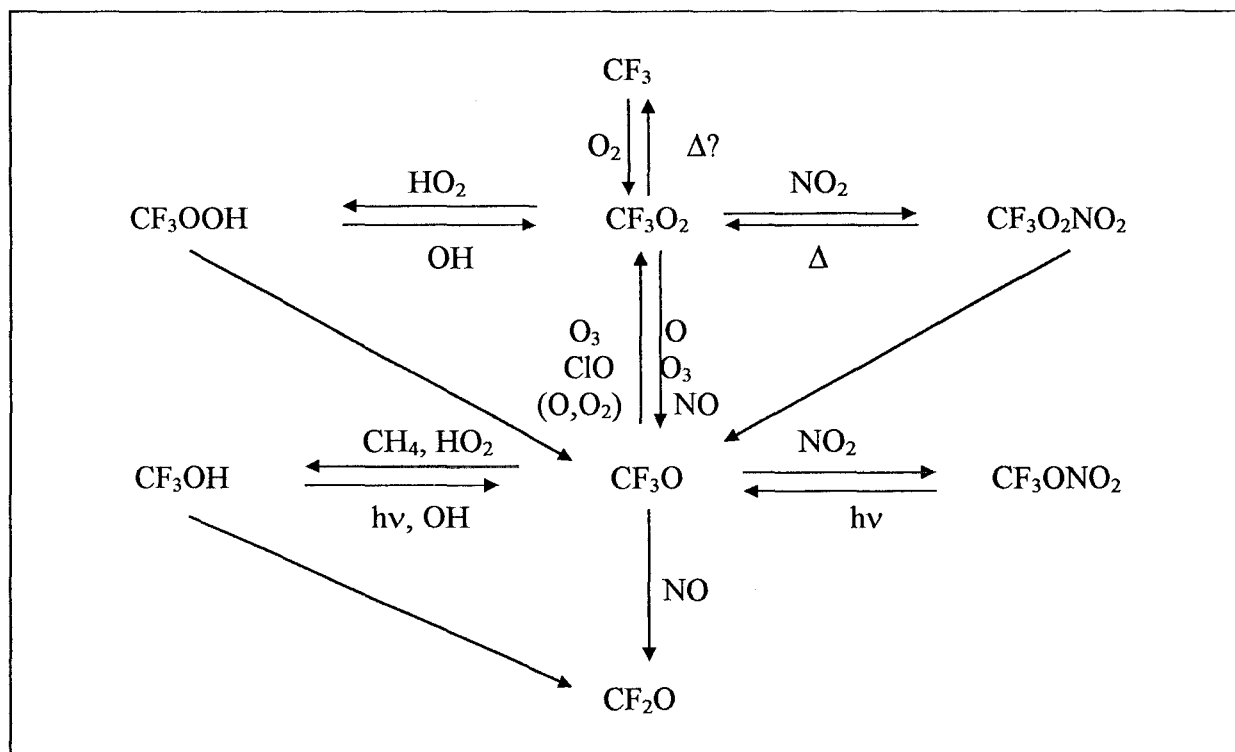
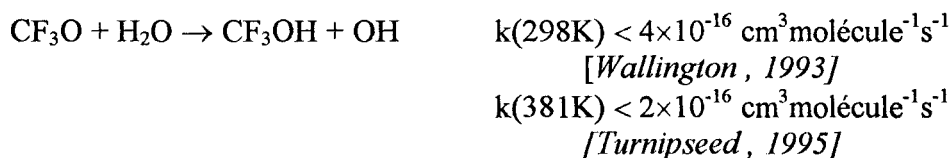


Figure II-4 : Chimie du radical CF₃
[Ko, 1994]

Lorsque nous avons commencé ce travail, la réactivité du radical CF_3O , en particulier ses réactions "puits", n'étaient pas clairement établies pour les raisons suivantes :

* CF_3O ne peut subir une isomérisation, en raison de sa taille, ni une décomposition unimoléculaire, en raison de la valeur élevée de l'énergie de la liaison C-F.

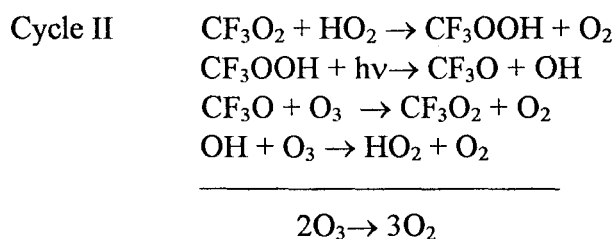
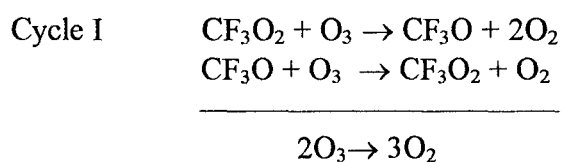
* Il n'y avait pas de réaction décelable de CF_3O ni avec O_2 ni avec H_2O ; seules des limites supérieures de ces constantes de vitesse ont d'ailleurs été établies récemment :

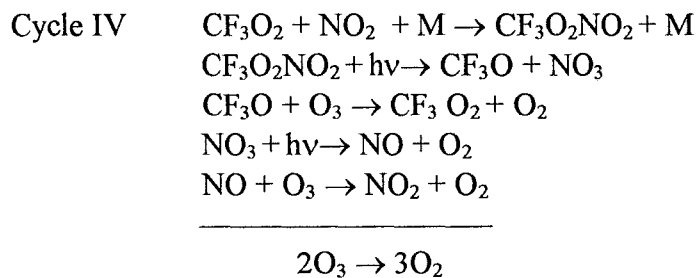
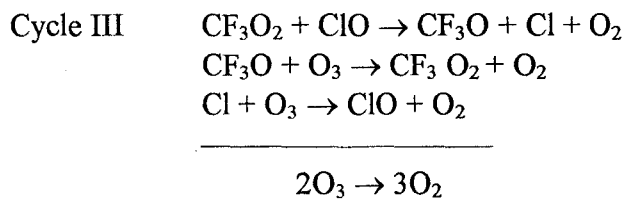


* Au contraire, les réactions de CF_3O avec les composés traces NO et CH_4 étaient mesurables et significatives ; cependant, les concentrations de NO et CH_4 étant très faibles devant celles de O_2 et H_2O , il était difficile d'identifier les réactions "puits" dominantes.

La détermination des constantes de vitesse de ces réactions est d'autant plus importante que ce radical serait susceptible d'intervenir dans des cycles de destruction de l'ozone.

Francisco et Williams *[Francisco, 1990]* furent les premiers à proposer des cycles réactionnels de destruction de l'ozone stratosphérique impliquant le radical CF_3O . Quatre cycles catalytiques furent envisagés :





L'influence de ces différents cycles dépend en partie de la réaction de CF_3O avec O_3 . Dans le cas où cette réaction serait plus rapide que les réactions de décomposition de CF_3O , ces cycles auraient une influence non négligeable sur la couche d'ozone.

Bibliographie du chapitre II

Actualité chimique

L'abondance des CFC. Une reconversion industrielle mondiale en moins de 10 ans : le cas particulier d'Elf Atochem en région Rhône Alpes
Septembre, 1994

Atkinson R.

Chem. Rev., 1986, **86**, 69.

Chapman S.

On the variations of ozone in the upper atmosphere
Gerlands Beiter. Geophys., 1929, **24**, 66.

Chapman S.

A theory of upper atmospheric ozone
Mem. Roy. Meteorol. Soc., 1930, **3**, 103.

Clyne M.A.A., Watson R.T.

Kinetics studies of diatomic free radicals using mass spectrometry. Part 2. Rapid bimolecular reaction involving ClO X²Π radical
J.Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1974, **70**, 2250.

DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling
Evaluation number 9, J.P.L. Publication 90-1.

Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin

Nature, 1985, **351**, 207.

(a)Fisher D.A.

Nature, 1990, **344**, 508.

(b)Fisher D.A.

Nature, 1990, **344**, 513.

Francisco J.S., Goldstein A.N., Li Z., Zhao Y., Williams I.H.

Theoretical investigation of chlorofluorocarbon degradation processes : structures and energetics of XC(O)O_x intermediates (X=F, Cl)
J. Phys. Chem., 1990, **94**, 4791.

Francisco J.S., Maricq M.M.

Atmospheric photochemistry of alternative halocarbons
Advances in Photochemistry
Ed.by Neckers D.C., Volman D.H., Günter von Büнау, 1995, **20**, 79.

Hayman G.D., Jenkin M.E., Murrells T.P., Shalliker S.J.

Laboratory kinetics and modelling study of the atmospheric chemistry of the alternatives to the chlorofluorocarbons
STEP-HALOCSIDE (AFEAS). Workshop Dublin, 1991.

Ko M.K.W., Sze N.D., Rodriguez J.M., Weistentein D.K., Heisey C.W., Wayne R.P., Biggs P., Canosa-Mas C.E., Sidebottom H.W., Treacy J.
CF₃ chemistry : potential applications for stratospheric ozone
Geophys. Res. Lett., 1994, **21**, 101.

Lovelock J.E., Maggs R.J., Wade R.J.
Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic
Nature, 1973, **241**, 194.

Lovelock J.E.
Natural halocarbons in the air and in the sea
Nature, 1975, **256**, 193.

Midgley T., Hemme A.C.
Organic fluorides as refrigerants
Ind. Eng. Chem., 1930, **22**, 542.

(a) Molina M.J., Rowland F.S.
Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone
Nature, 1974, **249**, 810.

(b) Molina M.J., Rowland F.S.
Predicted present stratospheric abundances of chlorine species from photodissociation of carbon tetrachloride
Geophys. Res. Letters, 1974, **1**, 309.

Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Final Act
UNEP, 1987 ; Revised, 1990, London Amendment.

Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques
Rapport concernant les effets des chlorofluorocarbones sur l'environnement et les moyens de supprimer ou de limiter leurs émissions (1989)

Quinlan M.A., Reihls C., Golden D.M., Tolbert M.A.
Heterogeneous reactions on model polar stratospheric cloud surfaces : reaction of N₂O₅ on ice and nitric acid trihydrate
J. Phys. Chem.; 1990, **94**, 3257.

Ravishankara A.R., Lovejoy E.R.
Atmospheric lifetime, its application and its determination : CFC-substitutes as a case study
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, **90**, 2159.

Sehested J., Nielsen O.J., Wallington T.J.

Absolute rate constants for the reaction of NO with a series of peroxy radicals in the gas phase at 295K

Chem. Phys. Lett., 1993, **213**, 457.

Solomon S., Garcia R.R., Rowland I.S., Wuebbles D.J.

On the depletion of Antartic ozone

Nature, 1986, **321**, 755.

Stolarski R.S., Cicerone R.J.

Stratospheric chlorine : a possible sink for ozone

Can. J. Chem., 1974, **52**, 1610.

Stolarski R.S., Rundel R.D.

Fluorine photochemistry in the stratosphere

Geophys. Res. Lett., 1975, **2**, 443.

Turnipseed A.A., Barone S.B., Ravishankara A.R.

Kinetics of the reactions of CF_3O_x radicals with NO, O_3 and O_2

J.Phys. Chem., 1994, **98**, 4594.

Turnipseed A.A., Barone S.B., Jensen N.R., Hanson D.R., Howard C.J., Ravishankara A.R.

Kinetics of the reactions of CF_3O radicals with CO and H_2O

J.Phys. Chem., 1995, **99**, 6000.

Wallington T.J., Hurley M.D., Schneider W.F., Sehested J., Nielsen O.J.

Atmospheric chemistry of CF_3O radicals : reaction with H_2O

J. Phys. Chem., 1993, **97**, 7606.

Wallington T.J., Schneider W.F., Worsnop D.R., Nielsen O.J., Sehested J., Debruyn W.J., Shorter J.A.

The environmental impact of CFC replacements HFC's and HCFC's

Env. Sci. Technol., 1994, **28**, 320a.

WMO

Atmospheric ozone scientific assesment of stratospheric ozone

Word Meteorological Organization Research and Monitoring Project Report n°20, Vol I and II, Appendix ; AFEAS report Geneve, 1989.

Wuebbles D.J.

The relative efficiency of a number of halocarbons for destroying stratospheric ozone

Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, VCID-18924, 1981.

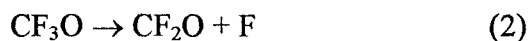
Procédure expérimentale : Génération et détection du radical CF₃O

I / Génération du radical CF₃O par pyrolyse du dimère bis-(trifluorométhyle)péroxyde

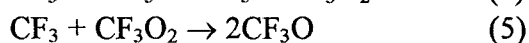
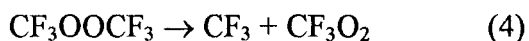
I-1 / Modalités pratiques

La thermolyse de CF₃OOCF₃ : CF₃OOCF₃ → 2 CF₃O (1) a été obtenue en faisant passer un courant de dimère dilué dans l'hélium à environ 0,5 à 2 % dans un tube en quartz, de longueur l = 18 cm et de diamètre intérieur d = 2,4 cm, chauffé électriquement par un cordon chauffant extérieur pouvant atteindre 800°C. (Chapitre I ; paragraphe III)

Le temps de séjour dans le four peut être modifié en faisant varier à la fois la pression dans le tube à écoulement (et donc dans le four) et le débit du mélange dimère/hélium qui passe dans le four. Les conditions expérimentales (température et temps de séjour) ont été optimisées de manière empirique en observant un signal de fluorescence maximal de CF₃O. Nous avons obtenu les meilleurs rendements pour des débits d'hélium correspondant à des temps de séjour d'environ 5 à 8 ms et une température d'environ 773 K. Lorsque ce temps de séjour ou que la température augmentent, la concentration du radical CF₃O diminue, probablement à cause des réactions secondaires suivantes [Kennedy, 1972]:

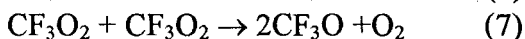
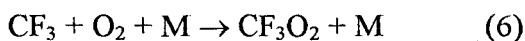


Nous pouvons, d'autre part, envisager une autre voie de dissociation possible, conduisant à la génération de CF₃ et CF₃O₂(4), mais la réaction rapide entre ces deux radicaux (5), ($k_5 = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [DeMore, 1992] régénère rapidement CF₃O :



De plus, la présence du radical CF₃ peut être décelée en ajoutant au système du

dioxygène, les réactions (6), [Ryan , 1982] (7), [Maricq , 1992] entraînant la régénération de CF₃O :



Lors de notre étude de la réaction du radical CF₃O avec le dioxygène, nous n'avons jamais observé une augmentation du signal de fluorescence de CF₃O, quel que soit l'excès de dioxygène.

Une source identique de CF₃O a déjà été générée en Tube à Ecoulement Rapide par Howard et coll. [Bevilacqua , 1993], [Jensen , 1994] ; ces auteurs utilisent la Spectrométrie de Masse par Ionisation Chimique comme technique de détection et n'ont pas noté la présence significative de produits secondaires de la pyrolyse de CF₃OOCF₃. Cette méthode de génération de CF₃O est à priori sélective.

I-2 / Détermination de la concentration absolue de radicaux CF₃O par titrage chimique

Pour estimer la concentration absolue de CF₃O nous avons utilisé la réaction très rapide de celui-ci avec les alcènes [Kelly , 1994] et particulièrement avec l'isoprène (2-méthyl 1,3-butadiène). La constante de vitesse de la réaction CF₃O + Isoprène a d'abord été mesurée par la méthode classique (isoprène dans l'injecteur). Celle-ci a permis de déterminer une constante de vitesse de l'ordre de $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en accord avec les valeurs données par la littérature sur les alcènes [Kelly , 1994].

Pour la titration, l'isoprène a été introduit par l'intermédiaire de l'injecteur central retiré au maximum pour que la réaction soit totale. Cette position correspond, dans les conditions expérimentales de l'expérience, à un temps de réaction de 14 ms. Nous n'avons, cependant observé aucun effet de ce temps de réaction sur le dosage puisque cette réaction de titration est très rapide.

Nous avons observé une diminution linéaire de la concentration du radical CF₃O en fonction de la concentration en isoprène, pour de très faibles quantités ajoutées ; la droite obtenue a ensuite été extrapolée et l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur initiale de la concentration absolue de CF₃O (Figure III-1).

Pour des concentrations initiales en dimère variant de 4 à $13 \times 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$, plusieurs mesures, dans différentes conditions expérimentales ont permis d'évaluer la concentration typique de CF₃O à environ **3 à $6 \times 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$** , ce qui correspond à un rendement de la pyrolyse d'environ 70%. Les meilleurs rendements sont obtenus pour les concentrations en dimère les plus faibles. Aux concentrations élevées de CF₃O la réaction biradicalaire : CF₃O + CF₃O + M → CF₃OOCF₃ + M (9) ($k_9 = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [Maricq , 1992], n'est plus négligeable.

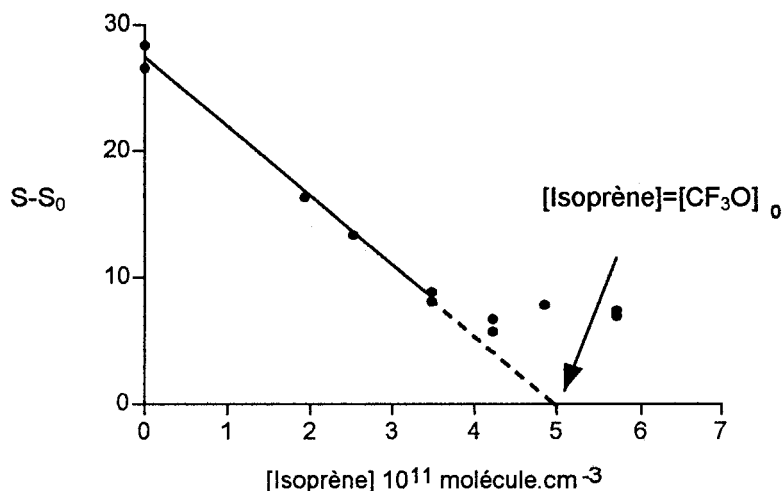


Figure III-1 : Courbe de dosage du radical CF₃O par l'isoprène : Variations du signal de fluorescence de CF₃O en fonction de la concentration d'isoprène ajoutée

Conditions expérimentales :

T=298K ; P=0,5 Torr ; V_c=3592 cm.s⁻¹ ;

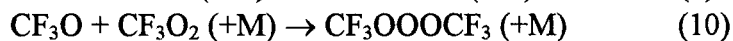
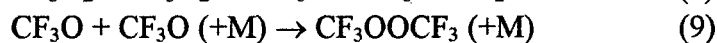
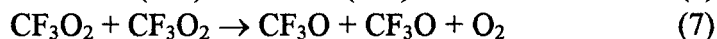
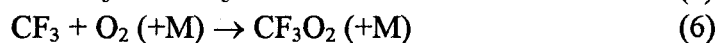
Temps de réaction=14ms ;

[CF₃OOCF₃]=3,9×10¹¹ molécule cm⁻³ ; [CF₃O]₀=5,0×10¹¹ molécule cm⁻³

II / Génération du radical CF₃O par le système F / CF₃H / O₂

II-1 / Protocole expérimental

Pour les mesures des constantes de vitesse de la réaction du radical CF₃O avec le monoxyde d'azote (NO), le radical CF₃O a été généré par la réaction bimoléculaire CF₃O₂ + CF₃O₂ → CF₃O + CF₃O + O₂ (7) au sein de la séquence réactionnelle suivante :



Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la Figure III-2. Les atomes de fluor sont créés par passage d'un courant de CF₄ ou F₂, dilué dans l'hélium (1 à 5%), dans une décharge micro-ondes (100 W ; 2450 MHz) à travers une cavité de type Evenson. CF₃H et O₂ sont introduits ensemble, en large excès, juste après la décharge de fluor. ([CF₃H] ≈ [O₂] ≈ 5×10¹⁵ molécule cm⁻³ et [F] ≈ 3×10¹¹ molécule cm⁻³). Les atomes de fluor sont ainsi très rapidement transformés en CF₃O₂ par les réactions (8) et (6).

Au départ, cette séquence réactionnelle a été pour nous une méthode de référence puisque l'immense majorité des mesures cinétiques concernant CF₃O₂ ou CF₃O (en Tube à Ecoulement Rapide ou par Photolyse) l'ont utilisée telle quelle.

Afin de mieux définir notre système, nous avons, au préalable, étudié la formation du radical CF_3O en utilisant le montage de la figure III-2 en partie modifié par introduction de l'oxygène par l'intermédiaire de l'injecteur mobile. Nous avons alors observé une augmentation du signal de fluorescence de CF_3O avec le temps de réaction, puis une stabilisation de ce signal (Figure III-3). La formation de CF_3O_2 étant très rapide, la première partie de la courbe correspond à la formation du radical CF_3O par la réaction (7) jusqu'à ce que cette réaction soit totale (deuxième partie de la courbe). Cette courbe expérimentale, confrontée à une simulation numérique, nous a permis d'estimer les concentrations absolues du radical CF_3O et de son précurseur CF_3O_2 .

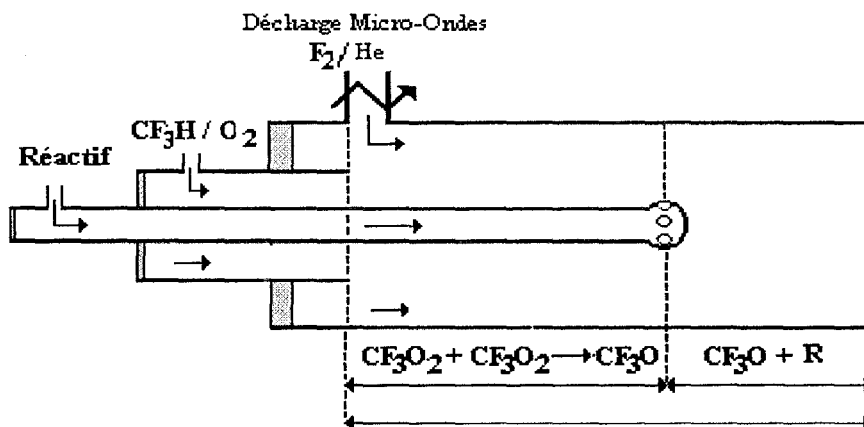


Figure III-2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la génération de CF_3O par le système $\text{F} / \text{CF}_3\text{H}/\text{O}_2$

II-2 / Dosage des atomes de fluor

Puisque la concentration en atomes de fluor issus de la décharge microondes détermine l'ensemble des concentrations des espèces labiles de notre système réactionnel, il est important, dans un premier temps, de déterminer expérimentalement sa valeur.

Les atomes de fluor ont été dosés en utilisant leur transformation rapide et stoechiométrique en atomes d'hydrogène (11) ; ceux-ci sont ensuite titrés en suivant la formation des radicaux hydroxyles (OH) pour différentes concentrations en NO₂ (12) :



Le dihydrogène est envoyé juste après la décharge de fluor et le dioxyde d'azote (NO₂) en amont du réacteur à écoulement principal. La formation du radical OH est suivie en détectant celui-ci par Fluorescence de Résonance (Chapitre I, paragraphe IV-3).

La courbe de titration des atomes de fluor correspond aux variations du signal de fluorescence de OH en fonction de la concentration en NO₂. (Figure III-4). Cette courbe se divise en deux parties :

* une première partie linéaire pour laquelle la concentration de NO₂ ajouté est égale à la concentration en radicaux OH formés, [NO₂]_{ajouté} est dans ce cas en défaut par rapport à [H]₀.

* la deuxième partie correspond à un signal de fluorescence constant, [NO₂]_{ajouté} est alors en excès par rapport à [H]₀. L'intersection des deux droites détermine le point d'équivalence : [F]₀ = [H]₀ = [OH]_{formé} = [NO₂]_{ajouté}

Ce dosage nous a permis d'estimer périodiquement la concentration en atomes de fluor: environ 1 à 9 × 10¹² molécule.cm⁻³ avec CF₄ comme source. Le rendement typique de notre

décharge ($f = \frac{[F]_0}{[F_2]_0}$) est de l'ordre de 15%, en accord avec les résultats de Keyser [Keyser ,

1985]. La dissociation de CF₄ entraîne aussi la formation de CF₃ [Goldberg , 1976], mais ceci ne perturbe apparemment pas notre système puisque toutes les mesures cinétiques s'avèrent indépendantes de l'emploi de CF₄ ou F₂.

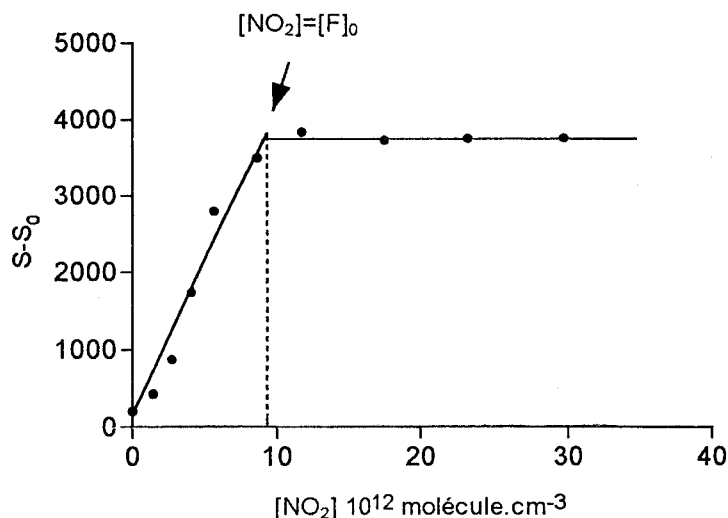


Figure III-4 : Dosage des atomes de fluor par NO₂ dans le système F/H₂/NO₂ : signal de fluorescence du radical OH en fonction de l'ajout en NO₂ (en 10¹² molécule cm³)

Conditions expérimentales : T=298K ; P=2 Torr ;

[F₂]=3,8×10¹³ molécule cm⁻³ ; [H₂]=4×10¹³ molécule cm⁻³ ;

Au point d'équivalence : [NO₂]_{ajouté}=[F]₀=8,6×10¹² molécule cm⁻³

II-3 / Simulation numérique du système réactionnel

Le système réactionnel F/CF₃H/O₂ a fait l'objet d'une simulation numérique dans nos conditions expérimentales spécifiques. Le programme de simulation numérique utilisé a été conçu par L. Brouwer (Université de Göttingen) et adapté à nos conditions expérimentales par C. Fittschen (Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion). Les constantes de vitesse des réactions mises en jeu et les références correspondantes de la littérature sont reportées dans le tableau III-1. La valeur de k₈ a été mesurée directement par Matti-Maricq et Szente. Pour les pressions inférieures à 3 Torr que nous utilisons, la réaction (6) est dans son régime de Fall-Off, nous avons déduit une valeur de k₆=5×10⁻¹³ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ de la valeur mesurée à basses pressions par Ryan et Plumb. La valeur de k₇ = 1,8×10⁻¹² cm³ molécule⁻¹ s⁻¹, est une moyenne des valeurs proposées par Matti-Maricq et Nielsen. Quant aux valeurs de k₉ et k₁₀, elles sont une moyenne de mesures indirectes de ces mêmes auteurs. La constante de vitesse pour la réaction (5) a été choisie égale à celle de la réaction CH₃ + CH₃O₂ → 2 CH₃O. Conformément à nos observations, nous avons négligé les constantes de recombinaisons à la paroi des radicaux CF₃O et CF₃O₂ au cours de ces simulations numériques.

La courbe de la figure III-3 montre une augmentation rapide de la concentration de CF₃O jusqu'à t=9 ms environ, puis cette concentration reste stationnaire. Le bon accord observé entre la courbe expérimentale de formation du radical CF₃O et celle déduite de la simulation numérique (Figure III-3) valide à la fois notre mesure de la concentration absolue en atomes de fluor et le choix des constantes de vitesse.

Lors de l'ajustement de la courbe expérimentale avec celles obtenues par une série de simulations numériques, nous avons constaté l'influence de la concentration initiale en atomes de fluor ainsi que celle des valeurs de k₇ et k₁₀. Ces trois paramètres déterminent pour l'essentiel la vitesse de formation du radical CF₃O. Pour une concentration initiale [F]₀ de 6×10¹² molécule cm⁻³, les concentrations stationnaires obtenues en radicaux CF₃O et CF₃O₂ sont respectivement 8×10¹¹ et 3×10¹² molécule.cm⁻³. Dans ces conditions, les réactions (9) et

sont respectivement 8×10^{11} et 3×10^{12} molécule. cm^{-3} . Dans ces conditions, les réactions (9) et (10) sont négligeables. Ceci est en accord avec la courbe expérimentale de la figure III-5 qui montre qu'après 9 ms, la concentration du radical CF_3O ne diminue que très légèrement, cette décroissance correspond exactement aux recombinaisons de CF_3O à la paroi du réacteur.

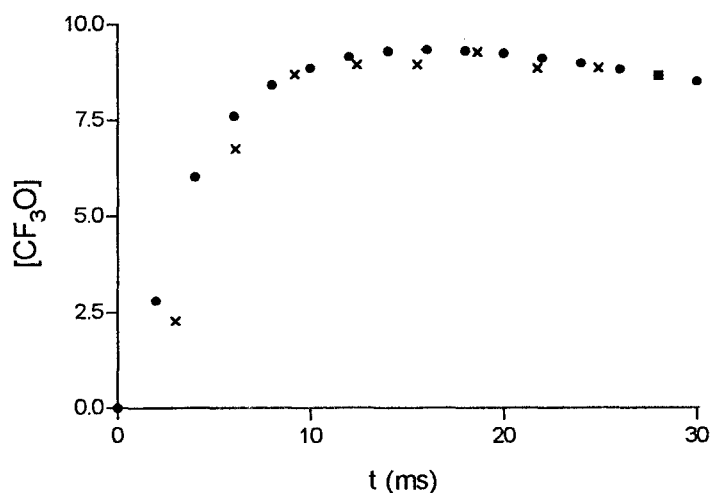


Figure III-3 : Comparaison de la courbe expérimentale de formation du radical CF_3O avec la simulation numérique

× : courbe expérimentale ; • : simulation numérique

Conditions expérimentales : $T=298\text{K}$; $P=2$ Torr ;

$[\text{F}_2]=4,8 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} ; $[\text{CF}_3\text{H}]=[\text{O}_2]=5 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}

Paramètres initiaux pour la simulation :

$[\text{F}]_0=6 \times 10^{12}$ molécule cm^{-3} ; $[\text{CF}_3\text{H}]=[\text{O}_2]=5 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}

Numéro de la réaction	Réaction	k (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
8	$F + CF_3H \rightarrow CF_3 + HF$	1.25×10^{-13}	<i>Matti-Maricq 1992</i>
6	$CF_3 + O_2 (+ M) \rightarrow CF_3O_2 (+ M)$	5×10^{-13}	<i>Ryan , 1982 ; Caralp , 1986 ; Peeters , 1996</i>
7	$CF_3O_2 + CF_3O_2 \rightarrow 2 CF_3O + O_2$	1.8×10^{-12}	<i>Matti-Maricq , 1992 Nielsen , 1992</i>
10	$CF_3O + CF_3O_2 (+ M) \rightarrow CF_3OOOCF_3 (+M)$	2×10^{-11}	<i>Matti-Maricq , 1992 Nielsen , 1992</i>
9	$CF_3O + CF_3O (+ M) \rightarrow CF_3OOCF_3 (+ M)$	1×10^{-11}	<i>Matti-Maricq , 1992 Nielsen , 1992</i>
5	$CF_3 + CF_3O_2 \rightarrow 2 CF_3O$	5×10^{-11}	<i>DeMore , 1992</i>

Tableau III-1 : Mécanisme cinétique utilisé pour la simulation numérique

III / Détection du radical CF₃O par Fluorescence Induite par Laser (FIL)

III-1 / Spectre d'excitation du radical CF₃O

La concentration relative du radical CF₃O a été mesurée par FIL. Saathoff et Zellner [Saathoff, 1993], d'une part, Barone et al [Barone, 1994], d'autre part, ont établi les spectres d'excitation et d'émission de la fluorescence du radical en phase gazeuse. Les figures III-5 et III-6 reproduisent les spectres d'excitation et d'émission de la fluorescence de CF₃O détectés par Saathoff et Zellner. Afin de vérifier l'identité du radical détecté dans nos expériences, nous avons réalisé de temps à autre un balayage de la longueur d'onde d'excitation en observant la fluorescence à $\lambda = (370 \pm 10 \text{ nm})$. En accord avec la littérature, les trois raies les plus intenses (350, 345,5 et 348,8 nm) ont été à chaque fois détectées. Pour les mesures cinétiques, nous avons excité le radical dans sa raie la plus intense (350,1 nm) correspondant à la transition de l'état fondamental vers le premier état électronique excité.

III-2 / Durée de vie de fluorescence

Outre le spectre d'excitation de la fluorescence, la durée de vie de fluorescence, τ , constitue un deuxième élément pour s'assurer de l'identité du radical étudié (sous condition d'un quenching négligeable). Le tableau III-2 rassemble les durées de vie de fluorescence mesurée dans ce travail et par d'autres équipes (en phase gazeuse). Notre valeur de τ est en bon accord avec les valeurs de la littérature.

Nous avons retrouvé ces mêmes caractéristiques spectrales pour les deux modes de génération du radical CF₃O décrits précédemment ce qui ne laisse aucun doute sur l'identité du radical.

Durée de vie de fluorescence τ (ns)	Technique	Référence
150±15	FF/FIL	Rengarajan, 1994
140±20	PL/FIL	Saathoff, 1993
160	PL/FIL	Barone, 1994
160	FF/FIL	Ce travail

Tableau III-2 : Durée de vie de fluorescence du radical CF₃O

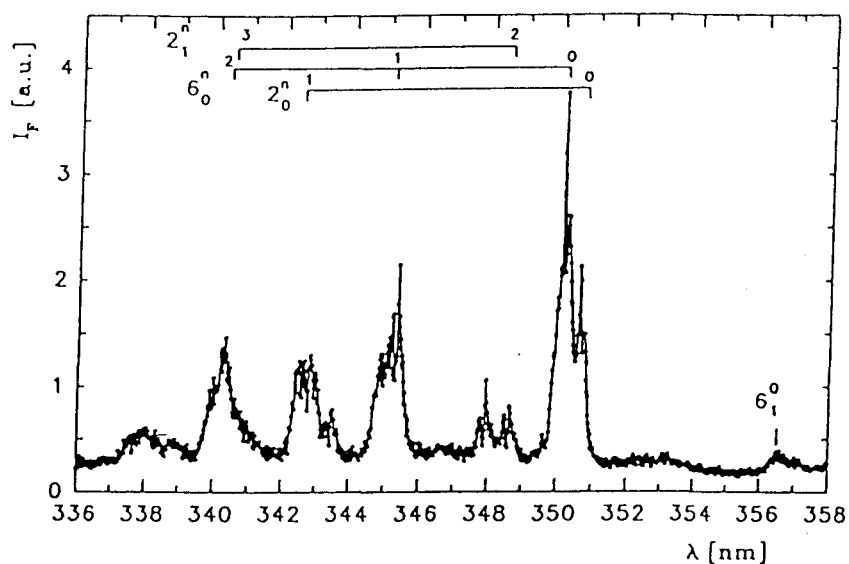


Figure III-5 : Spectres d'excitation de la fluorescence de CF_3O obtenu après photolyse de CF_3OF d'après Saathoff et al [Saathoff, 1993]

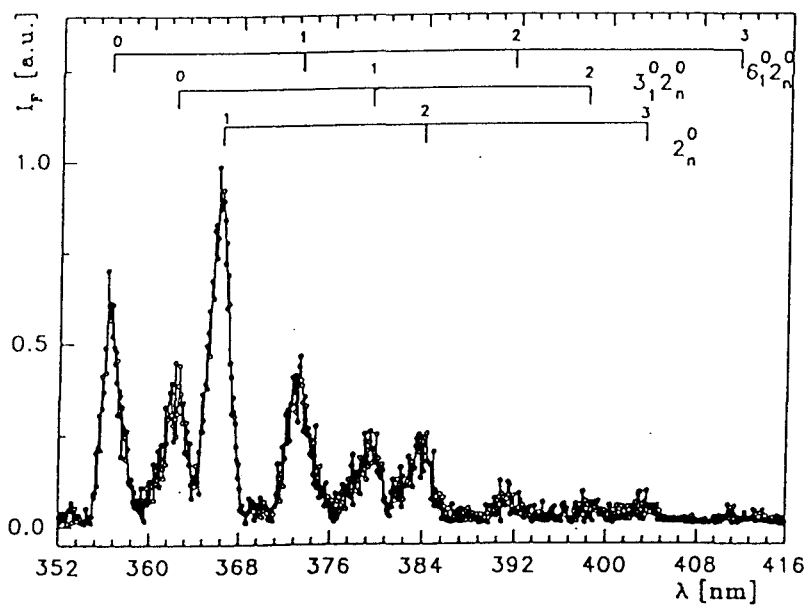


Figure III-6 : Spectres d'émission de la fluorescence de CF_3O d'après Saathoff et al ($\lambda_{\text{excitation}} 350,1 \text{ nm}$) [Saathoff, 1993]

Bibliographie du chapitre III

Barone S.B., Turnipseed A.A., Ravishankara A.R.

Kinetics of the reactions of the CF_3O radical with alkanes

J. Phys. Chem, 1994, **98**, 4602.

Bevilacqua T.J., Hanson D.R., Howard C.J.

Chemical ionization mass spectrometric studies of the gas-phase reactions $CF_3O_2 + NO$, $CF_3O + NO$ and $CF_3O + RH$

J. Phys. Chem, 1993, **97**, 3751.

Caralp F., Lesclaux R., Dognon A.M.

Kinetics of the reaction of CF_3 with O_2 over the temperature range 233-373K

Chem. Phys. Lett., 1986, **129**, 433.

Chen J., Zhu T., Young V., Niki H.

Long path FTIR spectroscopic study of the reactions of CF_3O radicals with alkenes

J. Phys. Chem, 1993, **97**, 7174.

DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling

JPL Publication, 1992, **92**, 20.

Jensen N.R., Hanson D.R., Howard C.J.

Temperature dependence of the gas phase reactions of CF_3O with CH_4 and NO

J. Phys. Chem, 1994, **98**, 8574.

Goldberg I.B., Schneider G.R.

Kinetic study of the reaction of F with H_2 and CF_3H by ESR methods

J. Chem. Phys., 1976, **65**, 147.

Kelly C., Sidebottom H.W., Treacy J., Nielsen O.J.

Reactions of CF_3O radicals with selected alkenes and aromatics under atmospheric conditions

Chem. Phys. Lett., 1994, **218**, 29.

Kennedy R.C., Levy J.B.

Bistrifluoromethyl peroxyde II. Kinetics of the decomposition to carbonyl fluoride and trifluoromethyl hypofluorite

J. Phys. Chem, 1972, **76**, 3480.

Keyser L.F.

Yields of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ from reactions of HO_2

Int. J. Chem. Kinet., 1985, **17**, 1169.

Maricq M.M., Szente J.J.

Flash photolysis-time-resolved UV spectroscopy of the CF_3CFHO_2 self-reaction

J. Phys. Chem, 1992, **96**, 4925.

Nielsen O.J., Ellerman T., Sehested E., Bartkiewick E., Wallington T.J., Hurley M.D.

UV absorption spectra, kinetics and mechanisms of the self reaction of CF_3O_2 radicals in the gas phase at 295K

Int. J. Chem. Kinet., 1992, **24**, 1009.

Peeters J.

Communication privée

Rengarajan R., Setser D.W., Desmarteau D.D.

An Infrared chemiluminescence study of the reaction of hydrogen atoms with CF_3OCl and CF_3O

J. Phys. Chem., 1994, **98**, 10568.

Ryan K.R., Plumb I.C.

Kinetics of the reactions of CF_3 with $O(^3P)$ and O_2 at 295K

J. Phys. Chem, 1982, **86**, 4678.

Saathoff H., Zellner R.,

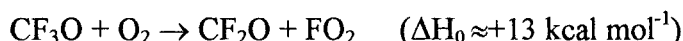
LIF detection of the CF_3O radical and kinetics of its reactions with CH_4 and C_2H_6

Chem. Phys. Lett., 1993, **206**, 349.

Etude cinétique des réactions du radical CF₃O avec trois alcanes : le méthane, l'éthane et l'isobutane

I / Objectif et contexte de l'étude

CF₃O est un radical particulier puisqu'il ne réagit, à l'inverse des autres radicaux alcoxy, ni par une réaction de décomposition unimoléculaire à température ambiante, ni par une réaction d'abstraction avec l'oxygène ; ces deux réactions sont endothermiques :



Les alcanes, le méthane en particulier, sont des composés traces majoritaires de l'atmosphère, la réaction du radical CF₃O avec les alcanes peut donc être envisagée comme une voie importante de dégradation, dans le cas d'une vitesse de réaction suffisamment rapide.

Lorsque nous avons commencé cette étude, la majorité des données sur cette réaction avait été obtenue par des méthodes relatives. Les études de Chen et al [*Chen, 1992*] ; [*Chen, 1993*], à partir de la photolyse d'un mélange CF₃NO/NO dans l'air et d'une détection par FTIR ont montré que CF₃O réagit avec les hydrocarbures saturés selon une réaction d'abstraction et avec les hydrocarbures insaturés selon une réaction d'addition, de la même manière que le radical OH.

Egalement par une méthode relative, Sidebottom et coll. [*Kelly, 1993*], avaient mesuré à température ambiante les constantes de vitesses de réaction de CF₃O pour différents hydrocarbures dont notamment le méthane et l'isobutane.

Seuls Saathoff et Zellner avaient déterminé, à température ambiante, la constante de vitesse de CF₃O avec le méthane, par une mesure absolue.

Lors de ce travail nous avons mesuré, par la technique du tube à écoulement, la constante de vitesse k_{RH} du radical CF₃O, pour trois alcanes différents, le méthane, l'éthane et l'isobutane. Ces réactions ont d'abord été étudiées à température ambiante afin d'évaluer leur influence sur la durée de vie de CF₃O. Nous avons ensuite réalisé une étude pour des températures supérieures à l'ambiante ; ces résultats ont permis de comparer le comportement des radicaux OH et CF₃O vis à vis des alcanes.

II / Etude cinétique de la réaction avec le méthane

II-1 / Conditions expérimentales

La constante de vitesse de la réaction du radical CF_3O avec le méthane a été étudiée à basses pressions, entre 1 et 2 Torr, en utilisant la pyrolyse de son dimère comme mode de génération du radical. Cette réaction a fait l'objet d'une étude en température, entre l'ambiante et 300°C .

Pour ce faire nous avons utilisé deux réacteurs différents, un tube Pyrex classique traité à la cire halocarbonée (modèle 15-00 de la compagnie Halocarbon, Hackensack, New Jersey), de diamètre intérieur (2R) égal à 2 cm, pour les mesures aux températures inférieures à 200°C et un tube Téflon, de diamètre intérieur moyen égal à 1,93 cm, pour certaines séries de mesures allant jusqu'à 250°C .

Pour cette étude nous avons utilisé la méthode "Classique" du simple injecteur (Chapitre I ; Figure I-2). Le réactant est introduit par l'intermédiaire de l'injecteur mobile en Pyrex de diamètre extérieur (2a) égal à 6 mm et terminé par une sphère de mélange. Dans ce cas la variation de la concentration du radical en fonction du temps de réaction suit l'expression suivante (Chapitre I, paragraphe II) :

$$\ln[\text{CF}_3\text{O}] = -\left(k_{w,i}^0 + k_{\text{CH}_4}\right) \frac{z}{V_c} + \text{cste} \quad (\text{IV-1})$$

$k_{w,i}^0$: constante de recombinaison du radical CF_3O sur les parois de l'injecteur

k_{CH_4} : constante bimoléculaire de la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Produits}$

II-2 / Résultats expérimentaux

Quelles que soient les conditions expérimentales, nous avons toujours observé un signal de fluorescence de CF_3O parfaitement stable et reproductible lorsque après une série de mesures l'injecteur est replacé dans sa position initiale.

Les conditions et résultats expérimentaux des expériences effectuées sont résumés dans le tableau (IV-1). La colonne intitulée "Nombre de points" donne le nombre n de valeurs de K_c , constantes de pseudo-premier-ordre corrigées (Chapitre I, paragraphe II), mesurées pour une température donnée. Les colonnes 4 et 5 correspondent respectivement aux gammes de concentrations de CH_4 et aux valeurs K_c . La colonne 6 donne les valeurs de l'ordonnée à l'origine, k_w , de la régression linéaire des n valeurs de K_c en fonction de la concentration en méthane. Les valeurs présentées pour $k_{w,i}^0$ (colonne 7) sont une moyenne de plusieurs mesures pour une température donnée. Ces valeurs sont négatives puisqu'elles représentent la constante de recombinaison "apparente" du radical sur les parois de l'injecteur. (surface vue par le radical diminue lorsque z augmente). $k_{w,i}^0$ augmente très peu avec la température, nous n'avons noté une recombinaison importante à la paroi que pour des températures supérieures à 250°C . En toute rigueur, en l'absence de toute réaction hétérogène supplémentaire en présence de réactif

(CH₄), les valeurs de $k_{w,i}^0$ et k_w doivent être égales, aux marges d'incertitudes près. Le tableau IV-1 montre que la plage d'incertitudes de k_w englobe, en effet, la valeur de $k_{w,i}^0$ dans la plupart des cas.

T (K)	P (Torr)	Nombre de points	[CH ₄] × 10 ⁻¹⁵ (molécule.cm ⁻³)	K _c (s ⁻¹)	(k _w ± 2σ) (s ⁻¹)	(k _{w,i} ⁰ ± 5) (s ⁻¹)	(k _{CH₄} ± 2σ) × 10 ¹³ (cm ³ .s ⁻¹)
296±2	1 / 2	14	2,4-15,60	50-228	7 ± 14	-3	0,20 ± 0,02
353	2	7	1,01-9,05	55-278	2 ± 6	-3	0,51 ± 0,02
373	1 / 2	13	1,29-7,32	84-359	20 ± 10	-1	0,54 ± 0,04
393	2	4	0,94-5,26	45-292	-13 ± 17	-3	0,57 ± 0,02
423	1	8	1,73-6,87	195-740	20 ± 13	-11	0,99 ± 0,09
433	2	5	1,16-4,17	145-538	-16 ± 8	-3	1,34 ± 0,06
473	2	11	0,72-3,54	123-540	24 ± 23	-9	1,43 ± 0,10
523	1	5	0,92-3,52	174-709	-16 ± 8	-8	2,04 ± 0,13
573	1	6	0,12-0,58	38-168	0 ± 8	-22	2,83 ± 0,07

Tableau IV-1 : Résumé des mesures expérimentales de CF₃O + CH₄ pour différentes températures

Au Chapitre I, paragraphe V, nous avons montré que, dans le cas d'un système simple injecteur "Classique", la constante de recombinaison sur les parois internes du réacteur, $k_{w,r}^0$ se déduisait de la valeur mesurée expérimentalement par la relation :

$$\frac{k_{w,r}^0}{k_{w,i}^0} = -\frac{R}{a} \quad \text{avec} \quad \frac{R}{a} = \frac{2}{0,6} \text{ ou } \frac{1,93}{0,6}$$

On en déduit, par exemple, que $k_{w,r}^0$ vaut environ 10 s⁻¹ à température ambiante et 73 s⁻¹ à 250°C.

La figure IV-1 représente un exemple de variation logarithmique de la concentration en CF_3O en fonction du temps de réaction pour $T=353\text{K}$. L'ordonnée à l'origine est la même pour toutes ces courbes. Malgré les concentrations élevées du réactif (méthane) utilisées nous n'avons donc pas décelé de phénomène de "quenching". Cette ordonnée à l'origine correspond à l'intensité du signal de fluorescence de CF_3O au temps de réaction nul. Cette valeur est identique pour toutes les courbes s'il n'y a pas une désactivation non radiative (quenching) du radical excité CF_3O induite par la présence de réactant.

La figure IV-2 représente les variations, pour la température ambiante, des constantes de pseudo-premier-ordre mesurées pour $P=2$ Torr en fonction de la concentration en méthane. Dans nos conditions expérimentales, aucun effet de pression n'a donc été mis en évidence.

La figure IV-3 représente pour trois températures différentes ($T=373, 473$ et 523K), les variations des constantes de pseudo-premier-ordre en fonction de la concentration en méthane. Ces courbes sont parfaitement linéaires. L'ordonnée à l'origine identique pour les trois courbes montre que la recombinaison à la paroi ne varie pas avec la température. Cette représentation met en évidence l'augmentation de la valeur de la constante de vitesse lorsque la température augmente.

Les variations de $\ln k_{\text{CH}_4}$ en fonction de $1/T$ sont représentées sur la figure IV-4 et comparées avec les valeurs de la littérature. Pour toutes les températures, k_{CH_4} a été mesurée indifféremment à 1 ou 2 Torr.

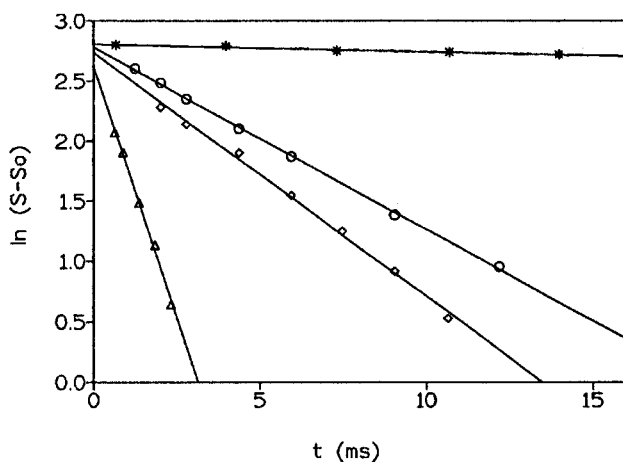


Figure IV-1 : Courbe de consommation de CF_3O en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations en CH_4

Conditions expérimentales : $T=353\text{K}$; $P=2\text{ Torr}$; $V_c=3200\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$

Dans cette expérience, $k_{w,i}^0 = -3\text{s}^{-1}$

Pour chacune de ces courbes, la valeur de la concentration en CH_4 est donnée en 10^{15} molécule. cm^{-3} et la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre K_c correspondante (entre parenthèses) en s^{-1}

Etoiles : $1,01 (55\pm 5)$; Cercles : $2,06 (111\pm 4)$;

Losanges : $2,99 (154\pm 5)$; Triangles : $4,88 (260\pm 27)$

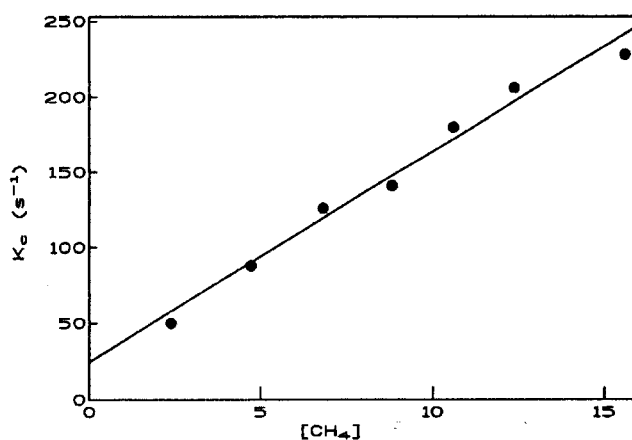


Figure IV-2 : Courbes de variation de la constante de pseudo-premier-ordre K_c en fonction de la concentration en CH_4

La valeur de la concentration en CH_4 est donnée en 10^{15} molécule. cm^{-3}

Conditions expérimentales : $T=296\text{K}$; $P=2\text{ Torr}$; $V_c=2699\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $k_{w,i}^0 = -3\text{ s}^{-1}$;

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

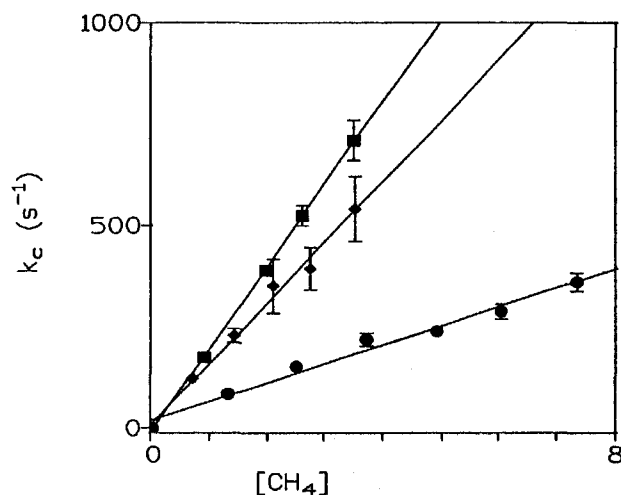


Figure IV-3 : Courbes de variation de la constante de pseudo-premier-ordre K_c en fonction de la concentration en CH_4 pour différentes températures

T=523K	$k=(2,04 \pm 0,13) \times 10^{-13} \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
T=473K	$k=(1,43 \pm 0,10) \times 10^{-13} \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
T=373K	$k=(0,46 \pm 0,03) \times 10^{-13} \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

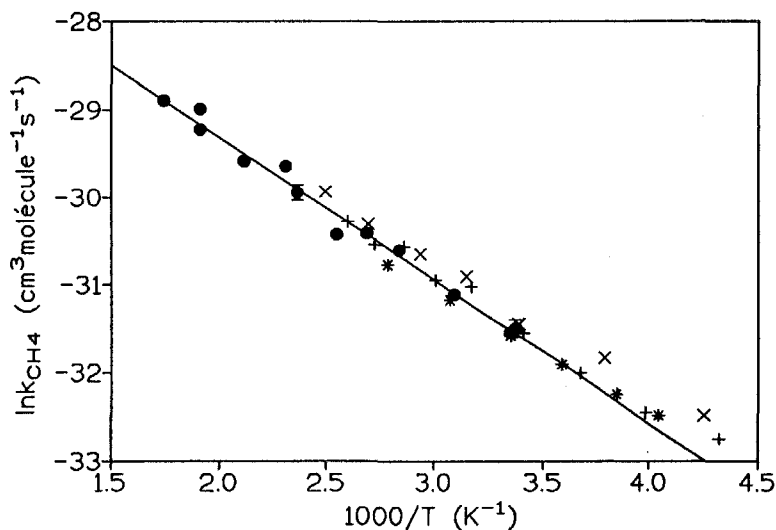


Figure IV-4 : Droite d'Arrhénius pour la constante de vitesse $\text{CF}_3\text{O} + \text{CH}_4$

Cercles : ce travail Etoiles : Barone (1994)
 Croix (+) : Jensen (1994) Croix (x) : Bednarek (1995)

II-3 / Discussion

La valeur obtenue, dans ce travail, pour k_{CH_4} à température ambiante est :

$$k_{\text{CH}_4} = (2,0 \pm 0,4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où $\pm 0,4$ représente l'incertitude statistique 2σ .

La réaction du radical CF_3O avec le méthane étant relativement lente, nous devons envisager l'influence de réactions secondaires comme par exemple la réaction du radical produit CH_3 avec le radical CF_3O lui-même. Cette réaction conduirait à la surestimation de la constante k_{CH_4} . Cependant nous avons utilisé des rapports $[\text{CH}_4]/[\text{CF}_3\text{O}]_0$ de l'ordre de 3×10^3 à 5×10^4 et nous n'avons constaté aucune influence de $[\text{CF}_3\text{O}]_0$. Nous avons typiquement varié cette concentration initiale, $[\text{CF}_3\text{O}]_0$, d'un facteur 2 ; ajoutons que l'augmentation du débit de dimère ne conduit pas à un accroissement proportionnel de $[\text{CF}_3\text{O}]_0$, probablement en raison de réactions de recombinaison biradicalaires, mais la reproductibilité de nos résultats dans des conditions expérimentales variées de pression et vitesse d'écoulement, nous confirme qu'il n'y a pas d'influence de la concentration initiale du radical CF_3O . Enfin, les variations de $\ln[\text{CF}_3\text{O}]$ en fonction du temps de réaction ont toujours été parfaitement linéaires conformément à l'expression IV-1.

Notre valeur de k_{CH_4} est en excellent accord avec la valeur de Jensen et al obtenue par la technique du tube à écoulement rapide couplée à une détection par spectrométrie de masse et ionisation chimique, ainsi qu'avec celle de Barone et al obtenue par photolyse laser/fluorescence induite par laser (Tableau IV-2) :

$$k_{\text{CH}_4} = (2,2 \pm 0,4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [\text{Jensen}, 1994]$$
$$k_{\text{CH}_4} = (1,93 \pm 0,11) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [\text{Barone}, 1994]$$

Par contre notre valeur est plus faible que celle publiée récemment par Bednarek et al, utilisant la même technique que Barone et al : $k_{\text{CH}_4} = 2,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Bednarek, 1995]. Il est possible que la photolyse de CF_3OF , précurseur utilisé par ces auteurs, produise plus, que les autres précurseurs, d'espèces labiles autres que CF_3O .

Nous avons mesuré un comportement de type Arrhénius, avec un coefficient de température positif, dans la gamme de températures, 296-573K :

$$k_{\text{CH}_4}(T) = (4,5 \pm 1,4) \times 10^{-12} \exp(-1606 \pm 84/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Le tableau IV-2 résume les paramètres d'Arrhénius donnés par la littérature. Jensen et al ainsi que Barone et al ont étudié la réaction du radical CF_3O avec le méthane respectivement dans les gammes de températures 231-385K et 247-360K et ont également déterminé un comportement de type Arrhénius de la réaction. Nos résultats s'étendent sur une gamme de température beaucoup plus large (296-573K), mais sont limités aux températures supérieures à la température ambiante.

Sur la figure IV-4, les variations de $\ln k_{\text{CH}_4}$ mesurées en fonction de $1/T$ sont linéaires, donc en accord raisonnable avec un comportement de type Arrhénius. Le coefficient de température obtenu à partir de cette courbe, $(1606 \pm 84)\text{K}$, est en accord avec les valeurs de Jensen et al $(1470 \pm 250)\text{K}$ et Bednarek et al $(1430 \pm 150)\text{K}$, mais légèrement supérieur à la valeur proposée par Barone et al $(1370 \pm 85)\text{K}$. L'extrapolation de leur droite d'Arrhénius pour nos températures les plus élevées montre un écart d'environ 30% entre nos mesures de k_{CH_4} et les leurs.

Ces 4 séries de mesures ne présentant pas de très grands désaccords, nous proposons une expression d'Arrhénius regroupant l'ensemble de ces résultats pour une gamme de température variant de 231 à 573 K :

$$k_{\text{CH}_4}(T) = (3,42 \pm 1,13) \times 10^{-12} \exp(-(1493 \pm 40)/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Technique	Source de CF_3O	$k_{\text{CH}_4} \times 10^{14} *$ (298±2)K	Paramètres d'Arrhénius			Référence
			$A \times 10^{12} *$	E / R (K)	Gamme de température (K)	
PL/FIL	CF_3OF (193-248nm) $\text{CF}_3\text{I/O}_2$ (248nm)	$2,2 \pm 0,2$	/	/	/	<i>Saathoff</i> 1993
PL/FIL	CF_3OOCF_3 (193nm)	$1,93 \pm 0,11$	$1,92 \pm 0,33$	1370 ± 85	247-360	<i>Barone</i> 1994
P/CIMS	CF_3OOCF_3 (815±30K)	$2,2 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,5$	1470 ± 250	231-385	<i>Jensen</i> 1994
PL/FIL	CF_3OF (248nm)	$2,7 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,8$	1430 ± 150	235-401	<i>Bednarek</i> 1995
P/FIL	CF_3OOCF_3 (773±5K)	$2,04 \pm 0,1$	$4,49 \pm 1,39$	1606 ± 84	296-573	<i>Ce travail</i>

* $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

PL/FIL : Photolyse Laser/Fluorescence Induite par Laser ; P/CIMS : Pyrolyse/Chemical Ionisation Mass Spectrometry ; P/FIL : Pyrolyse/ Fluorescence Induite par Laser

Tableau IV-2 : Comparaison des diverses mesures absolues de k_{CH_4}

III / Etude cinétique de la réaction avec l'éthane

III-1 / Conditions expérimentales

De la même manière que pour le méthane, nos conditions et résultats expérimentaux figurent dans la tableau IV-3. A l'inverse de la réaction précédente, la plage d'incertitude sur la valeur de k_w n'inclut jamais $k_{w,i}^0$: on constate que k_w est systématiquement supérieure à la valeur de la constante de vitesse de recombinaison à la paroi ($k_{w,i}^0$) mesurée en l'absence d'éthane. Toutes les mesures ont été réalisées avec un réacteur en Pyrex, recouvert de cire halocarbonée pour les températures inférieures à 200°C ou laissé tel quel pour celles supérieures à 200°C. Cette différence entre k_w et $k_{w,i}^0$ n'apparaît pas corrélée ni avec la température, ni avec la surface du réacteur. Cependant cet intercept k_w ne dépasse pas 26 s⁻¹, dans le cas le plus défavorable (à température ambiante) et reste donc négligeable par rapport aux valeurs mesurées de K_c .

T (K)	P (Torr)	Nombre de points	[C ₂ H ₆] × 10 ⁻¹³ (molécule.cm ⁻³)	K _c (s ⁻¹)	(k _w ± 2σ) (s ⁻¹)	(k _w ⁰ ± 5) (s ⁻¹)	(k _{C₂H₆} ± 2σ) × 10 ¹² (cm ³ s ⁻¹)
295	1 / 3	19	4,19-24	67-347	26 ± 17	-5	1,31 ± 0,10
323	2	5	2,32-11,4	50-188	15 ± 4	-3	1,65 ± 0,07
363	2	5	2,07-10,2	55-195	17 ± 4	-1	1,85 ± 0,09
373	2	7	2,02-9,93	31-173	14 ± 9	-1	1,80 ± 0,14
403	2	6	1,87-9,23	57-210	22 ± 4	-5	2,05 ± 0,07
423	2	5	1,79-8,80	58-221	18 ± 10	-3	2,39 ± 0,16
443	2	6	1,71-8,4	57-211	5 ± 6	-5	2,49 ± 0,12
473	2	10	1,61-6,35	59-256	4 ± 5	-1	3,72 ± 0,20
523	1	6	1,89-7,94	82-277	16 ± 5	-9	3,56 ± 0,13
573	1	7	1,56-7,96	68-285	13 ± 7	-13	3,80 ± 0,13

Tableau IV-3 : Résumé des mesures expérimentales de k_{C₂H₆}

III-2 / Résultats expérimentaux

La figure IV-5 représente un exemple de courbe de variation logarithmique de la concentration en CF_3O en fonction du temps de réaction pour $T=323\text{K}$ et la figure IV-6 les variations des constantes de pseudo-premier ordre pour deux températures différentes (323 et 473K) en fonction de la concentration en éthane. Comme l'indique le tableau IV-3, l'intercept avec l'axe des ordonnées est pour toutes ces courbes supérieur à la constante $k_{w,i}^0$ mesurée expérimentalement.

L'ensemble de nos mesures de la constante de vitesse bimoléculaire $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ en fonction de la température réalisées pour des températures variant de $(298\pm 3)\text{K}$ à 573K est représenté sur la figure IV-7 ; elles sont comparées avec les valeurs de la littérature. Pour les différentes températures, $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ a été mesurée à 1 ou 2 Torr.

III-3 / Discussion

Notre valeur de la constante de vitesse bimoléculaire $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ à température ambiante est :

$$k_{\text{C}_2\text{H}_6} = (1,3 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où $\pm 0,1$ représente l'incertitude statistique 2σ . Cette valeur est en bon accord avec les résultats de la littérature (Tableau IV-4).

Nous avons mesuré un comportement de la réaction en fonction de la température (295-573K) de type Arrhénius avec un coefficient de température positif :

$$k_{\text{C}_2\text{H}_6}(T) = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \exp(-(642 \pm 113)/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Seuls Barone et al [Barone, 1994] ont fait une étude en température de cette constante de vitesse. La figure IV-7 montre que nos résultats présentent une plus grande dispersion que les leurs. Notre coefficient de température, $(642 \pm 113)\text{K}$ est notablement supérieur à leur valeur égale à $(400 \pm 70)\text{K}$, ce qui reflète l'existence de valeurs supérieures de $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$, dans nos expériences, notamment aux hautes températures. Ainsi, pour $T=573\text{K}$, l'extrapolation de l'expression d'Arrhénius de Barone et al donne une valeur de $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ égale à $2,40 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ alors que nous mesurons, à cette température, une valeur de $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ égale à $(3,80 \pm 0,13) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Nous pouvons supposer que lors de nos expériences, en accord avec une valeur de k_w supérieure à $k_{w,i}^0$, les réactions hétérogènes aux parois, en présence d'éthane, augmentent avec la température ce qui impliquerait une surestimation systématique de la constante homogène. Rappelons que la technique expérimentale de Barone et al exclut toute diffusion des espèces labiles à la paroi pendant la durée d'une mesure (quelques millisecondes) puisque la pression de travail est de l'ordre de 100 Torr. De prime abord, seule cette hypothèse de réactions

hétérogènes semble crédible. En effet, notre protocole expérimental est validé par la mesure de $k_{C_2H_6}$ à température ambiante, en accord avec 4 techniques différentes. D'autre part, les réactions biradicalaires ne peuvent être mises en cause puisque d'une manière générale, ces réactions présentent un coefficient de température très faible et parfois même proche de zéro. Elles ne peuvent donc avoir une contribution qui augmente avec la température.

En conclusion, comme pour la réaction avec le méthane, nous proposons néanmoins une expression d'Arrhénius globale regroupant nos mesures et celles de Barone et al, soit :

$$k_{C_2H_6}(T) = (9,8 \pm 1,1) \times 10^{-12} \exp(-586 \pm 41/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Technique	Source de CF_3O	$k_{C_2H_6} \times 10^{12} *$ ($298 \pm 2K$)	Paramètres d'Arrhénius			Référence
			$A \times 10^{12} *$	E / R (K)	Gamme de température (K)	
PL/FIL	CF_3OF (193-248nm)	$1,2 \pm 0,6$	/	/	/	Saathoff (1993)
PL/FIL	CF_3OOCF_3 (193nm)	$1,30 \pm 0,11$	$4,84 \pm 1,11$	400 ± 70	233-360	Barone (1994)
P/IRTF	$CF_3N_2CF_3/O_2$ ($>300nm$)	$1,45 \pm 0,22$	/	/	/	** Wallington (1995)
Py/FIL	CF_3OOCF_3 (773 ± 5)K	$1,30 \pm 0,10$	$11,3 \pm 0,34$	642 ± 113	295-573	Ce travail

* $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ** Méthode relative

PL/FIL : Photolyse Laser/Fluorescence Induite par Laser ; P/IRTF : Photolyse UV/Infra-Rouge à Transformé de Fourier ; Py/FIL : Pyrolyse/ Fluorescence Induite par Laser

Tableau IV-4 : Comparaison des diverses mesures de $k_{C_2H_6}$

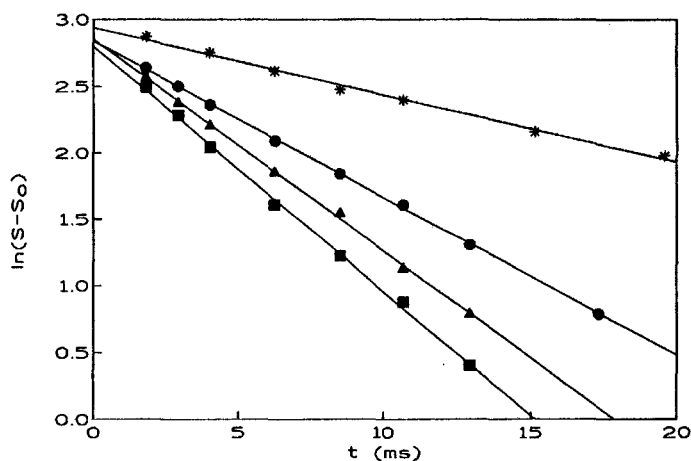


Figure IV-5 : Courbe de disparition du radical CF_3O en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations en C_2H_6

Conditions expérimentales : $T=353\text{K}$; $P=2\text{ Torr}$; $V_c=2247\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $k_{w,i}^0 = -3\text{ s}^{-1}$

Pour chacune de ces courbes, les valeurs des concentrations de C_2H_6 sont données en 10^{13} molécule. cm^{-3} et les valeurs des constantes de pseudo-premier ordre K_c correspondantes (entre parenthèses) en s^{-1}

Etoiles : 2,32 (50) Cercles : 6,90 (119)

Triangles : 9,16 (161) Carrés : 11,4 (188)

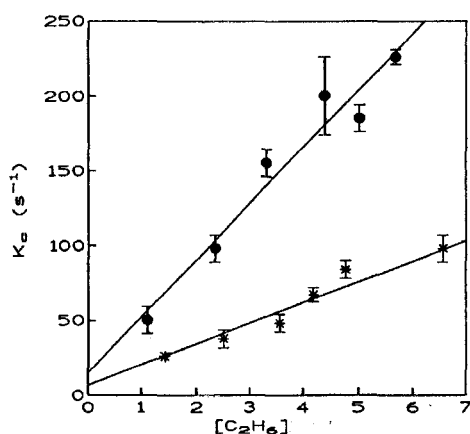


Figure IV-6 : Courbes de variation de la constante de pseudo-premier-ordre K_c en fonction de la concentration en C_2H_6 pour différentes températures.

Pour chacune de ces courbes, les valeurs des concentrations de C_2H_6 sont données en 10^{13} molécule. cm^{-3}

$T=323\text{K}$ $k=(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-12}\text{ molécule}^{-1}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$

$T=473\text{K}$ $k=(4,1 \pm 0,3) \times 10^{-12}\text{ molécule}^{-1}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$

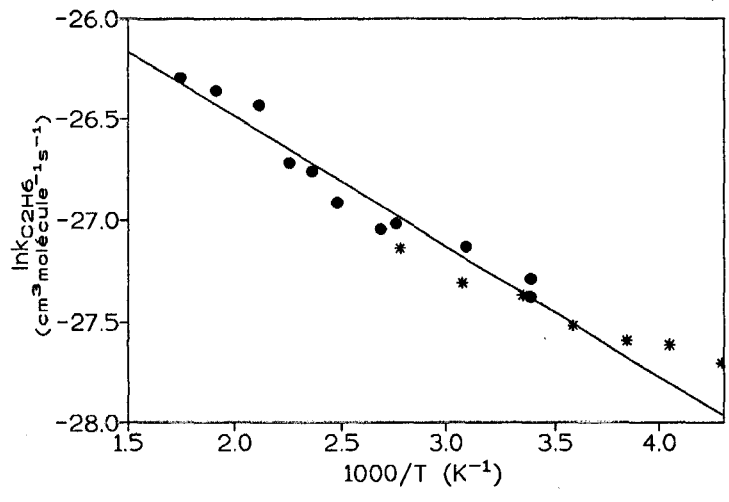


Figure IV-7 : Droite d'Arrhénius pour la constante de vitesse $\text{CF}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$
 Cercles : ce travail Etoiles : Barone (1994)

IV / Etude cinétique de la réaction avec l'isobutane

IV-1 / Conditions expérimentales

Nos conditions et résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau IV-5. De la même manière que pour l'éthane, nous observons une valeur systématiquement supérieure de k_w par rapport à $k_{w,i}^0$. Cet intercept reste cependant également négligeable par rapport aux valeurs des constantes de pseudo premier ordre mesurées (de 68 à au moins 300 s⁻¹).

IV-2 / Résultats expérimentaux

La figure IV-8 représente un exemple de variations logarithmiques de la concentration en CF₃O en fonction du temps de réaction pour T=473K et la figure IV-9 les variations des constantes de pseudo-premier ordre correspondantes en fonction de la concentration en isobutane. L'intercept avec l'axe des ordonnées est supérieur à la constante $k_{w,i}^0$ mesurée expérimentalement.

L'ensemble de nos mesures de la constante de vitesse bimoléculaire $k_{iC_4H_{10}}$ en fonction de la température réalisées pour des températures variant de (298±3)K à 523K sont représentées sur la figure IV-10 et sont comparées avec les valeurs de la littérature. Pour les différentes températures, $k_{iC_4H_{10}}$ a été mesurée indifféremment à 1 ou 2 Torr.

T (K)	P (Torr)	Nombre de points	$[(CH_3)_3CH] \times 10^{13}$ (molécule.cm ⁻³)	K_c (s ⁻¹)	$(k_w \pm 2\sigma)$ (s ⁻¹)	$k_{w,i}^0$ (s ⁻¹)	$(k_{iC_4H_{10}} \pm 2\sigma) \times 10^{12}$ (cm ³ .s ⁻¹)
298±3	1	18	0,68-5,85	68-431	25 ± 8	-5	7,40 ± 0,35
373	1 / 2	10	1,03-5,81	106-456	23 ± 20	-7	7,69 ± 0,60
473	1 / 2	16	1,15-5,07	94-306	30 ± 15	-7	7,40 ± 0,36
523	2	10	1,14-3,89	106-309	20 ± 12	-30	8,49 ± 0,73

Tableau IV-5 : Résumé des mesures expérimentales de $k_{iC_4H_{10}}$

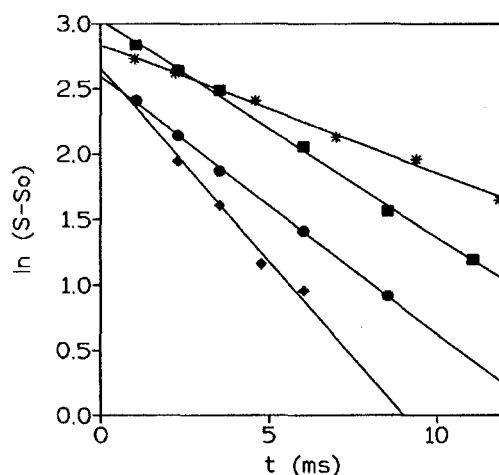


Figure IV-8 : Courbe de consommation du radical CF_3O en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations en iC_4H_{10}

Conditions expérimentales : $T=473\text{K}$; $P=1\text{Torr}$; $V_c=3981\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $k_{w,i}^0 = -7\text{s}^{-1}$

Pour chacune de ces courbes, les valeurs des concentrations de iC_4H_{10} sont données en 10^{13} molécule. cm^{-3} et les valeurs des constantes de pseudo-premier ordre K_c correspondantes (entre parenthèses) en s^{-1}

Etoiles : 1,15 ; (94) Carrés : 2,05 (166)

Cercles : 3,94 (238) Losanges : 5,07 (331)

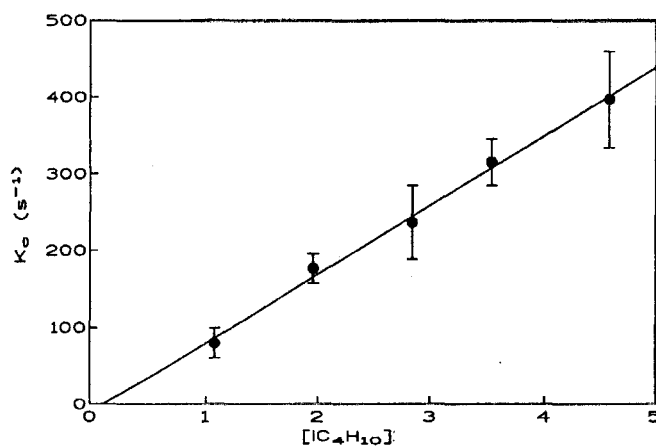


Figure IV-9 : Courbe de variation des constantes de pseudo-premier-ordre K_c en fonction de la concentration en iC_4H_{10}

Pour chacune de ces courbes, les valeurs des concentrations de iC_4H_{10} sont données en 10^{13} molécule cm^{-3}

$T=473\text{K}$ $k=(8,9 \pm 0,2) \times 10^{-12}$ molécule $^{-1}$ cm^3 s^{-1}

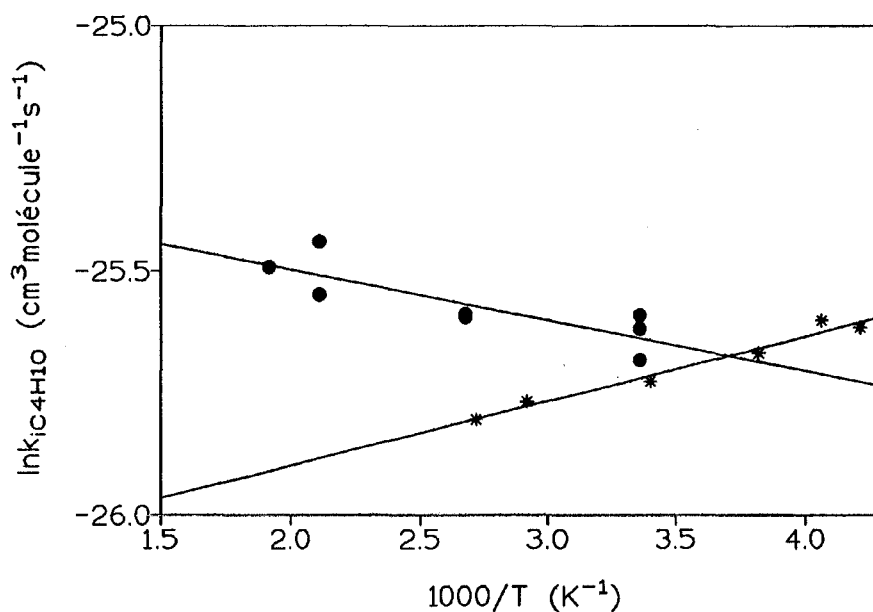


Figure IV-10 : Droite d'Arrhénius pour la constante de vitesse $\text{CF}_3\text{O} + i\text{C}_4\text{H}_{10}$

Cercles : ce travail

Etoiles : Barone (1994)

IV-3 / Discussion

Notre valeur de la constante de vitesse bimoléculaire $k_{i\text{C}_4\text{H}_{10}}$ à température ambiante est :

$$k_{i\text{C}_4\text{H}_{10}} = (7,4 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où $\pm 0,3$ représente l'incertitude statistique 2σ . Cette valeur est légèrement plus rapide que la valeur de Barone, $k_{i\text{C}_4\text{H}_{10}} = (6,73 \pm 0,39) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et que celle de Bevilacqua [Bevilacqua, 1993], $k_{i\text{C}_4\text{H}_{10}} = (5 \pm 3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Nous avons mesuré, dans notre gamme de température, comme pour le méthane et l'éthane, un comportement de la réaction en fonction de la température de type Arrhénius avec un coefficient de température positif :

$$k_{i\text{C}_4\text{H}_{10}}(T) = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} \exp(-102 \pm 67/T) \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Barone et al proposent une expression d'Arrhénius assez différente de la notre : $k(T) = (4,32 \pm 0,42) \times 10^{-12} \exp(+135 \pm 30/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (237-367)K, soit un coefficient négatif de température.

Le désaccord entre nos résultats et ceux de Barone et al résulte d'une même cause : aux températures élevées nous mesurons des constantes de vitesse supérieures à celles prédites par leur droite d'Arrhénius. Si, comme dans la discussion concernant la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$, nous admettons que les valeurs de Barone et al sont exemptes de toute erreur systématique (pas de réactions hétérogènes à la paroi), nous devons envisager, dans notre cas, la contribution de recombinaisons hétérogènes à la paroi, en présence du réactant. Toutefois, l'observation par Barone et al d'un coefficient négatif de température est surprenant puisqu'il est admis que les réactions du radical CF_3O avec les alcanes, comme nous le verrons au paragraphe suivant, sont de simples réactions d'abstraction. Nous pensons donc que les valeurs de $k_{\text{IC}_4\text{H}_{10}}$ mesurées par Barone et al peuvent avoir été sous estimées, par exemple en raison d'une régénération de CF_3O (cf conclusion).

V / Conclusion de l'étude

V-1 / Variation avec la température : discussion des formules globales

Nous avons mesuré, dans une large gamme de température, les constantes de vitesse homogènes des réactions du radical CF_3O avec le méthane, l'éthane et l'isobutane. Pour chacune de ces trois réactions, aucun effet de pression n'a été mis en évidence. Les expressions d'Arrhénius obtenues à partir de ce travail sont les suivantes :

$$k_{\text{CH}_4}(\text{T}) = (4,5 \pm 1,4) \times 10^{-12} \exp(-(1606 \pm 84)/\text{T}) \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (296-573\text{K})$$

$$k_{\text{C}_2\text{H}_6}(\text{T}) = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \exp(-(642 \pm 113)/\text{T}) \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (295-573\text{K})$$

$$k_{\text{IC}_4\text{H}_{10}}(\text{T}) = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} \exp(-(102 \pm 67)/\text{T}) \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (298-523\text{K})$$

La comparaison de nos résultats avec la littérature appelle les remarques suivantes :

La technique classique utilisée dans ce travail, le Tube à Ecoulement Rapide couplé à une Fluorescence Induite par Laser, a été appliquée à la mesure de ces constantes de vitesse. La source de radicaux CF_3O par thermolyse de son dimère est particulièrement propre, comme l'ont montré Howard et coll [Bevilaqua, 1993] ; [Jensen, 1994] avec la technique de Spectrométrie de Masse avec Ionisation Chimique. En outre, notre technique de détection par Fluorescence Induite par Laser est particulièrement sensible et appropriée pour CF_3O .

A température ambiante, les valeurs mesurées dans ce travail sont en excellent accord avec les résultats obtenus avec d'autres techniques, ce qui valide l'ensemble de notre protocole expérimental et de notre procédure d'exploitation des données.

S'agissant des études à température variable, pour la réaction de CF_3O avec le méthane, bien que notre valeur de l'énergie d'activation soit la plus élevée, les marges d'incertitudes des diverses études se recouvrent. Par contre, en ce qui concerne les réactions $\text{CF}_3\text{O} + \text{éthane}$ et

CF₃O + isobutane, nous déduisons des énergies d'activation supérieures à celles de la seule autre étude existante, celle de Barone et al.

Dans un premier temps nous avons tenté d'expliquer un éventuel désaccord entre les deux études. Nous avons émis alors l'hypothèse de l'existence de réactions hétérogènes, en présence du réactant, croissantes avec la température ; cette hypothèse a également été mentionnée par Howard et coll [Bevilacqua, 1993] qui signalent l'existence de réactions hétérogènes de CF₃O sans toutefois les prendre explicitement en compte ("...possible wall reactions of the radical reactants which we know can be significant for CF₃O"); selon ces auteurs, ces pertes de CF₃O sur la paroi externe de l'injecteur induisent des périodes très longues de stabilisation du signal, ce que nous n'observons absolument pas.

D'un autre côté, les valeurs plus faibles obtenues par Barone et al, aux températures inférieures à l'ambiante, peuvent s'expliquer par une régénération de CF₃O qui diminueraient la constante de vitesse apparente. Une étude très récente de Dibble et al [Dibble, 1995] montre que la photolyse à 193 nm utilisée par Barone et al n'est pas une source idéale puisqu'elle ne forme que 85% de CF₃O et 15% de CF₃ et CF₃O₂. On peut alors envisager une régénération rapide de CF₃O par la réaction : CF₃ + CF₃O₂ → 2 CF₃O. Une telle réaction biradicalaire dépend peu de la température, elle aurait davantage d'influence aux basses températures pour lesquelles les réactions de CF₃O avec les alcanes sont plus lentes.

Dans une autre optique, nous pouvons aussi supposer qu'il n'existe aucun désaccord entre les deux études mais que les différences observées ne sont dues qu'aux gammes de températures utilisées. Ainsi, sur la gamme de température englobée par les deux séries de mesures, 230 à 573 K, la réaction ne suivrait pas rigoureusement un comportement de type Arrhénius. (lnk ne serait pas strictement linéaire en fonction de $\frac{1}{T}$)

Ce type de comportement a été proposé notamment par Atkinson [Atkinson, 1986] pour les réactions du radical OH avec les alcanes ; cet auteur propose une équation de type :

$$k_{RH} = B \times T^2 \times \exp(-E_0/RT) \quad (IV-2)$$

Nous avons donc suivi la même démarche en ce qui concerne les réactions de CF₃O avec le méthane et l'éthane en associant nos données et celles de Barone et al. Pour ce qui concerne l'isobutane, cette approche n'a pu être mise en oeuvre car nos résultats diffèrent trop de ceux de Barone et al.

On trouve alors les expressions suivantes de l'équation (IV-2) pour les constantes de vitesse avec CH₄ et C₂H₆ :

$$k_{CH_4} = (4 \pm 2) \times 10^{-18} \times T^{+2} \times \exp(-(820 \pm 39)/T) \quad (\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$k_{C_2H_6} = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \times T^{+2} \times \exp((108 \pm 30)/T) \quad (\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1})$$

Les figures IV-11 et IV-12 représentent les variations de $\ln k$ en fonction de $10^3/T$ selon l'équation (IV-2) ; on constate que les courbes calculées reproduisent mieux l'ensemble des résultats expérimentaux que les équations d'Arrhénius de type standard.

Bien que l'existence de comportements non Arrhénius ("curved Arrhénius plots") ait fait l'objet de nombreux articles expérimentaux ou théoriques, concernant surtout OH, il est difficile d'interpréter plus avant nos résultats en l'absence de calculs théoriques spécifiques au radical CF_3O .

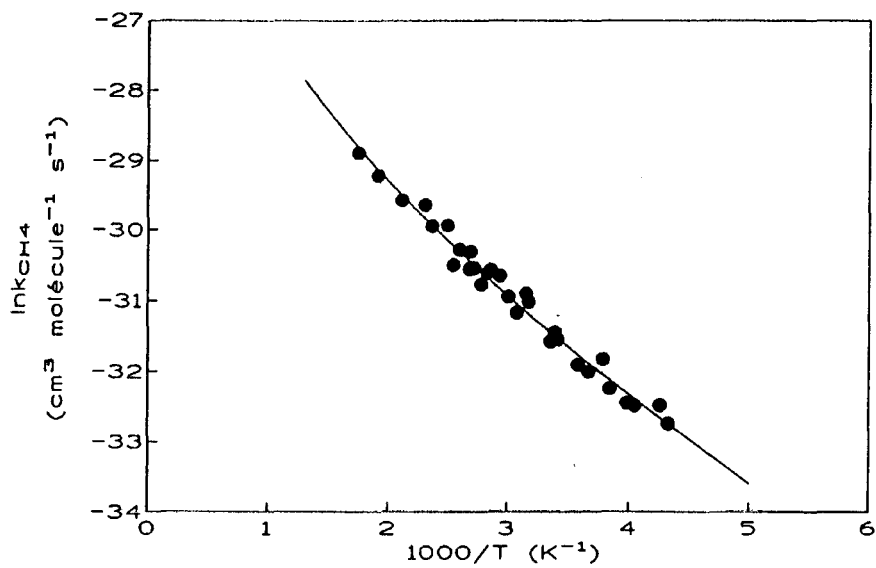


Figure IV-11 : Variation de $\ln k$ en fonction de $10^3/T$ pour la constante de vitesse de la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{CH}_4$ (ensemble des données de la littérature) ; la courbe théorique correspond à l'équation (IV-2)

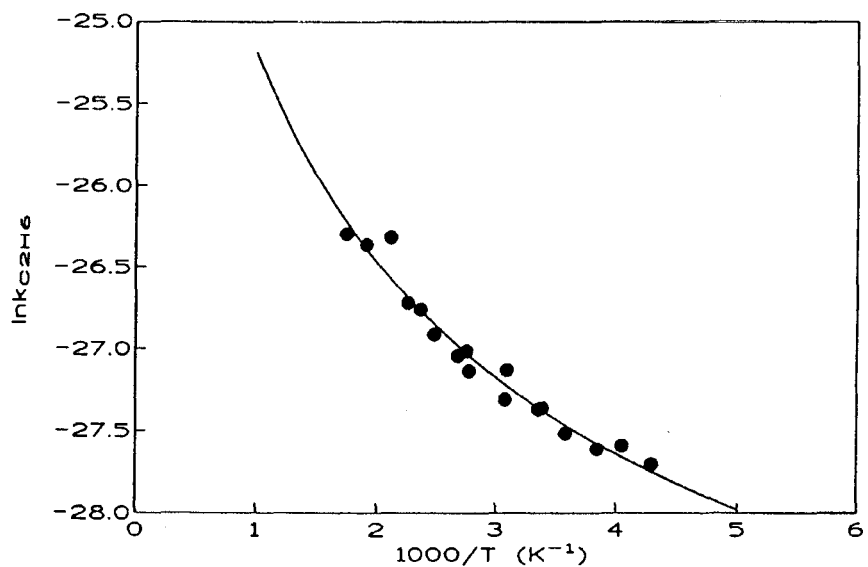
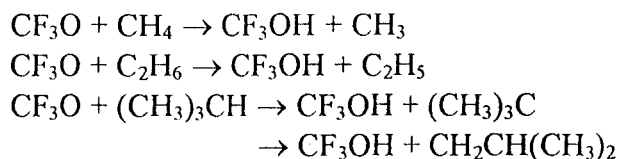


Figure IV-12 : Variation de $\ln k$ en fonction de $10^3/T$ pour la constante de vitesse de la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$ (ensemble des données de la littérature) ; la courbe théorique correspond à l'équation (IV-2)

V-2 / Comparaison avec les calculs ab initio

Seul CF₃OH a été détecté comme produit de la réaction de CF₃O avec les alcanes [Chen, 1992] ; c'est également le seul produit stable considéré dans l'étude théorique de Bock et al [Bock, 1994]. Ces résultats montrent donc que les réactions du radical CF₃O avec les alcanes sont de simples réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène selon :



Nous nous proposons donc dans ce paragraphe de confronter les calculs théoriques avec nos résultats expérimentaux et de tenter une comparaison entre les radicaux CF₃O et OH vis à vis de leurs réactions avec les alcanes.

Bock et al [Bock, 1994] ont conduit une étude théorique des réactions d'abstraction de CF₃O avec le méthane et l'éthane ; ils ont utilisé une méthode ab initio faisant appel à une base d'orbitales G-31G* et incluant la corrélation électronique au niveau MP4. Les états de transition ont été identifiés et leurs caractéristiques définies. Ces auteurs en ont déduit l'entropie d'activation ΔS^* , la barrière énergétique de l'état de transition (énergie d'activation) et l'enthalpie de la réaction ΔH_0 , ces paramètres sont résumés dans le tableau IV-7.

Le facteur préexponentiel théorique $A_{\text{théorique}}$ peut être déduit de la théorie de l'état de transition par la relation :

$$A_{\text{théorique}} = e^2 \frac{k_B T}{h} (R'T) \exp \left[\frac{\Delta S^*}{R} \right] \quad (\text{IV-2})$$

Ainsi, pour CH₄, on déduit $A_{\text{théorique}} = 4,45 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et pour C₂H₆ $A_{\text{théorique}} = 2,59 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La valeur calculée pour le méthane est en excellent accord avec notre valeur expérimentale (Tableau IV-8) ; ceci est probablement fortuit puisque pour l'éthane, le calcul prévoit une diminution de A par rapport au méthane alors que les études expérimentales donnent le contraire. De plus les facteurs préexponentiels des réactions de OH avec ces trois alcanes varient comme pour CF₃O à savoir : $A_{\text{CH}_4} < A_{\text{C}_2\text{H}_6} < A_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ [Atkinson, 1986]

De la même manière, les énergies d'activation déterminées par ces calculs sont en accord avec nos résultats expérimentaux pour le méthane mais en total désaccord en ce qui concerne l'éthane. Leurs valeurs négatives ou proches de zéro ne sont d'ailleurs pas en accord avec le mécanisme d'une réaction d'abstraction.

A notre avis, l'absence de prise en compte de l'effet tunnel dans ce type de réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène pourrait être une cause des incohérences observées. Nous pensons donc que les calculs de Bock et al décrivent imparfaitement le chemin de la réaction (de la même manière, leurs calculs des enthalpies de réaction diffèrent d'environ 10 kcal.mol⁻¹ de celles calculées par Schneider et al [Schneider , 1993] et Zachariah et al [Zachariah , 1996]).

	Ea théo (kcal.mol ⁻¹)	ΔH ₀ (kcal.mol ⁻¹)	ΔS* théorique (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A _{théorique} × 10 ¹² (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	A _{expérimental} × 10 ¹² (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
CH ₄	5,06	-7,8	-25,65	4,45	4,5±1,4
C ₂ H ₆	- 0,003	-10,7	-31,28	0,259	11±3

Tableau IV-7 : Détermination des paramètres cinétiques pour les réactions de CF₃O avec le méthane et l'éthane par une méthode de calcul ab initio [Bock , 1994]

V-3 / Comparaison qualitative des paramètres cinétiques pour les réactions d'abstraction des radicaux CF₃O et OH

Pour chaque couple de réactions : radical (CF₃O ou OH) + alcane (CH₄, C₂H₆, iC₄H₁₀) le tableau IV-8 rassemble les données suivantes :

- les enthalpies des réactions ; concernant OH, les données viennent de la base de données de la NASA [DeMore , 1992], tandis que celles concernant CF₃O sont issues des calculs de Schneider et Wallington [Schneider , 1993]. (pour les raisons discutées ci-dessus, nous avons écarté les données théoriques de Bock et al).

- les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation déterminées expérimentalement dans ce travail et par Barone et al [Barone , 1994]. Pour OH les données sont issues des données de la NASA [DeMore , 1992] et de Atkinson [Atkinson , 1986].

Ce tableau montre que :

- la variation des facteurs préexponentiels expérimentaux est quantitativement parallèle pour OH et CF₃O avec $2A_{CH_4} \approx A_{C_2H_6} \approx A_{iC_4H_{10}}$.

- les enthalpies de réaction de CF₃O et OH sont identiques. Ceci résulte bien évidemment de l'égalité des énergies de liaisons HO-H et CF₃O-H (119 kcal.mol⁻¹). De même, l'évolution de l'enthalpie de réaction dans la série méthane, éthane, isobutane est directement corrélée à la diminution des énergies de liaison C-H.

Dans la discussion qui précède, nous avons vu qu'il était possible d'ajuster les variations de k_{RH} avec la température avec une expression non-Arrhénius de type : $k=BT^2 \exp(E_0/RT)$. Cependant si l'on se restreint à une discussion des expressions de type Arrhénius de CF₃O et de OH, on remarque que :

- l'évolution des énergies d'activation est également parallèle avec $E_{aCH_4} > E_{aC_2H_6} > E_{aiC_4H_{10}}$ en accord avec une diminution de l'énergie de la liaison C-H sur la suite CH_4 , C_2H_6 et iC_4H_{10} .

Nous mettons ainsi en évidence une corrélation empirique entre les énergies d'activation et variations d'enthalpies des réactions du radical CF_3O avec les alcanes.

Ajoutons à nouveau, qu'en l'absence de calculs de chimie quantique se rapportant à l'état de transition, il nous est difficile de discuter plus avant de l'évolution des paramètres cinétiques.

	$A_{\text{expérimental}} (*)$		ΔH_0 (kcal.mol ⁻¹)		E_a (kcal.mol ⁻¹)		E (C-H) (kcal.mol ⁻¹)
	OH	CF_3O	OH	CF_3O	OH	CF_3O	
CH_4	2,9	1,9±0,3 ** 4,5±1,4 •	-14,3	-14,6	3,6	2,7±0,2** 3,2±0,2 •	104,8
C_2H_6	8,7	4,8±1,1 ** 11,3±3,5 •	-17,45	-18	2,1	0,8±0,1** 1,3±0,2 •	100,5
iC_4H_{10}	8,3	4,3±0,4 ** 10,4±2,0 •	-24	-24	0,8	-0,4±0,1** 0,2±0,1 •	92***

*10⁻¹² (cm³.molécule⁻¹.s⁻¹)

** [Barone, 1994] ; • [ce travail] ; ***[McMillen, 1982]

Tableau IV-8 : Comparaisons des valeurs expérimentales des facteurs préexponentiels, $A_{\text{expérimental}}$, des variations des enthalpies, ΔH_0 et des énergies d'activation, E_a des réactions de CF_3O et OH avec les alcanes ; Corrélation empirique entre l'énergie d'activation et la variation d'enthalpie

VI / Impact atmosphérique

La détermination des constantes de vitesse de réaction du radical CF_3O avec le méthane et l'éthane, couplée avec la connaissance de leurs concentrations troposphériques permet d'évaluer une durée de vie atmosphérique du radical par rapport à chacun de ces réactants (Tableau IV-9). Cette durée de vie étant de l'ordre de 1,7s pour le méthane et 75 s pour l'éthane, l'évolution du radical CF_3O est régie par sa réaction avec le méthane, en ce qui concerne les hydrocarbures.

Cette réaction conduit à la formation de CF_3OH , il n'existe apparemment aucune réaction entraînant la régénération de CF_3O à partir de CF_3OH . Dans la stratosphère, la réaction $\text{CF}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ peut être envisagée, il n'existe cependant aucune certitude sur la cinétique et la thermodynamique de cette réaction [Wallington, 1993] ; [Turnipseed, 1995]. D'autre part, les travaux de Schneider et Wallington [Schneider, 1995] montrent que la photolyse de CF_3OH , $\text{CF}_3\text{OH} + h\nu \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{H}$ n'a aucune importance atmosphérique.

CF_3OH est éliminé, dans la stratosphère, soit par des réactions hétérogènes conduisant à la formation de COF_2 et HF , soit par transport vers la basse atmosphère (2 à 3 ans). Dans la troposphère, CF_3OH est rapidement éliminé par incorporation dans les nuages, l'eau de pluie etc..., son hydrolyse conduit à CO_2 et HF . Cette voie de dégradation de CF_3OH entraîne une courte durée de vie de ce composé (~2 jours) [Lovejoy, 1995], beaucoup trop faible pour permettre le transport de CF_3 dans la stratosphère.

Réactant	Concentration moyenne *	k (277K)	τ (s) [Barone, 1994]
CH_4	$4,2 \times 10^{13}$ (a)	$1,4 \times 10^{-14}$	1,7
C_2H_6	$(1,2-3,7) \times 10^{10}$ (b)	$1,1 \times 10^{-12}$	25-75

* (molécule. cm^{-3}) ; (a) [Bates, 1993] ; (b) [Atlas, 1993]

Tableau IV-9 : Durée de vie atmosphérique du radical CF_3O induite par l'alcane considéré

Bibliographie du chapitre IV

Atlas E., Pollock W., Greenberg J., Heidt L., Thompson A.M.
J. Geophys. Res., 1993, **98**, 16933.

Atkinson R.
Chem. Rev., 1986, **86**, 69.

Barone S.B., Turnipseed A.A., Ravishankara A.R.
Kinetics of the reactions of the CF_3O radical with alkanes
J. Phys. Chem, 1994, **98**, 4602.

Bates T.S., Kelley K.C., Johnson J.E.
J. Geophys. Res., 1993, **98**, 16955.

Bednarek G., Kohlmann J.P., Saathoff H., Zellner R.
Temperature dependence and product distribution for the reaction of CF_3O radicals with methane
Z. Phys. Chem., 1995, **188**, 1.

Bevilacqua T.J., Hanson D.R., Howard C.J.
Chemical ionization mass spectrometric studies of the gas-phase reactions $CF_3O_2 + NO$, $CF_3O + NO$ and $CF_3O + RH$
J. Phys. Chem, 1993, **97**, 3751.

Bock C.W., Trachtman M., Niki H., Mains G.J.
Ab initio study of the abstraction reactions of CF_3O
J. Phys. Chem, 1994, **98**, 7976.

Chen J., Zhu T., Niki H., Mains G.J.
Long path FTIR spectroscopic study of the reactions of CF_3O radicals with ethane and propane
Geophys. Res. Lett., 1992, **19**, 2215.

Chen J., Zhu T., Young V., Niki H.
Long path FTIR spectroscopic study of the reactions of CF_3O radicals with alkenes
J. Phys. Chem., 1993, **97**, 7174.

Demore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.
Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling
JPL Publication, 1992, **92**, 20.

Dibble T.S., Maricq M.M., Szente J.J., Francisco J.S.
Kinetics of the reaction of CF_3O with NO
J. Phys. Chem, 1995, **99**, 17394.

Jensen N.R., Hanson D.R., Howard C.J.
Temperature dependence of the gas phase reactions of CF_3O with CH_4 and NO
J. Phys. Chem, 1994, **98**, 8574.

Kelly C., Treacy J., Sidebottom H.W., Nielsen O.J.

Rate constants for the reaction of CF₃O radicals with hydrocarbons at 298K
Chem. Phys. Lett., 1993, **207**, 498.

Lovejoy E.R., Huey L.G., Hanson D.R.

Atmospheric fate of CF₃OH 1: Gas phase thermal decomposition
J. Geophys. Res., 1995, **100**, 18, 751.

Lovejoy E.R., Huey L.G., Hanson D.R.

Atmospheric fate of CF₃OH 2: Heterogeneous reaction
J. Geophys. Res., 1995, **100**, 18, 775.

Saathoff H., Zellner R.

LIF detection of the CF₃O radical and kinetics of its reactions with CH₄ and C₂H₆
Chem. Phys. Lett., 1993, **206**, 349.

Schneider W.F., Wallington T.J., Minschwaner K., Stahlberg E.A.

Atmospheric chemistry of CF₃OH : is photolysis important?
Environ. Sci. Technol., 1995, **29**, 247.

Turnipseed A.A., Barone S.B., Jensen N.R., Hanson D.R., Howard C.J., Ravishankara A.R.

Kinetics of the reactions of CF₃O radicals with CO and H₂O
J. Phys. Chem., 1995, **99**, 6000.

Wallington T. J., Hurley M.D., Schneider W.F., Sehested J., Nielsen O.J.

Atmospheric chemistry of CF₃O radicals : reaction with H₂O
J. Phys. Chem., 1993, **97**, 7606.

Wallington T.J., Ball J.C.

Atmospheric chemistry of CF₃O radicals : reaction with CH₄, CD₄, CH₃F, CF₃H, CO, C₂H₅F, C₂D₆, CH₃OH, i-C₄H₈ and C₂H₂
J. Phys. Chem., 1995, **99**, 3201.

Zachariah M.R., Westmoreland P.R., Burges D.R., Tsang W., Melius C.F.

BAC-MP4 predictions of thermochemical data for C₁ and C₂ stable and radical hydrofluorocarbons and oxidized hydrofluorocarbons
J. Phys. Chem., 1996, **100**, 8737.

Etude cinétique des réactions des radicaux CF₃O et CF₃O₂ avec NO

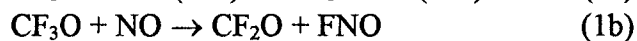
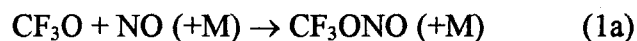
I / Présentation de l'étude de la réaction du radical CF₃O avec NO

Aussi bien dans la troposphère que dans la stratosphère, la réaction du radical CF₃O avec NO peut représenter une voie majeure de disparition de ce radical.

Niki et coll. [Chen, 1992] ont les premiers étudié cette réaction à partir de la photolyse d'un mélange CF₃NO/NO dilué dans 700 Torr d'un mélange O₂/N₂. Grâce à une détection par IRTF, les produits des réactions CF₃O + NO et CF₃O₂ + NO ont été observés, CF₂O, FNO et NO₂, dans des proportions stoechiométriques avec la consommation du réactif CF₃NO.

Nielsen et Sehested [Sehested, 1993], en suivant par absorption UV, FNO et NO, ont estimé, à l'aide d'une simulation, que les valeurs des constantes de vitesse de ces deux réactions sont de l'ordre de 10⁻¹¹ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹.

Ces deux études, réalisées à hautes pression, montrent l'une et l'autre l'existence d'une seule voie réactionnelle, la disproportionation. Cependant, par analogie avec d'autres radicaux alcoxy, CH₃O par exemple, il est possible, à basse pression, d'envisager deux chemins réactionnels :



Nous avons donc mesuré à température ambiante et à basse pression, la constante de vitesse du radical avec NO par la technique du tube à écoulement rapide.

De plus, la plupart des études portant sur le radical CF₃O utilisent un mode de génération qui produit à la fois CF₃O et CF₃O₂. Les réactions de ces deux radicaux avec NO étant du même ordre de grandeur, il est souvent fait appel à des simulations numériques pour les déduire simultanément. Notre mode de génération de CF₃O, par thermolyse de son dimère, est comme nous l'avons déjà présenté, une méthode propre, elle présente donc l'avantage de pouvoir mesurer k_{NO} en l'absence du radical CF₃O₂.

II / Etude de la réaction du radical CF₃O avec NO

II-1 / Dispositif et protocole expérimentaux

La constante de vitesse de la réaction du radical CF₃O avec NO a été étudiée à des pressions d'hélium entre 1 et 2 Torr et dans une gamme de température entre l'ambiante et 150°C.

Nous avons utilisé des vitesses d'écoulement de l'ordre de 900 à 4959 cm.s⁻¹ correspondant à des temps de réaction variant de 0 à 30 ms. CF₃O a été généré à partir de la pyrolyse de son dimère CF₃OOCF₃.

Pour cette étude, les mesures ont été réalisées par la méthode du simple injecteur mais selon deux configurations différentes du dispositif expérimental présentées au chapitre I :

* Système I : le réactant NO est introduit par l'intermédiaire de l'injecteur mobile en Pyrex de diamètre externe 10 mm et terminé par une sphère de mélange. Le réacteur est un tube classique en Pyrex (diamètre interne 2 cm) ou un tube en Téflon (diamètre interne 1,93 cm). Le four assurant la thermolyse du dimère est placé en aval du tube à écoulement soit à environ 66 cm de la cellule de détection.

Les variations de la concentration du radical CF₃O en fonction du temps de réaction suivent l'expression suivante :

$$\ln[\text{CF}_3\text{O}] = -\left(k_{\text{NO}}[\text{NO}] - k_{\text{w,i}}^0\right) \frac{z}{V_c} + \text{cste} \quad (\text{V-1})$$

$k_{\text{w,i}}^0$: constante de recombinaison du radical CF₃O sur les parois de l'injecteur

k_{NO} : constante bimoléculaire étudiée, $K_c = k_{\text{NO}}[\text{NO}]$

* Système II : le réactant NO est introduit au début du tube à écoulement et le four servant à la pyrolyse du dimère est fixé sur l'injecteur mobile de diamètre 10mm. Le réacteur utilisé est un tube Pyrex (diamètre interne 2 cm).

La variation de la concentration du radical CF₃O en fonction du temps de réaction suit l'expression suivante :

$$\ln[\text{CF}_3\text{O}] = -\left(k_{\text{NO}}[\text{NO}] + k_{\text{w,r}}^0\right) \frac{z}{V_c} + \text{cste} \quad (\text{V-2})$$

$k_{\text{w,r}}^0$: constante de recombinaison à la paroi du radical CF₃O

L'intérêt de l'emploi du système II, à décharge mobile, est lié au fait que, par principe, une concentration rigoureusement constante de CF₃O est injectée dans le tube à écoulement principal à l'endroit du mélange avec le réactif NO ; de plus, en l'absence de réactant NO, ce système permet de mesurer à la fois les réactions hétérogènes de recombinaison aux parois du réacteur et la réaction biradicalaire $\text{CF}_3\text{O} + \text{CF}_3\text{O} (+\text{M}) \rightarrow \text{CF}_3\text{OOCF}_3 (+\text{M})$ (si elle existe). Au contraire, dans le système I, comme dans tous les dispositifs à décharge fixe, en l'absence de réactant, seule la réaction de recombinaison aux parois de l'injecteur peut être mesurée. (Chapitre I, paragraphe V)

L'utilisation des deux montages présente donc l'avantage de déterminer, dans nos conditions expérimentales, l'influence de cette réaction biradicalaire.

II-2 / Résultats expérimentaux :

a / Mesure des réactions de recombinaison à la paroi

La moyenne de la constante de recombinaison mesurée en l'absence de NO, dans le cas du système I, est $k_{w,i}^0 = (-3 \pm 5) \text{ s}^{-1}$.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, $k_{w,r}^0$ peut être déduit de $k_{w,i}^0$ par la relation :

$$k_{w,r}^0 = -\frac{R}{a} k_{w,i}^0 \quad (\text{I-34})$$

A partir de l'expression (I-34) et de la valeur de $k_{w,i}^0$ déterminée expérimentalement ($k_{w,i}^0 = (-3 \pm 5) \text{ s}^{-1}$), nous avons calculé (dans l'hypothèse d'un coefficient d'efficacité de collisions identique pour les surfaces du réacteur et de l'injecteur) : $k_{w,r}^0 = (6 \pm 5) \text{ s}^{-1}$.

Cette valeur est identique à $k_{w,r}^0 = (7 \pm 5) \text{ s}^{-1}$ mesurée expérimentalement à partir du système II. Nous en avons déduit que, dans nos conditions expérimentales, la réaction biradicalaire, $\text{CF}_3\text{O} + \text{CF}_3\text{O} (+\text{M}) \rightarrow \text{CF}_3\text{OOCF}_3 (+\text{M})$ (9), était négligeable. Ceci est en accord avec la mesure, lors d'expériences préalables, de la concentration absolue de CF_3O par titrage chimique avec l'isoprène (2-méthyl 1,3 butadiène) (Chapitre III) ; celle-ci vaut typiquement 1 à $2,5 \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$. Ce résultat implique que $k_9 < 4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ soit une valeur inférieure à celle proposée par Maricq et al [Maricq, 1992], $k_9 = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ou par celles employées par Sehested et Nielsen [Sehested, 1993], $k_9 = 2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette différence peut s'expliquer par un classique effet de "fall-off" puisque nous travaillons à des pressions très inférieures à ces auteurs.

b / Mesures à température ambiante

Les conditions et résultats expérimentaux, dans le cas des deux montages I et II, sont résumés dans le tableau V-1. Pour chaque mesure, les valeurs des concentrations initiales de CF_3OOCF_3 et de NO utilisées sont indiquées.

D'après le tableau V-1, les valeurs de k_w (ordonnée à l'origine des courbes de pseudo-premier-ordre), $k_{w,i}^0$ et $k_{w,r}^0$ sont compatibles, ce qui indique que les réactions hétérogènes sur les parois de l'injecteur et du réacteur ne sont probablement pas modifiées par la présence de monoxyde d'azote.

Un exemple des variations de $\ln [\text{CF}_3\text{O}]$ en fonction du temps de réaction est représenté figure V-1. Les variations des constantes de pseudo premier ordre correspondantes K_c en fonction des concentrations de NO sont représentées figure V-2. Dans les deux cas, les

courbes présentent une bonne linéarité ce qui montre que l'approximation de pseudo premier ordre a été respectée.

Le moyennage de l'ensemble des résultats donne :

$$\text{pour une pression de 1 Torr } k_{\text{NO}} = (4,41 \pm 1,48) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{pour une pression de 2 Torr } k_{\text{NO}} = (3,98 \pm 0,85) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Aucun effet de la pression n'a donc été mis en évidence ; la valeur moyenne non pondérée des 27 mesures effectuées est la suivante :

$$k_{\text{NO}} = (4,7 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur, à température ambiante, est d'ailleurs en accord avec les mesures réalisées par d'autres techniques à plus hautes pressions. (Tableau V-2). Les valeurs nettement plus faibles obtenues initialement par Bevilacqua [Bevilacqua, 1993] et par Zellner [Zellner, 1992] ont été remesurées par la suite par ces mêmes équipes [Jensen, 1994], [Zellner, 1993]. Ces dernières valeurs sont identiques aux nôtres, aux erreurs systématiques près.

P (Torr)	[CF ₃ OOCF ₃] *	[NO].*	K _c (s ⁻¹)	k _{w,i} ⁰ , k _{w,r} ⁰ (s ⁻¹)	(k _w ± 2σ) (s ⁻¹)	k × 10 ¹¹ (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	Nombre de points
Système I							
1	3.16	9,8- 20,2	337- 633	-3	30 ± 43♦	3.36±0.50	3
1	2.24	7,9- 13,0	176- 705	-3	-5 ± 15♦	5.46±0.27	7
2	1	4,3- 13,0	223- 643	-3	37 ± 36●	4.89±0.63	5
Système II							
2	2.56	1,7-6,7	53-270	9	-19 ± 15●	3.87±0.65	6
2	2.46	2,8-8,2	96-265	5	5 ± 10●	3.19±0.29	6

*10¹²(molécule cm⁻³) ; ♦ : Téflon ; ● : Pyrex non traité

Tableau V-1 : Résumé des conditions et mesures expérimentales de k_{NO} à température ambiante

Source de CF ₃ O	Pression (Torr)	Technique	k×10 ¹¹ (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	Référence
CF ₃ OOCF ₃ , CF ₃ OF	/	LP/LIF	(2,5 ± 0,4)	Zellner , 1992
CF ₃ I/O ₂ (730°C)	0,8-2 (He)	FF/CIMS	(2 ± 1)	Bevilacqua , 1993
CF ₃ H/O ₂	/	LP/LIF	(4,8 ± 1)	Zellner , 1993
CF ₃ H/O ₂	1000 (SF6)	PR/UV absorption	(5,2 ± 2,7)	Sehested , 1993
CF ₃ OOCF ₃ (193 nm)	20-108 (He)	LP/LIF	(5,62 ± 0,48)	Turnipseed , 1994
(CF ₃ CO) ₂ O/O ₂ (245 nm)	2-30 (He)	LP/MS simulation	(4,7 ± 0,3)	Bhatnagar , 1994
CF ₃ OOCF ₃ (542°C)	1,3-1,7 (He)	FF/CIMS	(5,09 ± 0,98)	Jensen , 1994
CF ₃ OOCF ₃ (193 nm)	50 (He)	LP/LIF	(6,2 ± 1,3)	Dibble , 1995
CF ₃ OOCF ₃ (542°C)	1-3 (He)	FF/LIF	(4,69 ± 0,82)	Ce travail

Tableau V-2 : Comparaison pour différentes mesures de k_{NO} à température ambiante

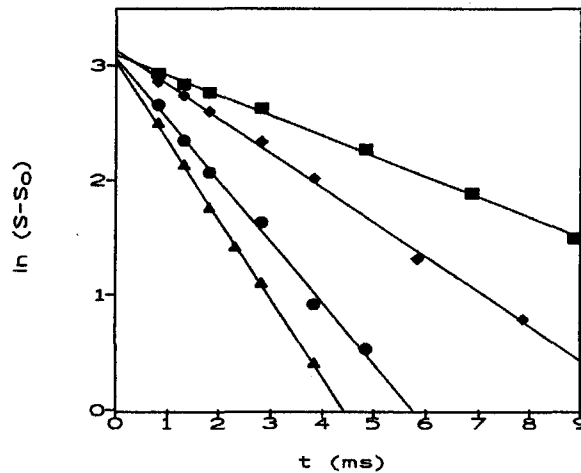
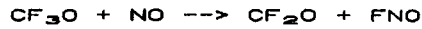


Figure V-1: Courbes de disparition de CF_3O en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de NO

Conditions expérimentales : $T=298\text{K}$; $P=1\text{ Torr}$; $V_c=1189\text{ cm.s}^{-1}$; $k_{w,r}^0 = 5\text{ s}^{-1}$

Pour chacune de ces courbes, les valeurs des concentrations de NO sont données en 10^{13} molécule. cm^{-3} et les valeurs des constantes de pseudo-premier ordre K_c correspondantes (entre parenthèses) en s^{-1}

Carrés : $0,33 (176 \pm 11)$; losanges : $0,53 (300 \pm 21)$
 cercles : $0,99 (540 \pm 55)$; triangles : $1,30 (705 \pm 26)$

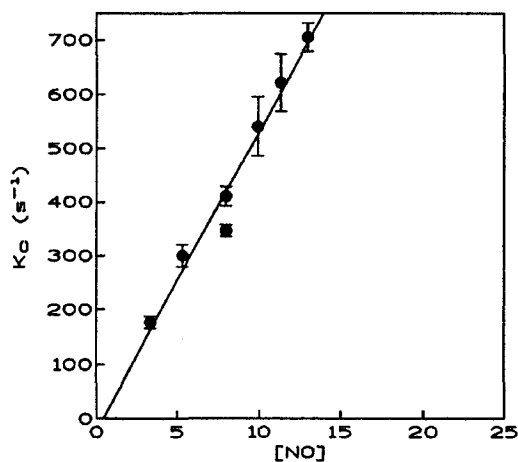


Figure V-2 : Courbes de variation de la constante de pseudo-premier ordre K_c en fonction de la concentration en NO

Conditions expérimentales : $T=298\text{K}$; $P=1\text{ Torr}$; $V_c=1189\text{ cm.s}^{-1}$; $k_{w,i}^0 = -5\text{ s}^{-1}$

Les valeurs des concentrations en NO sont données en 10^{12} molécule cm^{-3} ;

Pour cette expérience : $k = (5,46 \pm 0,27) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molécule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ et $k_w = (-5 \pm 15)\text{ s}^{-1}$

c / Mesures à température variable

Nous avons mesuré la constante de vitesse de la réaction, à des pressions d'hélium de 1 ou 2 Torr, à l'aide du système I (réacteur en Téflon), pour des températures variant de 296 à 423K. (Tableau V-3).

Les valeurs présentées pour $k_{w,i}^0$ sont une moyenne des différentes constantes de recombinaison mesurées pour chaque température. Comme lors des mesures avec les hydrocarbures, les conditions expérimentales étant les mêmes, nous n'avons observé aucune augmentation des recombinaisons à la paroi avec la température. Ces valeurs sont, de plus, en accord avec les valeurs des intercepts k_w .

Les variations de $\ln k_{NO}$ en fonction de $1/T$ sont représentées sur la figure V-3 et comparées avec la littérature. [Jensen, 1994] ; [Turnipseed, 1994] ; [Dibble, 1995]

Dans une gamme de température variant de 293 à 423K, nous proposons, pour la réaction bimoléculaire du radical CF_3O avec NO l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_{NO} = (3,9 \pm 1,3) \times 10^{-11} \exp[(64 \pm 94) / T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Le tableau V-4 résume les paramètres d'Arrhénius déterminés par d'autres techniques. Nos résultats sont en bon accord avec ces données.

Cette très faible valeur du coefficient de température ainsi que les valeurs des constantes bimoléculaires obtenues sur une large gamme de température (293-423K) (Tableau V-3) sont également compatibles avec une constante de vitesse indépendante de la température. La valeur moyenne obtenue sur cette gamme de température est $k_{NO} = (5,1 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ce qui n'est pas très différent de notre valeur moyenne proposée à température ambiante, $k_{NO} = (4,7 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

T (K)	[CF ₃ OOCF ₃] *	[NO]*	K _c (s ⁻¹)	(k _w ± 2σ) (s ⁻¹)	k _{w,i} ⁰ (s ⁻¹)	k × 10 ¹¹ **	Nombre de points
295	2.24	0.79-1.30	176-705	-5 ± 15 ♦	-3	4,7 ± 0,8	7
373	4.74	3,2-9,5	126-392	-6 ± 31 ♦	-3	4,39 ± 0,46	5
423	4.74	3,2-7,0	116-268	-12 ± 16 ♦	-5	5,12 ± 0,58	6
423	1	2,8-9,8	99-425	25 ± 20 ♦	-3	5,27 ± 0,50	6

*10¹² (molécules cm⁻³) ; ** (cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) ♦ : Téflon

Tableau V-3: Résumé des mesures expérimentales de k_{NO} pour différentes températures

Technique	$k_{NO} \times 10^{11} *$ (298±2)K	Paramètres d'Arrhénus			Référence
		$A \times 10^{11} *$	E / R (K)	Gamme de température (K)	
FF/CIMS	$5,09 \pm 0,98$	$4,1 \pm 0,6$	60 ± 100	231-393	<i>Jensen , 1994</i>
LP/LIF	$5,62 \pm 0,48$	$3,34 \pm 0,68$	160 ± 45	233-360	<i>Turnipseed , 1994</i>
LP/DL	$6,2 \pm 1,3$	$4,4 \pm 1,5$	100 ± 88	213-353	<i>Dibble , 1995</i>
FF/LIF	$4,69 \pm 0,82$	$3,95 \pm 1,29$	64 ± 94	298-423	<i>Ce travail</i>

* $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$

Tableau V-4: Comparaison avec la littérature des mesures absolues de k_{NO}

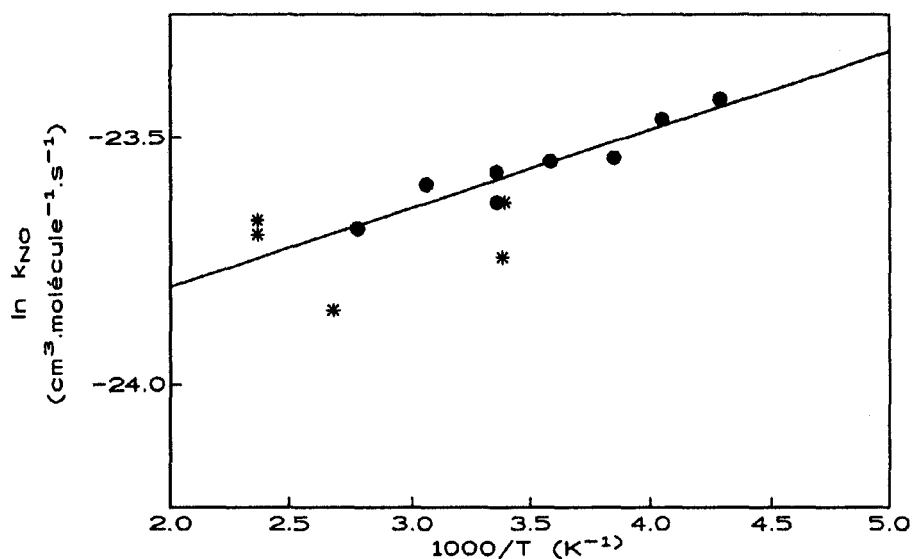


Figure V-3 : Courbe d'Arrhénus pour la réaction de CF_3O avec NO

Étoiles : ce travail

Ronds : Turnipseed , 1994

II-3 / Discussion

Nous avons mesuré pour de faibles pression d'hélium et à température ambiante la constante bimoléculaire de la réaction de CF_3O avec NO :

$$k_{\text{NO}} = (4,7 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{P}=1 \text{ ou } 2 \text{ Torr}$$

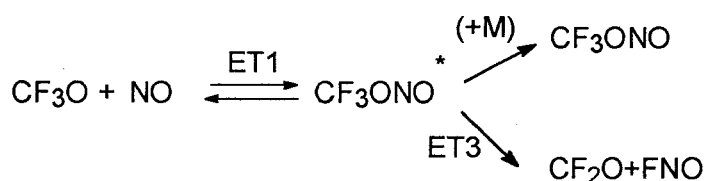
Aucun effet de la pression n'a été observé, ce qui est en accord avec les mesures réalisées avec d'autres techniques à haute pression. Sur une large gamme de température, nous n'avons pas observé une dépendance significative de la constante bimoléculaire avec la température :

$$k_{\text{NO}} = (3,9 \pm 1,3) \times 10^{-11} \exp\left[\frac{(64 \pm 94)}{T}\right] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

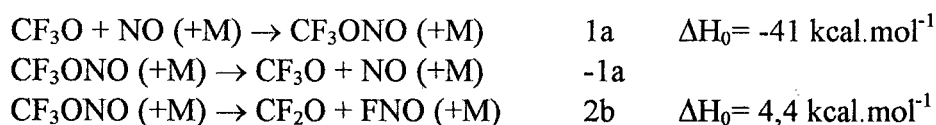
Ces résultats montrent que la réaction du radical CF_3O avec NO suit uniquement le mécanisme réactionnel d'une réaction de disproportionation.

Aucune étude sur les produits finals de la réaction ne mentionne la présence du produit d'addition CF_3ONO . Récemment, Dibble et al [Dibble, 1995], grâce à une détection par Diode Laser, ont suivi simultanément la formation de CF_2O et la disparition de NO ; en excès de CF_3O , ils confirment que la cinétique de formation de CF_2O correspond à celle de consommation de NO , ce qui confirme les résultats précédents [Chen, 1992].

Par analogie aux études portant sur CH_3O et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ avec NO ou NO_2 [Frost, 1990] ; [Biggs, 1993] ; [Mc Caulley, 1990] ou sur $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$, on doit penser au mécanisme réactionnel suivant :



Des calculs de type ab initio concernant cette réaction ont été accomplis récemment par Zellner et coll. [Bednarek, communication privée] ; ils ont calculé les surfaces d'énergie potentielle et compare les constantes de vitesse microcanoniques des voies -1a et 2b :



Ils en déduisent que la réaction 2b présente une barrière de potentiel modeste ($E_0(2b)=22,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Figure V-3) ; d'après leurs calculs des constantes microcanoniques $k_{2b}(E)$ et $k_{-1a}(E)$, on remarque que pour les valeurs de l'énergie juste au dessus du seuil $E_0(-1a)$, la valeur de k_{2b} est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de k_{-1a} , ce qui indique que la voie majoritaire de réaction de CF_3ONO^* sera la décomposition en $\text{CF}_2\text{O} + \text{FNO}$; comme d'autre part, l'adduit ne se forme pas dans les conditions expérimentales usuelles (jusqu'à la pression atmosphérique), on en conclue que la stabilisation collisionnelle de CF_3ONO^* n'entre pas en compétition avec la décomposition. On peut donc schématiser le chemin réactionnel par les réactions suivantes (les flèches en gras représentent les voies majoritaires). Pour comparaison, la figure V-4 représente le diagramme énergétique pour la réaction de $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$.

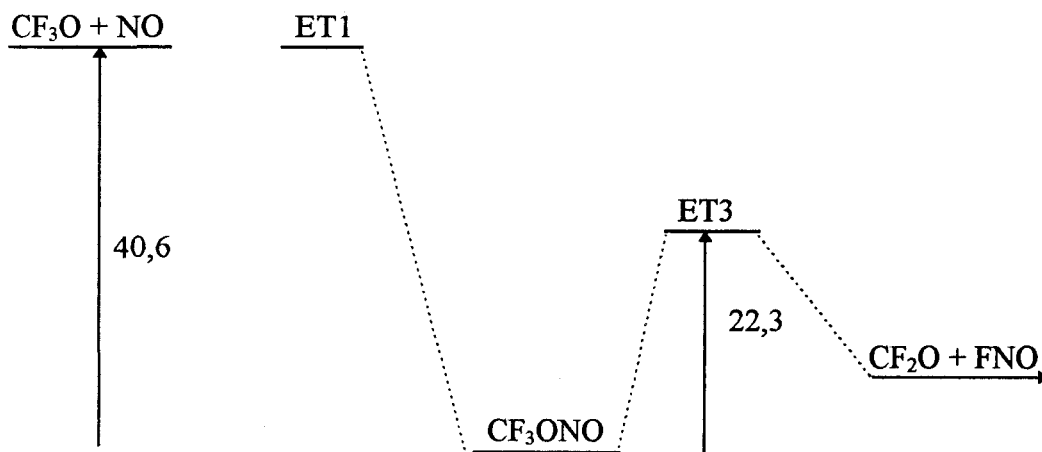
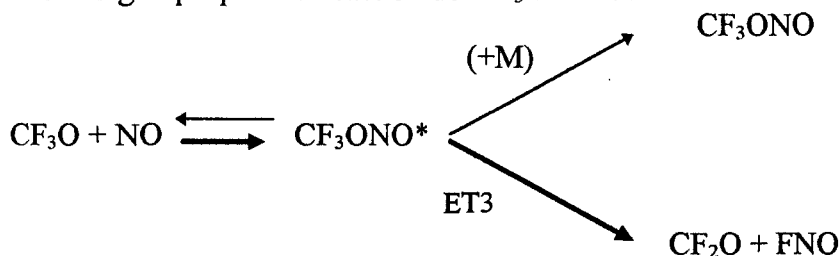


Figure V-3 : Barrières énergétiques et enthalpies de réaction (en kcal mol^{-1}) pour la réaction de CF_3O avec NO [Zellner et coll, communication privée]

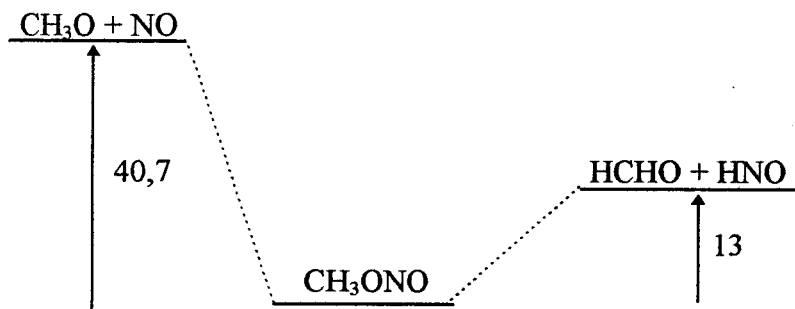


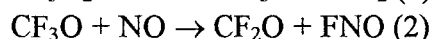
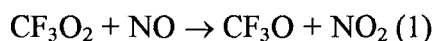
Figure V-4 : Enthalpies de réaction (en kcal mol^{-1}) pour la réaction de CH_3O avec NO

III / Etude de la réaction du radical CF_3O_2 avec NO

III-1 /Principe de la mesure

Pour mesurer la constante de vitesse de la réaction du radical CF_3O_2 avec NO , nous avons utilisé la séquence réactionnelle basée sur le système chimique ($\text{F}/\text{CF}_3\text{H}/\text{O}_2$) présenté en détail dans le chapitre III. Cette méthode permet la génération à la fois du radical CF_3O et du radical CF_3O_2 . Les simulations numériques présentées au chapitre III ont montré que la formation du radical CF_3O par la réaction lente : $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{CF}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{CF}_3\text{O} + \text{O}_2$ (3) entraîne dans nos conditions expérimentales, un rapport $[\text{CF}_3\text{O}_2]/[\text{CF}_3\text{O}]$ élevé.

D'après la littérature, la vitesse de la réaction $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$ étant beaucoup plus grande que celle de la réaction (3), on considère, en première approximation, que le système se réduit au système suivant :



Les variations en fonction du temps de réaction des radicaux CF_3O et CF_3O_2 suivent alors les expressions suivantes :

$$\frac{d[\text{CF}_3\text{O}]}{dt} = k_1[\text{CF}_3\text{O}_2][\text{NO}] - k_2[\text{CF}_3\text{O}][\text{NO}] \quad (\text{V-3})$$

$$\frac{d[\text{CF}_3\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{CF}_3\text{O}_2][\text{NO}] \quad (\text{V-4})$$

Si l'on considère une valeur largement supérieure de k_2 par rapport à k_1 , et une concentration initiale du radical CF_3O , $[\text{CF}_3\text{O}]_0$, négligeable, le principe de l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à CF_3O . On obtient alors :

$$[\text{CF}_3\text{O}_2] = \frac{k_2}{k_1}[\text{CF}_3\text{O}]. \quad (\text{V-5})$$

Dans ce cas les variations de la concentration du radical CF_3O_2 en fonction du temps de réaction suit l'expression suivante :

$$[\text{CF}_3\text{O}_2] = [\text{CF}_3\text{O}_2]_0 \exp(-K_1(t-t_0)) \quad (\text{V-6})$$

avec $K_1 = k_1[\text{NO}]$ et t_0 le temps de réaction auquel NO est ajouté au système chimique $\text{CF}_3\text{O}_2/\text{CF}_3\text{O}/\text{CF}_3\text{H}/\text{O}_2$.

P (Torr)	[CF ₄] $\times 10^{12}$ *	[NO] ₀ $\times 10^{13}$ *	K _c (s ⁻¹)	k _{w,i} ⁰ (s ⁻¹)	(k _w $\pm 2\sigma$) (s ⁻¹)	(k ₁ $\pm 2\sigma$) $\times 10^{11}$ **	Nombre de points
1	4,89	0,37-2,29	59-366	-11	-22 ± 7	1,62 $\pm 0,04$	7
1	4,83	0,40-1,71	64-271	-11	-14 ± 5	1,65 $\pm 0,04$	7
2	19,1	0,78-2,13	145-455	0	-39 ± 38	2,24 $\pm 0,25$	4
2	18,0	0,54-2,36	74-443	-3	-23 ± 13	1,90 $\pm 0,09$	6
2	18,0	0,51-2,64	129-489	-4	-21 ± 11	1,88 $\pm 0,08$	6
1	9,57	0,94-2,72	123-474	-9	-27 ± 12	1,80 $\pm 0,07$	6
3	31,8	1,02-2,68	229-477	-9	20 ± 27	1,86 $\pm 0,15$	6
0,9	4-2	1,05-5,63	151-810	-32	-19 ± 12	1,44 $\pm 0,70$	11
0,9	4-2	1,28-5,69	193-840	25	3 \pm	1,51 $\pm 0,10$	10

* molécule.cm⁻³ ; ** cm³ molécule⁻¹ s⁻¹

Tableau V-5 : Résumé des mesures expérimentales pour la constante k₁ à température ambiante

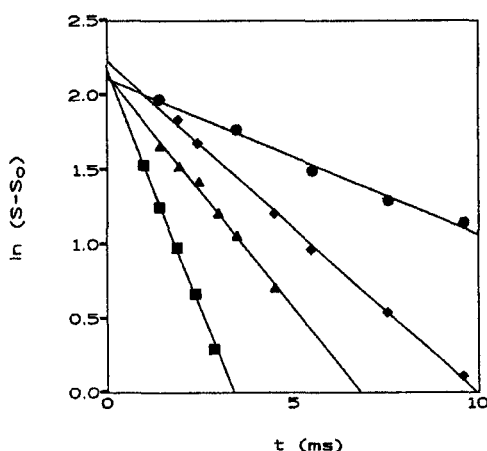


Figure V-5 : Courbe de consommation de CF₃O en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations en NO (mesure de k₁)

Conditions expérimentales : T=298K ; P=1 Torr ; V_c=5353cm s⁻¹

Dans cette expérience : k_{w,i}⁰ = -3s⁻¹

Pour chacune de ces courbes la valeur de la concentration en NO est donnée en 10¹³ molécule cm⁻³ et la valeur de la constante de pseudo-premier ordre K_c correspondante (entre parenthèse) en s⁻¹

Cercles : 0,61 (106 \pm 18) ; Losanges : 1,28 (229 \pm 14) ;

Triangles : 2,16 (376 \pm 32) ; Carrés : 4,84 (734 \pm 75)

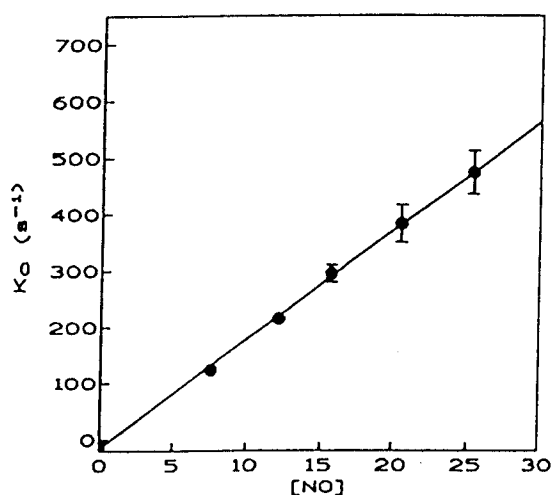


Figure V-6 : Courbe de variation de la constante de pseudo-premier ordre K_c en fonction de la concentration en NO

Conditions expérimentales : $T=298K$; $P=1$ Torr ; $V_c=5253$ cm s⁻¹ ; $k_{w,i}^0 = (-19 \pm 12) s^{-1}$;

Les concentrations de NO sont données en 10^{12} molécules cm⁻³

$k_w = -(32 \pm 15) s^{-1}$; $k = (1,44 \pm 0,70) \times 10^{-11}$ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹

III-4 / Conclusion et discussion

L'ensemble de nos mesures, à température ambiante nous permet de donner une valeur moyenne de la constante bimoléculaire de la réaction du radical CF₃O₂ avec le monoxyde d'azote :

$$k_1 = (1,8 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Le tableau V-5 montre que les conditions de pseudo-premier ordre n'ont pas été toujours rigoureusement respectées. En effet nous avons utilisé des concentrations de CF₄ variant de 4 à 30×10^{12} molécule cm⁻³ ; dans le chapitre III (paragraphe II-2) nous avons présenté la technique utilisée, par dosage chimique, pour la mesure de la concentration absolue en atomes de fluor. Cette technique nous a permis d'estimer à environ 15% le rendement de notre décharge. Dans les conditions expérimentales utilisées, nous pouvons donc évaluer les concentrations initiales en atomes de fluor de l'ordre de 0,6 à $4,5 \times 10^{12}$ molécule cm⁻³. L'étude de notre système chimique, également présenté au chapitre III (paragraphe II-3), montre que, dans ces conditions les concentrations initiales de CF₃O₂ sont du même ordre de grandeur, pour des concentrations de NO variant de 0,3 à $5,7 \times 10^{12}$ molécule cm⁻³. Cependant, cette constante de vitesse a été mesurée un grand nombre de fois, dans des conditions expérimentales variables (dont certaines respectant parfaitement bien les conditions de pseudo-premier ordre ($[CF_3O]_0 \ll [NO]$)) et les résultats obtenus sont parfaitement reproductibles. De plus, expérimentalement, les courbes de pseudo-premier ordre sont parfaitement linéaires.

La mesure de k_1 a été réalisée à partir de deux hypothèses, présentées au début de ce chapitre : $k_2 \gg k_1$ et $[\text{CF}_3\text{O}]_0 \approx 0$. La validité de ces deux hypothèses est explicitée dans la discussion qui suit.

a / Expression analytique rigoureuse de $[\text{CF}_3\text{O}]$

En l'absence de toute approximation, mais toujours dans l'hypothèse de NO en large excès, l'expression exacte de la concentration du radical CF_3O s'exprime par :

$$[\text{CF}_3\text{O}] = \frac{[\text{CF}_3\text{O}_2]_0 K_1}{K_2 - K_1} \left[\exp - K_1(t - t_0) - \exp - K_2(t - t_0) \right] + [\text{CF}_3\text{O}]_0 \exp - K_2(t - t_0) \quad (\text{V-8})$$

$$\text{avec } K_1 = k_1 [\text{NO}] ; K_2 = k_2 [\text{NO}] ;$$

La variation de la concentration du radical CF_3O correspond alors à la somme de deux exponentielles. Dans cette expression le premier terme correspond à la formation, par la réaction (1) de CF_3O à partir de CF_3O_2 et à sa consommation par la réaction (2). Le deuxième terme correspond à la consommation par la réaction (2) de CF_3O initialement présent au temps t_0 .

Après réarrangement, cette équation (V-8) devient :

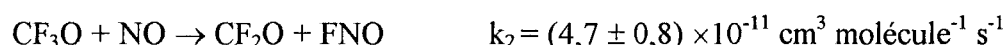
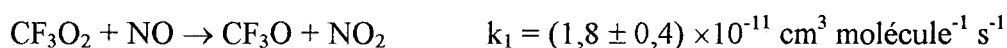
$$\frac{[\text{CF}_3\text{O}]}{[\text{CF}_3\text{O}_2]_0} = \left[\frac{[\text{CF}_3\text{O}]_0}{[\text{CF}_3\text{O}_2]_0} - \frac{K_1}{K_2 - K_1} \right] \exp - K_2(t - t_0) + \frac{K_1}{K_2 - K_1} \exp - K_1(t - t_0) \quad (\text{V-9})$$

Comme $K_2 \approx 3K_1$, la variation de la concentration du radical CF_3O est la somme de deux composantes, l'une rapide en $1/K_2$ et l'autre plus lente en $1/K_1$. Après une période transitoire rapide (\approx quelques millisecondes) l'expression V-9 se réduit donc à l'expression V-7 issue de l'approximation de l'Etat quasi Stationnaire

Seul le premier terme est dépendant du rapport $\frac{[\text{CF}_3\text{O}]_0}{[\text{CF}_3\text{O}_2]_0}$ et pourrait influencer l'évolution du système.

b / Etude du système par simulation

Nous avons confirmé notre système chimique par une simulation numérique utilisant le système réactionnel déjà validé pour la formation du radical CF_3O (Chapitre III , paragraphe II-3)). A ce système, nous avons ajouté les réactions (1) et (2).



La figure V-7 présente un exemple d'une simulation numérique dans nos conditions expérimentales : $[\text{F}]_0 = 2 \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$; $[\text{CF}_3\text{H}] = [\text{O}_2] = 4 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$. Dans ce cas, après 8ms et en l'absence de NO, $[\text{CF}_3\text{O}]_0 = 2,2 \times 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$ et $[\text{CF}_3\text{O}_2]_0 = 1,7 \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$. 2 ms après l'introduction de NO, la simulation numérique donne des courbes de pseudo-premier ordre parfaitement linéaires et parallèles pour CF_3O_2 et CF_3O .

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, après 2ms la totalité de la concentration initiale de CF_3O a réagit avec NO ; l'expression (V-9) se réduit alors à sa deuxième composante, le système est simplement régi par la réaction la plus lente : $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$. Expérimentalement, nous n'avons jamais observé la formation de CF_3O ; la technique du Tube à Ecoulement rapide ne permet pas des mesures pour des temps inférieurs à 2 ms.

Cependant cette simulation montre également que durant les deux premières millisecondes, la concentration de NO diminue d'un facteur $2[\text{F}]_0$, (avec une marge d'erreur de 5%), puis reste constante ; (les concentrations de NO utilisées pour ces mesures ne respectent pas rigoureusement les conditions de pseudo-premier-ordre par rapport aux concentrations initiales de CF_3O et CF_3O_2 , respectivement de l'ordre de 10^{12} et $10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$). Nous aurions donc dû corriger, pour le calcul de la constante de vitesse bimoléculaire k_1 , toutes les valeurs de $[\text{NO}]_0$ d'un facteur constant $2[\text{F}]_0$. Selon notre protocole expérimental, la constante bimoléculaire k est déduite de la pente de la droite $K_c = f(\text{NO})$. Les corrections que l'on devrait apporter à chaque concentration de NO étant constantes, cette pente ne change pas.

Ainsi, nous avons mesuré la réaction du radical CF_3O_2 avec NO en suivant la consommation du radical formé CF_3O par le même réactif. Seuls Turnipseed et al [Turnipseed , 1994] ont utilisé cette méthode pour la mesure de k_1 . La valeur de la constante de vitesse que nous obtenons est en accord raisonnable avec l'ensemble des données de la littérature, qui ont presque toujours suivi l'espèce CF_3O_2 (Tableau V-6).

Technique	Espèce suivie	$k \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence
PL/SM	CF_3O_2	$1,45 \pm 0,2$	<i>Dognon , 1985</i>
FF/SM	CF_3O_2	1,78	<i>Plumb , 1992</i>
FF/SM	CF_3O_2 et NO_2	$1,53 \pm 0,3$	<i>Peeters , 1992</i>
FF/CIMS	CF_3O_2	$1,53 \pm 0,20$	<i>Bevilacqua , 1993</i>
PR/UV absorption	NO_2	$1,68 \pm 0,26$	<i>Sehested , 1993</i>
PL/LIF	CF_3O	$1,57 \pm 0,38$	<i>Turnipseed , 1994</i>
FP/MS	CF_3O_2 et NO	$1,57 \pm 0,31$	<i>Bhatnagar , 1994</i>
FF/LIF	CF_3O	$1,76 \pm 0,35$	<i>Ce travail</i>

Tableau V-6: Comparaison avec la littérature des mesures de la réaction de CF_3O_2 avec NO

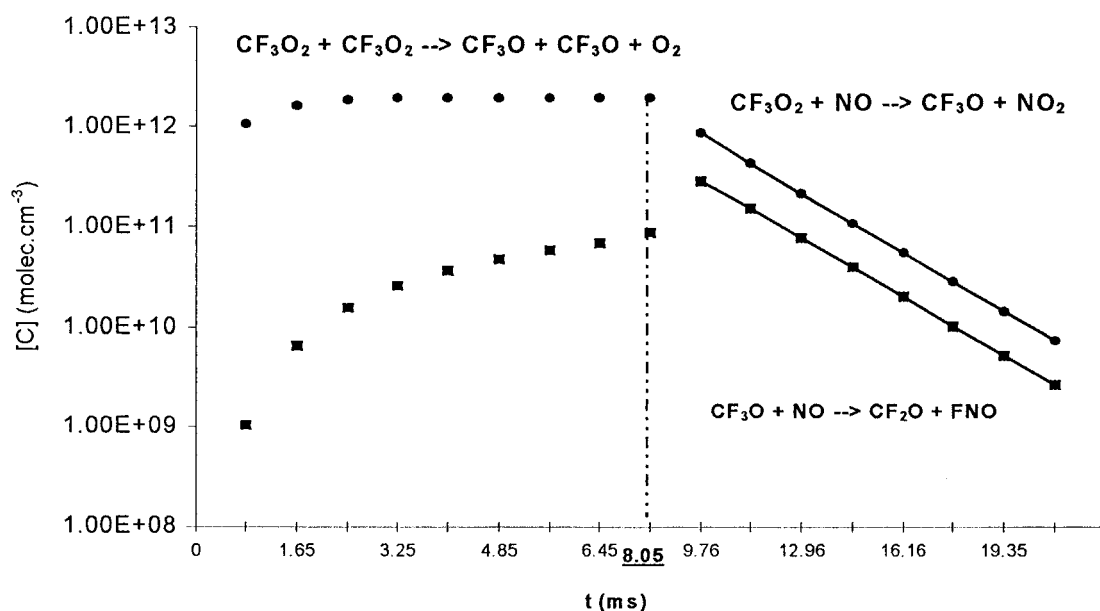


Figure V-7 : Résultats de la simulation numérique : profils de CF_3O_2 (Ronds) et CF_3O (Carrés).

Au temps $t=t_0$, une concentration de NO , $[\text{NO}] = 3 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$, est introduite.
Conditions initiales : $[\text{F}]_0 = 2 \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$; $[\text{CF}_3\text{H}] = [\text{O}_2] = 4 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$

Bibliographie du chapitre V

Bathnagar 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, **231**, 454.

Bevilacqua T.J., Hanson, D.R., Howard, C.J.

Chemical ionization mass spectrometric studies of the gas-phase reactions $CF_3O_2 + NO$, $CF_3O + RH$

J. Phys. Chem., 1993, **97**, 3750-3757.

Biggs P., Canasa-Mas C.E., Fracheboud J.M., Parr A.D., Shallcross D.E., Wayne R.P., Caralp F.

Investigation into the pressure dependence between 1 and 10 Torr of the reactions of NO_2 with CH_3 and CH_3O

J. Chem. Soc. Farad. Transl., 1993, **89**, 4163.

Chen J., Zhu T., Young V., Niki H.

FTIR spectroscopic study of the reaction of CF_3O with NO : Evidence for $CF_3O + NO \rightarrow CF_2O + FNO$

J. Phys. Chem, 1992, **96**, 6115.

Dibble T.S., Maricq M.M., Szente J.J., Francisco J.S.

Kinetics of the reaction of CF_3O with NO

J. Phys. Chem, 1995, **99**, 17394.

Dognon A.M., Caralp F., Lesclaux R.

Réactions des radicaux chlorofluorométhyl peroxy avec NO : étude cinétique dans le domaine de température compris entre 230 et 430K

J. Chim. Phys., 1985, **82**, 349.

Frost M.J., Smith I. W. M.

Rate constants for the reactions of CH_3O and C_2H_5O with NO over a range of temperature and total pressure

J. Chem. Soc. Farad. Transl., 1990, **86**, 1757.

Frost M.J., Smith I. W. M.

Rate constants for the reactions of CH_3O and C_2H_5O with NO_2 over a range of temperature and total pressure

J. Chem. Soc. Farad. Transl., 1990, **86**, 1751.

Jensen N.R., Hanson D.R., Howard C.J.

Temperature dependence of the gas phase reactions of CF_3O with CH_4 and NO

J. Phys Chem., 1994, **98**, 8574.

Matti-Maricq, M., Szente, J.J.

Flash photolysis-time-resolved UV spectroscopy of the CF_3CFHO_2 self-reaction

J. Phys. Chem., 1992, **96**, 4925.

Mc Caulley J.A., Moyle A.M., Golde M.F., Anderson S.M., Kaufman F.

Kinetics of the reaction of CH_3O and CD_3O with NO

J. Chem. Soc., 1990, **86**, 4001.

Nielsen O.J., Ellerman T., Sehested E., Bartkiewick E., Wallington T.J., Hurley M.D.

UV absorption spectra, kinetics and mechanisms of the self reaction of CF_3O_2 radicals in the gas phase at 295K

Int. J. Chem. Kinet., 1992, **24**, 1009.

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, **96**, 431.

Plumb I.C., Ryan K.R.

Chem. Phys. Lett., 1982, **92**, 236.

Sehested, J. et Nielsen, O.J.

Absolute rate constants for the reaction of CF_3O_2 and CF_3O radicals with NO at 295 K

Chem. Phys. Lett., 1993, **206**, 369.

Turnipseed A.A., Barone S.B., Ravishankara A.R.

Kinetics of the reaction of CF_3O_x radicals with NO , O_3 et O_2

J. Phys. Chem, 1994, **98**, 4594.

Zellner R., Saathoff H.

Paper presented at the 12th int. symp. gas kinetics, 1992, Reading Royaume Uni.

Zellner R.

NASA/NOAA/AFEAS workshop on atmospheric degradation of HCFC's and HFC's

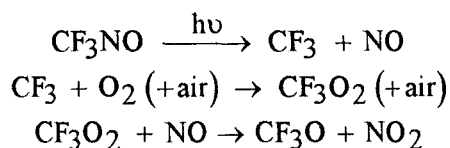
Boulder, CO., 17-19 November 1993.

CHAPITRE VI

Etude cinétique de la réaction du radical CF₃O avec NO₂

I / Présentation de l'étude

Niki et coll [Chen , 1993], ont étudié la réaction CF₃O + NO₂ à partir de la photolyse du mélange CF₃NO/air/NO/NO₂ par IRTF (InfraRouge à Transformée de Fourier) sous une pression totale de 700 Torr d'air synthétique : ces auteurs observent la formation d'une part de l'adduit CF₃ONO₂ et d'autre part du produit FNO₂ issu de la réaction de disproportionation ; sur le plan quantitatif, dans leurs expériences, la formation de l'espèce intermédiaire CF₃O s'explique par la séquence suivante :



Ils estiment que la voie de disproportionation (formation de CF₂O + FNO₂) représente au maximum 10 % de la réaction globale sur la base du rapport [FNO₂] formé/[CF₃NO] consommé. Leur conclusion repose sur l'hypothèse d'une transformation stoechiométrique CF₃ → CF₃O₂ → CF₃O ; nous pensons que cette hypothèse n'est probablement pas vérifiée dans leurs conditions expérimentales puisque, dans des conditions voisines, plusieurs auteurs [Meller , 1995] ; [Nielsen , 1992] mettent en évidence une contribution importante de réactions biradicalaires telles que CF₃O + CF₃O₂ → CF₃OOOCF₃ en détectant le produit de réaction CF₃OOOCF₃.

Zellner et coll [Fockenbergl , 1994], ont utilisé en parallèle la technique d'IRTF (comme ci-dessus Niki et coll) et la technique de Photolyse Laser/Fluorescence Induite par Laser. Pour cette dernière technique, ils utilisent CF₃OCl comme source de CF₃O ; la pression du gaz diluant : l'azote et la température ont été variées respectivement dans les gammes 5/80 Torr et 239/312 K. Ils observent un effet de fall-off caractéristique d'une réaction d'addition loin de la limite haute pression (k_∞). En outre, ils notent l'existence d'un fort coefficient négatif de température, caractéristique également commune à la plupart des réactions d'addition [De More , 1992].

De plus, leurs études par IRTF montrent la formation de CF₂O (avec un rendement de 100 %) et des nitrates CF₃O₂NO₂ (réaction d'addition CF₃O₂ + NO₂) et CF₃ONO₂ (addition CF₃O + NO₂) ; en outre, ils concluent à l'existence de réactions de recombinaison radicalaires telles que 2 CF₃O₂ → 2 CF₃O + O₂.

Ces deux études montrent donc, pour l'une, l'existence de 2 voies réactionnelles, l'addition (CF_3ONO_2) et la disproportionation ($\text{CF}_2\text{O} + \text{FNO}_2$) et pour l'autre, l'existence d'une seule voie. Dans les deux cas les produits de réaction ont été détectés.

La technique du tube à écoulement rapide étant particulièrement appropriée aux études à basse pression, nous avons mesuré les variations de la constante de vitesse bimoléculaire, $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$, pour des pressions d'hélium variant de 0,5 à 9,5 Torr. Le mécanisme de la réaction a été déterminé en confrontant nos résultats expérimentaux, complétés par ceux de Zellner et coll., à une étude théorique à partir d'un calcul RRKM menée par F. Caralp et M.T. Rayez de l'Université de Bordeaux I.

Cette réaction constitue un nouvel exemple de réaction à deux chemins réactionnels, problème qui fait actuellement l'objet de nombreuses études expérimentales ou théoriques en raison de ses implications dans le domaine de la combustion et de la chimie atmosphérique (par exemple : Biggs et al). La cinétique de la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$ est d'intérêt atmosphérique puisque le sort de CF_3ONO_2 n'est pas bien établi ; il pourrait servir, dans les zones froides, de réservoir temporaire de CF_3O et NO_x .

II / Dispositif et protocole expérimentaux :

II-1 / Description du dispositif expérimental

La constante de vitesse de réaction du radical CF_3O avec NO_2 a été étudiée à température ambiante pour des pressions variant de 0,5 à 9,5 Torr. Le radical CF_3O a été généré par la pyrolyse de son dimère CF_3OOCF_3 .

Pour ces mesures nous avons utilisé les deux configurations du dispositif expérimental, présentées dans la Chapitre I : Système I et Système II. L'intérêt de ces deux configurations a été détaillé précédemment pour la réaction de CF_3O avec NO . Elles permettent une étude particulière des réactions de recombinaison à la fois aux parois du réacteur et de l'injecteur ainsi que de l'influence des réactions secondaires biradicalaires.

II-2 / Traitement des données expérimentales

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la variation de la concentration du radical CF_3O en fonction du temps s'exprime par :

$$\ln[\text{CF}_3\text{O}] = -\left(k_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] - k_{w,i}^0\right) \frac{z}{V_c} + \text{cste système I} \quad (\text{VI-1})$$

$$\ln[\text{CF}_3\text{O}] = -\left(k_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + k_{w,r}^0\right) \frac{z}{V_c} + \text{cste système II} \quad (\text{VI-2})$$

avec $k_{w,i}^0$: constante de recombinaison du radical CF_3O sur les parois de l'injecteur
et $k_{w,r}^0$ constante de recombinaison du radical CF_3O sur les parois du réacteur

$K_c = k_{NO_2}[NO_2]$ correspond à la constante de pseudo-premier-ordre corrigée du terme de diffusion :

$$K_c = K_{app} \left(1 + K_{app} D / v^2 \right) \quad (VI-3)$$

Aux pressions inférieures à environ 5 Torr, on utilise pour valeur du coefficient de diffusion D (celui de CF_3O dans l'Hélium), la valeur calculée à partir des intégrales de collision et on adopte une classique dépendance en pression et température, conformément à l'expression suivante :

$$D = \frac{D_0}{P} \times \left(\frac{T}{298} \right)^{3/2}$$

avec D_0 = coefficient de diffusion à la pression de 1 Torr et à $T = 298$ K.

Pour les pressions supérieures, on tient compte de la diffusion radiale de CF_3O en remplaçant le terme de diffusion D par une diffusion "efficace" : c'est la relation de Taylor-Aris [Lambert, 1985] :

$$D_{eff} = D + \frac{v^2 R^2}{48 D}$$

(v et R représentent respectivement la vitesse moyenne d'écoulement et le rayon du TER). On voit que l'importance du terme en $\frac{v^2 R^2}{48 D}$ augmente avec la pression puisque la diffusion varie en $\frac{1}{P}$. L'introduction de D_{eff} revient à modifier le calcul de l'expression de la constante de vitesse corrigée (VI-3) comme suit :

$$K_c = K_{app} \left(1 + \frac{K_{app} D}{v^2} + \frac{K_{app} R^2}{48 D} \right) \quad (VI-4)$$

III / Résultats expérimentaux

Même dans les conditions de hautes pression (>5 torr) nous avons toujours observé un signal de fluorescence de CF_3O parfaitement stable et reproductible lorsque après une série de mesures, l'injecteur est replacé dans sa position initiale. De plus, nous n'avons pas constaté une augmentation des constantes de vitesse de recombinaison aux parois de l'injecteur ou du réacteur. Comme pour les réactions avec les alcanes ou NO , nous avons déterminé une contribution négligeable de la réaction biradicalaire $\text{CF}_3\text{O} + \text{CF}_3\text{O} (+\text{M}) \rightarrow \text{CF}_3\text{OOCF}_3 (+\text{M})$

L'ensemble des valeurs de la constante de vitesse $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{He}$, à température ambiante, et en fonction de la pression d'hélium est rassemblé dans les tableaux VI-1 et VI-2, qui correspondent respectivement aux mesures réalisées avec les systèmes I et II. Au total, nous avons effectué 25 mesures de la constante de vitesse avec des pressions s'étalant de 0,54 à 9,82 Torr.

On constate que la série de mesures présentées dans le tableau VI-1 couvrent une gamme insuffisante de pressions, notamment, dans les plages haute ou basse de cette gamme ; la dispersion des points y est assez importante ; l'origine de ces anomalies n'est pas claire mais a posteriori, on pense qu'elle peut être associée au fait que les mesures de concentration de NO_2 ont dans ce cas été effectuées à partir d'un contrôleur de débit massique de NO_2 présentant un off set variable. Au contraire, les mesures présentées dans le tableau VI-2 couvrent une plus large gamme de pression ; les débits de NO_2 ont été mesurés par la méthode absolue $\Delta P / \Delta t$, moins sujette aux erreurs systématiques. Nous avons donc préféré l'emploi de ce jeu de valeurs car il est plus complet et autocohérent. Toutefois, comme nous le verrons dans la discussion ultérieure, l'emploi uniquement de ces valeurs ou de l'ensemble ne modifie pas les conclusions essentielles.

La figure VI-1 représente les variations logarithmiques de la concentration en CF_3O en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de NO_2 à $P=2$ Torr. Nous obtenons des droites parfaites, ce qui indique que les conditions de pseudo-premier ordre sont respectées.

Les variations des constantes bimoléculaires k_{NO_2} en fonction de la pression d'hélium sont reportées sur la figure VI-2 correspondant aux valeurs du tableau VI-2.

T (K)	P (Torr)	[He].10 ⁻¹⁶ (molécule.cm ⁻³)	k.10 ¹² (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
297	0,60	1,96	4,78±0,32
297	0,70	2,28	4,78±0,24
295	1,00	3,30	5,01±0,16
295	1,00	3,30	4,24±0,16
297	1,06	3,46	5,83±0,33
297	1,53	5,09	6,80±0,40
298	1,78	5,84	7,37±0,49
295	2,00	6,50	5,53±0,21
295	2,00	6,50	5,59±0,36
298	2,02	6,70	8,34±0,97
298	2,51	8,27	7,94±0,16
297	3,02	9,82	7,78±0,97
294	4,06	13,2	7,50±1,5

Tableau VI-1 : Ensemble des mesures expérimentales pour la réaction CF₃O + NO₂, mesurées avec le système I, pour différentes pressions

T (K)	P (Torr)	[He].10 ⁻¹⁶ (molécule.cm ⁻³)	k.10 ¹² (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
299	0,35	1,13	3,70±0,15
305	0,54	1,71	3,71±0,20
300	1,06	3,41	4,62±0,23
304	1,56	4,94	5,13±0,37
305	2,04	6,46	5,29±0,25
299	2,06	6,66	7, 0±0,2
305	2,53	7,99	6,36±0,45
301	3,04	9,76	6,89±0,31
300	5,03	16,2	7,73±0,49
296	7,03	22,9	8,30±0,20
301	9,52	30,5	8,73±0,20
299	9,67	31,2	8,5±0,2

Tableau VI-2 : Ensemble des mesures expérimentales pour la réaction CF₃O + NO₂, mesurées avec le système II, pour différentes pressions

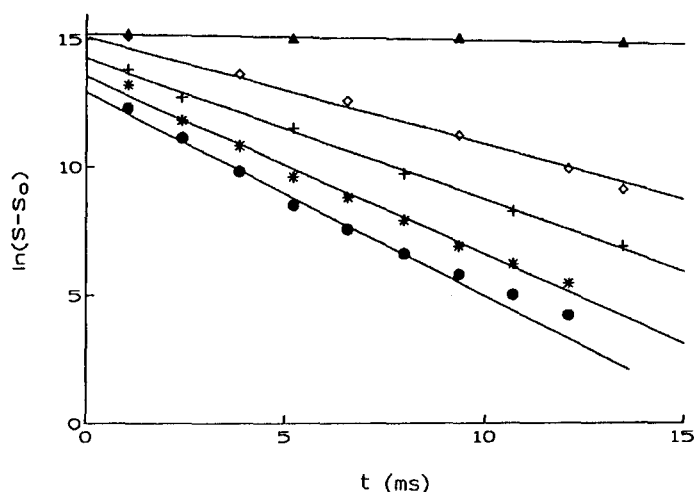


Figure VI-1 : Courbes de consommation de CF_3O en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de NO_2

Conditions expérimentales : $T=297\text{ K}$; $P=0,79\text{ Torr}$; $V_c=3645\text{ cm}^3$

Dans cette expérience, $k_{w,i}^0 = -5\text{ s}^{-1}$

Pour chacune de ces courbes, la valeur de la concentration en NO_2 est donnée en 10^{13} molécule. cm^{-3} et la valeur de la constante de pseudo-premier-ordre K_c correspondante (entre parenthèses) en s^{-1}

Triangles : $0 (-5\pm 4)$; Losanges : $0,68 (39\pm 5)$; Croix : $1,01 (55\pm 6)$;

Etoiles : $1,35 (79\pm 4)$; Cercles : $1,68 (96\pm 6)$;

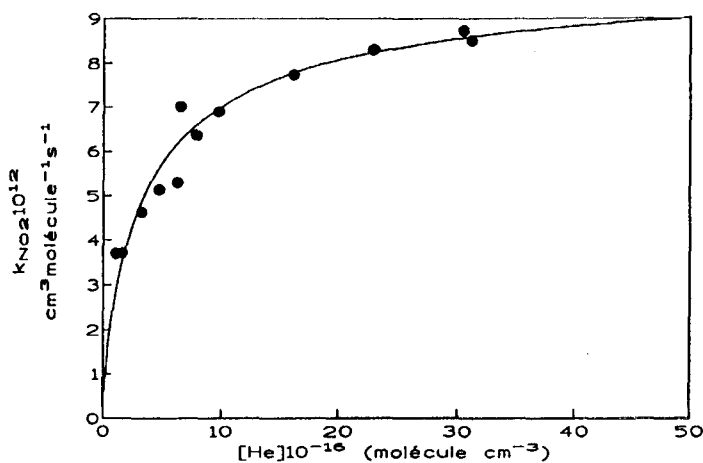
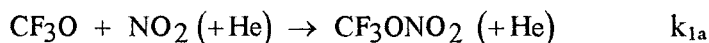


Figure VI-2 : Courbe de variations de la constante bimoléculaire k_{NO_2} en fonction de la concentration d'Hélium (Système II) : ajustement avec la formule classique ("standard") de Troe

IV / Interprétation et discussion

IV-1 / Présentation de la démarche interprétative

Nos résultats expérimentaux mettent en évidence une variation claire de k_{NO_2} avec la pression, ce qui témoigne l'importance de la voie d'addition :



dans notre gamme de pression.

En accord avec les conclusions de Zellner et coll qui ne prennent en compte que l'addition, nous avons d'abord cherché à rendre compte de nos données expérimentales (sous basse pression d'hélium) et de celles de Zellner et coll (sous pression moyenne d'azote) sur la seule base de cette réaction d'addition.

Pour ce faire, nous avons calculé les paramètres k_0 et k_∞ de la formule classique ou "standard" de Troe [DeMore, 1992] :

$$\log k = \log \frac{k_0 [M]}{1 + \frac{k_0 [M]}{k_\infty}} + \frac{1}{1 + \left(\log \frac{k_0 [M]}{k_\infty} \right)^2} \log 0,6 \quad (\text{VI-5})$$

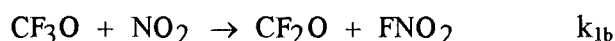
avec $[M]$ = concentration du gaz diluant

k_0 = valeur limite basse pression ($\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

k_∞ = valeur limite haute pression ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Ces valeurs de k_0 et k_∞ ont été comparées à leurs estimations théoriques obtenues à partir d'un calcul RRKM effectué par F. Caralp et M.T. Rayez, de l'Université de Bordeaux I. Il en résulte que les mesures à pression variable (tant celles de notre travail, sous basse pression d'hélium que celles de Zellner et coll, sous pression moyenne d'azote) sont inconciliables avec les valeurs théoriques.

Nous avons donc été conduit à admettre et quantifier l'existence d'une seconde voie réactionnelle, celle de disproportionation :



La valeur de la constante de vitesse k_{1b} de ce chemin réactionnel a été estimée par deux approches indépendantes :

- une approche "expérimentale" dans laquelle, les résultats expérimentaux ont été réinterprétés en abandonnant l'équation standard de Troe (VI-5)

- une approche théorique avec ajustement avec l'expérience, dans laquelle il a à nouveau été fait appel aux calculs ab initio (pour la thermochimie et la géométrie des états de transition), suivis de calculs RRKM.

Le détail de cette démarche est développé ci-après.

IV-2 / Hypothèse de la voie d'addition seule : ajustement avec la formule classique ("standard") de Troe

a / A partir des données dans l'hélium (ce travail)

Grâce à un programme d'ajustement non linéaire, nous avons calculé les valeurs de k_0 et k_∞ correspondant à divers jeux de valeurs expérimentales :

- ceux obtenus par le système I
- ceux obtenus par le système II, en y incluant ou non une série de trois mesures apparemment atypiques alors que le reste des mesures est très homogène.
- l'ensemble de toutes les valeurs expérimentales disponibles.

Les résultats correspondants, pour k_0 et k_∞ sont rassemblés dans le tableau VI-3, dont l'examen permet de faire les remarques suivantes :

Bien que la gamme des pressions couvertes dans ce travail soit réduite, les valeurs extrapolées de k_∞ sont, de manière assez surprenante, assez voisines ; toutefois, l'absence de mesures pour des valeurs de pression d'hélium très supérieures à 10 Torr permet de penser que cette valeur de $k_\infty \approx 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ n'est pas très fiable.

- au contraire, le tableau montre que la valeur de k_0 s'avère très sensible au jeu de données employé, ce qui n'est guère étonnant puisqu'il s'agit de la valeur limite basse pression ; toutefois, eu égard à la dispersion des données expérimentales, on peut adopter la valeur moyenne suivante :

$$k_0^{\text{He}} = (8 \pm 2) \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

b / A partir des données dans l'azote (Zellner et coll)

Un calcul similaire a été fait à partir des valeurs expérimentales de k_{NO_2} mesurées par Zellner et coll en atmosphère d'azote ; le tableau VI-4 rassemble leurs 5 mesures de k_{NO_2} en fonction de la concentration d'azote à 302 K ; nous en déduisons :

$$k_0^{\text{N}_2} = (2,8 \pm 0,4) \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

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

c / A partir d'un ensemble de données pondérées dans l'hélium ou l'azote

Il est également possible de rassembler les données dans l'hélium et dans l'azote sur une même courbe en tenant compte des valeurs des efficacités de collision β_c et des fréquences de collision de Lennard-Jones Z_{LJ} (voir appendice) ; il suffit, pour cela, de multiplier les pressions d'azote par le rapport $\frac{\beta_c^{N_2}}{\beta_c^{He}} \times \frac{Z_{LJ}^{N_2}}{Z_{LJ}^{He}}$ pour avoir les pressions d'hélium équivalentes; ce rapport est estimé à 1,6 [Dobé et al, 1994] ; [F. Caralp ; communication privée].

L'ajustement avec la procédure standard de Troe donne alors :

$$k_0 = (4 \pm 0,5) \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

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

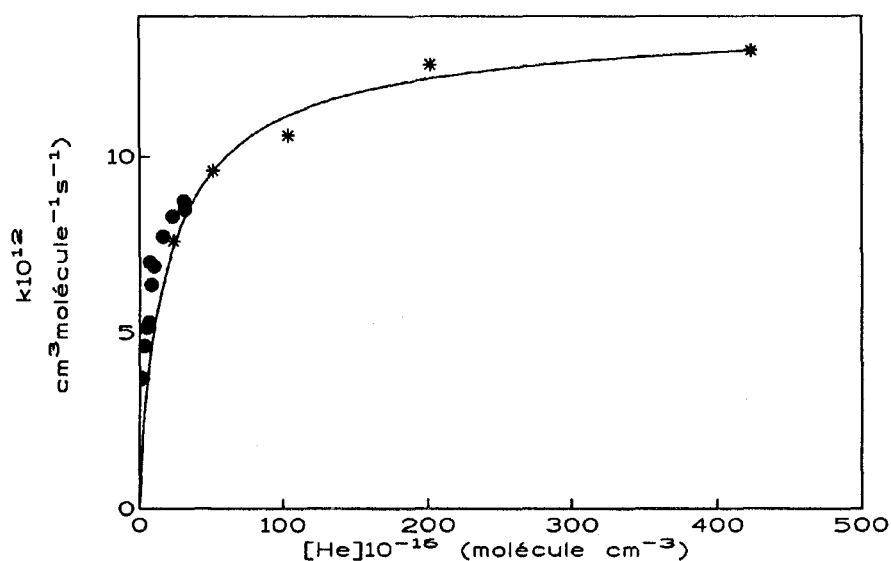


Figure VI-3 : Courbe de variations de la constante bimoléculaire k_{NO_2} en fonction de la concentration d'hélium
(Cercles : ce travail ; Etoiles : [Fockenberg, 1994] : valeurs corrigées pour l'hélium)

	k_0 en 10^{-28} cm^6 molecule $^{-2} \text{ s}^{-1}$	k_∞ en 10^{-11} cm^3 molecule $^{-1} \text{ s}^{-1}$
système I	$9,8 \pm 6,9$	$1,1 \pm 0,3$
système II	$7,4 \pm 2,3$	$1,1 \pm 0,1$
système II (sélection)	$5,9 \pm 1,3$	$1,1 \pm 0,1$
ensemble des données	$9,7 \pm 3,4$	$1,0 \pm 0,1$

Tableau VI-3 : Calcul des valeurs de k_0 et k_∞ (formule standard de Troe) à partir des données dans l'hélium (ce travail)

P (Torr)	$[\text{N}_2]$ molécule cm^{-3}	k_{NO_2} $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
45,95	$1,47 \cdot 10^{17}$	$7,6 \cdot 10^{-12}$
9,91	$3,17 \cdot 10^{17}$	$9,6 \cdot 10^{-12}$
20,31	$6,5 \cdot 10^{17}$	$1,06 \cdot 10^{-11}$
39,39	$1,26 \cdot 10^{18}$	$1,26 \cdot 10^{-11}$
82,84	$2,65 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$

Tableau VI-4 : Valeurs de k_{NO_2} en fonction de la concentration d'azote (gaz diluant) à 302 K
[Fockenbergl, communication privée]

La constante de vitesse limite basse pression, pour un gaz réel X, k_0^X est déterminée par la relation :

$$k_0^X = \beta_c k_0^{sc}$$

β_c : efficacité de collision

k_0^{sc} : valeur limite basse pression dans l'hypothèse des collisions fortes (chaque collision de l'adduit excité $CF_3ONO_2^*$ avec l'hélium est considérée comme efficace, elle suffit à la désexciter). L'efficacité de collision est toujours inférieure à 1 (Troe) ; en pratique, les mesures de β_c pour l'hélium et l'azote donnent les valeurs suivantes :

$$\beta_c^{He} \approx 0,1 < \beta_c^{N_2} \approx 0,2 / 0,3.$$

La comparaison des valeurs k_0^{He} et $k_0^{N_2}$ trouvées aux paragraphes précédents par simple ajustement avec la formule de Troe montre une anomalie puisque nous trouvons $k_0^{He} > k_0^{N_2}$. Ce désaccord pourrait être dû uniquement au traitement des données, car notre valeur de k_0 a été déterminée avec un grand nombre de mesures sur une gamme étroite de pression et celle de Zellner et coll. avec 5 valeurs sur une plus grande gamme de pression.

Remarque : Comme Zellner et coll., nous avons adopté la valeur $F_c = 0,6$ pour le "centre" de la courbe de fall-off, ce qui constitue une approximation discutable (H.Hippler, communication privée) ; il est possible de calculer la valeur exacte de F_c pour le système particulier CF_3ONO_2 , valeur qui vaut $\approx 0,35$; cependant l'emploi de cette valeur au lieu de 0,6 modifie certes les valeurs numériques calculées dans les paragraphes IV-2 a,b et c, mais n'altère pas la conclusion essentielle, à savoir l'incompatibilité avec la voie d'addition seule (F. Caralp, communication privée).

d / Estimations théorique des valeurs de k_0^{sc} et k_∞ par un calcul RRKM

Dans l'appendice, nous avons rappelé que la valeur de k_0^{sc} dépend uniquement de deux paramètres :

- l'enthalpie de réaction : ΔH_0^0
- la structure de l'adduit CF_3ONO_2

Pour la détermination de l'enthalpie de ΔH_0^0 , nous avons utilisé le résultat d'une méthode purement théorique, basée sur la méthode BAC/MP4 de Melius permettant de calculer les enthalpies de formation à 0 Kelvin de CF_3O , CF_3ONO_2 et NO_2 ; le résultat de ce calcul, effectué par M.T. Rayez (Université de Bordeaux) est reporté dans le tableau VI-5. Cette valeur a été comparée à celles de la littérature (Tableau VI-5)

Les déterminations "expérimentales" de ΔH_f° (CF₃O) (Tableau VI-5) se regroupent autour de 2 valeurs qui diffèrent d'environ 5 kcal mol⁻¹ ; il semble cependant à présent admis que les valeurs les plus basses (autour de - 155 kcal mol⁻¹) soient erronées en raison d'une valeur inexacte de l'enthalpie de formation de CF₂O [Schneider, 1994 b].

Très récemment, une étude systématique et critique de calculs théoriques des enthalpies de formation pour un grand nombre de composés semble valider la valeur plus élevée de ΔH_f° (CF₃O) = - 150,3 kcal mol⁻¹. [Zachariah, 1996]

On peut donc admettre en toute confiance la valeur de l'enthalpie de formation $\Delta H_f^\circ = - 149,0$ kcal mol⁻¹ calculée par l'équipe de Bordeaux.

A partir de cette valeur, le calcul théorique conduit à une valeur de l'enthalpie de la réaction : $\Delta H_o^\circ = -177,7 - (-149,0 + 7,8) = -36,5$ kcal mol⁻¹, avec une incertitude de ± 3 kcal mol⁻¹ classiquement admise dans ce genre de calculs.

Sur la base des deux données préalables suivantes :

$$- \Delta H_o^\circ = - 36,5 \text{ kcal mole}^{-1}$$

$$- k_\infty = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

F. Caralp (F. Caralp, communication privée) a effectué un calcul complet RRKM de la courbe de fall off - toujours dans l'hypothèse du seul chemin réactionnel de formation de l'adduit - elle trouve une valeur de k_o^{SC} comprise entre 0,3 et $3,6 \times 10^{-27}$ cm⁶ molécule⁻² s⁻¹, directement liée à l'incertitude sur ΔH_o° avec pour valeur moyenne $1,15 \times 10^{-27}$ cm⁶ molécule⁻² s⁻¹

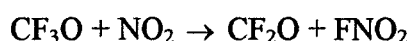
Cette valeur permet d'en déduire la valeur de k_o attendue dans l'hélium :

$$\text{Helium } (\beta_c = 0,9) \quad \text{donc} \quad k_o = 1,2 \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La comparaison de cette valeur attendue avec les valeurs "expérimentales" (dédites de la formule standard de Troe VI-5) (Tableau VI-3) montre que ces dernières sont beaucoup trop élevées ; pour parvenir à un accord, il faut introduire une valeur aberrante de l'efficacité de collision, de l'ordre de 0,9.

On est donc conduit à la conclusion que les observations expérimentales sont incompatibles avec l'existence d'un chemin réactionnel unique CF₃O + NO₂ (+M) → CF₃ONO₂ (+M). Il faudrait pour cela supposer que l'enthalpie de cette voie réactionnelle soit égale à - 44 kcal mol⁻¹ (au lieu la valeur moyenne calculée de 36,5 kcal mol⁻¹) ce qui est hautement improbable au vu de la précision couramment admise des calculs ab initio.

Nous avons donc été amené à considérer l'hypothèse de l'intervention du second chemin réactionnel de disproportionation :



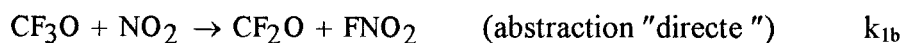
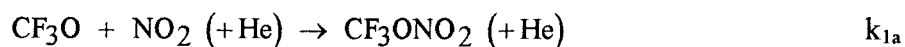
ΔH_f° (kcal mol ⁻¹)	Référence	Commentaire
CF ₃ O : - 149,0 CF ₃ ONO ₂ : - 177,7 NO ₂ : 7,9	<i>M.T. Rayez</i>	Calcul Ab initio (BAC/MP4)
CF ₃ O : - 156,7 1,5 CF ₃ O : - 150,4 CF ₃ O : - 155,4 1,1 CF ₃ O : - 149,2	<i>Batt , 1983</i> <i>Schneider , 1993</i> <i>Schneider , 1994(a)</i> <i>Schneider , 1994(b)</i>	expérience (thermolyse de CF ₃ OOCF ₃) calcul ab initio confirmation de réf. (1)(expérience) calcul + réexamen de la valeur de ΔH_f° (CF ₂ O)

Tableau VI-5 : Enthalpies de formation

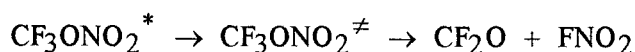
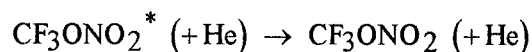
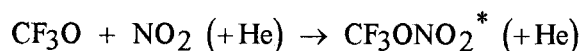
IV-3 / Hypothèse de deux voies réactionnelles

Deux possibilités mécanistiques existent pour une réaction bimoléculaire dont l'association (addition) constitue l'un des produits de réaction :

* soit une voie indépendante, dans laquelle l'association et la disproportionation empruntent deux chemins réactionnels distincts séparés, et en particulier, franchissent deux états de transition différents :



* soit il existe une voie commune, dans laquelle les produits de réaction passent initialement par le même état de transition :



Les conséquences de ces deux hypothèses mécanistiques ont été confrontées à nos observations expérimentales en adoptant deux approches distinctes :

* une approche purement expérimentale, dans laquelle la valeur de k_{1b} a été estimée à partir de quelques valeurs de k_1 à très basse pression d'hélium.

* une approche théorique, par laquelle les barrières énergétiques des deux mécanismes réactionnels possibles ont été estimés par des calculs ab initio.

Une discussion similaire peut être trouvée concernant les réactions des radicaux méthoxy ou ethoxy avec NO ou NO₂ [Frost, 1990] ; [Dobé, 1994] ; [Biggs, 1993] ou dans l'étude de la réaction CF₃O + CO → products [Turnipseed, 1995].

a / Approche expérimentale

Notre approche s'inspire en partie des démarches adoptées par d'autres auteurs dans le cas des réactions CH₃O ou CD₃O avec NO [Mc Caulley, 1990] et [Dobé, 1994] ; elle est constituée des étapes successives suivantes :

• A partir des 4 valeurs les plus basses de la constante de vitesse à basse pression d'hélium (les valeurs correspondant à une concentration d'hélium inférieure à $4,94 \times 10^{16}$ molécule cm⁻³), on a extrapolé de manière linéaire jusqu'à une pression nulle d'hélium, ce qui donne une valeur de $k_1 = 3,2 \cdot 10^{-12}$ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ ; on a supposé que cette valeur limite correspondait à la constante de vitesse bimoléculaire k_{1b} de la voie de disproportionation :

$$k_{1b} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette procédure est illustrée sur la figure VI-4.

• Ensuite les données de Fockenberg et al : k_{NO_2} (dans l'azote) ont été réinterprétées sur la base de la même hypothèse, à savoir l'existence d'une valeur non nulle de k_{NO_2} à pression nulle :

$$k_1^{\text{N}_2} = 3,2 \times 10^{-12} + \text{Equation standard de Troe (dépendant de } k_0 \text{ et } k_\infty)$$

Par un ajustement non linéaire, on trouve alors des valeurs de k_0 et k_∞ , logiquement distinctes de celles calculées précédemment (Tableau VI-3) :

$$k_0^{\text{N}_2} = 1,12 \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 1,23 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1}$$

ainsi que

$$k_{1b} + k_\infty = 1,54 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

• Dans l'étape suivante, nous avons réinterprété nos données expérimentales (basse pression, gaz diluant : Hélium) sur la base des deux conditions suivantes :

$$k_1^{\text{He}} = 3,2 \times 10^{-12} + \text{Equation Standard de Troe (dépendant de } k_0)$$

avec la contrainte : $k_{\infty} = 1,23 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$

L'ajustement non linéaire permet alors d'obtenir la valeur suivante de k_0 : (Figure VI-5)

$$k_0^{\text{He}} = 9,7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur de k_0^{He} , dans l'hypothèse des 2 voies réactionnelles, est environ 10 fois plus faible que celle qui avait été calculée dans l'hypothèse de la présence d'une réaction d'association seule ($k_0^{\text{He}} = 8 \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$). D'autre part, le rapport,

$\frac{k_0^{\text{He}}}{k_0^{\text{N}_2}} = 0,86$ est d'avantage compatible avec celui des ordres de grandeur des efficacités collisionnelles de l'hélium et de l'azote, $\frac{\beta_c^{\text{He}}}{\beta_c^{\text{N}_2}} = 0,5/0,3$, ce qui n'était pas le cas précédemment.

• Enfin, comme précédemment, nous avons regroupé les données concernant l'hélium et l'azote en tenant à nouveau compte de la différence d'efficacité collisionnelle entre ces deux gaz (Figure VI-6); on constate que l'ensemble forme un tout assez cohérent.

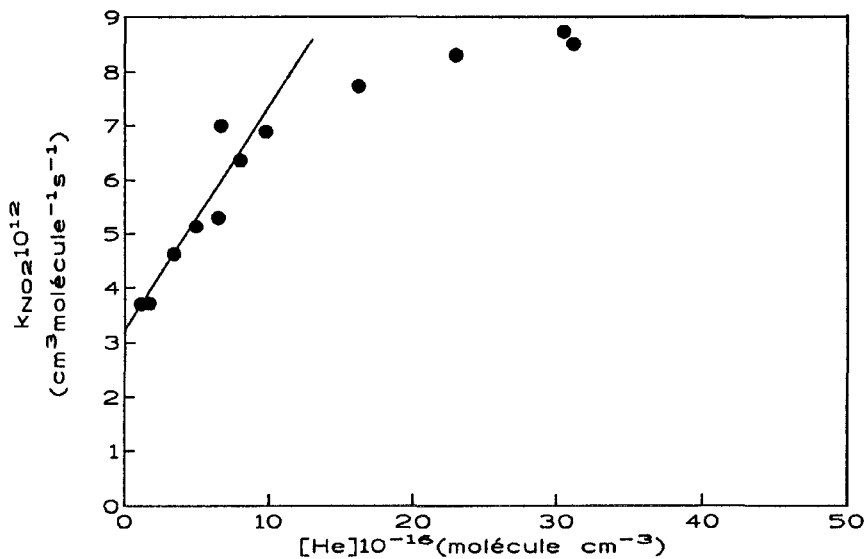


Figure VI-4 : Extrapolation linéaire des valeurs de k_{NO_2} dans l'hélium (ce travail)

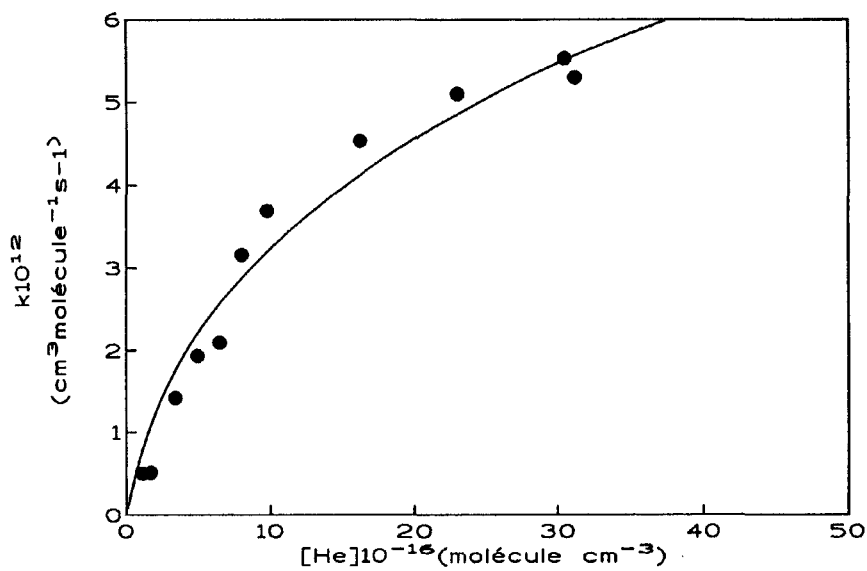
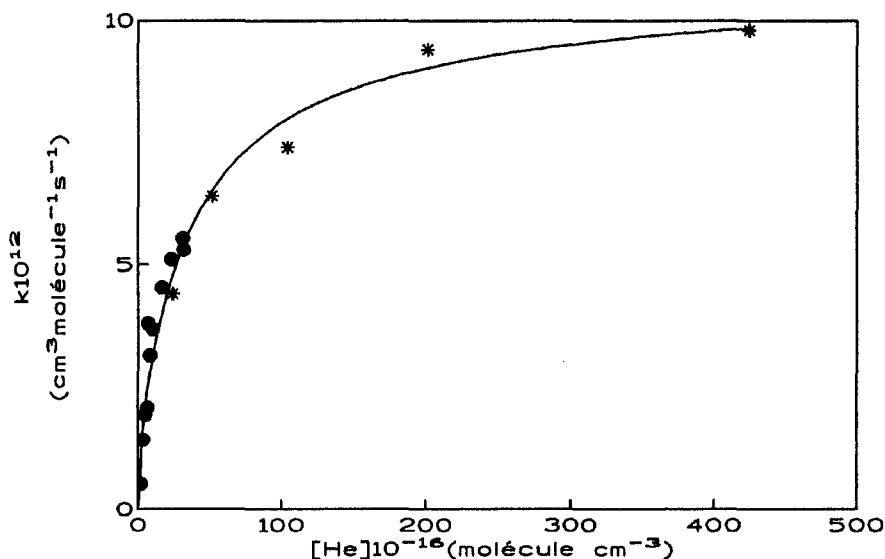


Figure VI-5 : Ajustement des données (Système II) dans l'hypothèse de deux voies réactionnelles : $k_{NO_2} = k_{1b} + \text{Equation standard de Troe}$



**Figure VI-6 : Ajustement de l'ensemble des données dans l'hypothèse de deux voies réactionnelles : $k_{\text{NO}_2} = k_{1b} + \text{Equation standard de Troe}$
Cercles : ce travail ; Etoiles : Zellner et coll**

b / Approche théorique

Puisque la discussion précédente montre que l'hypothèse de deux chemins réactionnels est la seule compatible avec les observations expérimentales, nous avons cherché à vérifier si la hauteur des barrières de potentiel des états de transition impliqués était compatible avec cette interprétation. Le résultat des calculs ab initio (M.T. Rayez, Université de Bordeaux) est reporté sur la figure VI-8.

Avant d'aborder la discussion, on peut faire les commentaires suivants :

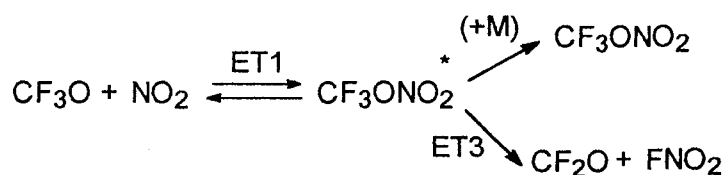
1) Il n'y a pas de barrière de potentiel pour la réaction d'association $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{ONO}_2$, ce qui est une approximation courante pour les recombinaisons radicalaires caractérisées par un complexe de transition de type "lâche" (complexe ET1 sur la figure).

2) Pour la réaction inverse de dissociation de l'adduit, on a adopté pour la barrière de potentiel la valeur $E_0 = 39 \text{ kcal mol}^{-1}$, qui correspond à la borne supérieure de l'incertitude sur calcul de l'enthalpie de réaction ($\Delta H_0^0 = (-36 \pm 3) \text{ kcal mol}^{-1}$) car elle implique la valeur minimale de k_0^{∞} , plus en accord avec nos observations expérimentales. Par ailleurs, un calcul

de ΔH_0° avec le logiciel THERM basé sur la méthode d'additivité de Benson [Bozzelli, communication privée] donne une valeur de 42 kcal mol⁻¹.

3) L'état de transition ET2 correspondant à la voie "directe" d'abstraction $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{FNO}_2$ se trouve à 5 kcal mol⁻¹ au dessus de l'entrée des réactifs ; comme d'autre part, il lui correspond une variation d'entropie de réaction $\Delta S_2^* = -37,55 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, la constante de vitesse calculée pour ce processus est de l'ordre de $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, donc bien trop faible pour expliquer la présence de cette voie réactionnelle dans les observations expérimentales ; le passage par l'état de transition ET2 est donc inopérant.

4) L'autre alternative pour la formation de $\text{CF}_2\text{O} + \text{FNO}_2$, se fait par réarrangement du complexe "énergétisé" $\text{CF}_3\text{ONO}_2^*$ avec passage par l'état de transition ET3 :



Pour $\text{CF}_3\text{ONO}_2^*$, il y a donc compétition entre la stabilisation, la redissociation en $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$ et la disproportionation (Figure VI-8). Il est bien clair que les hauteurs relatives des barrières de potentiel correspondant aux états de transition ET1 (E_0) et ET3 (E_d) constituent le paramètre critique pour les réactions de compétition évoquées ci-dessus. Conformément à l'explication développée dans l'appendice, le calcul des constantes de vitesse dans le cadre de la théorie RRKM consiste en une intégration appropriée des constantes microcanoniques pour chaque pression du gaz diluant ; ceci a été fait par F. Caralp de l'Université de Bordeaux. En principe, on s'attend à une forme sigmoïde de la constante de vitesse k_1 en fonction de la pression (voir appendice), avec une valeur limite haute pression et une valeur limite basse pression, toutes deux finies (en particulier, la valeur limite basse pression est non nulle).

La comparaison avec l'ensemble des résultats expérimentaux disponibles ne conduit pas à une conclusion formelle et sans ambiguïté puisque nous n'avons pas décelé de forme sigmoïde pour la courbe de variation de k_1 en fonction de la pression ; en particulier, nos résultats à faible pression d'hélium sont insuffisants à la fois en termes de nombre de mesures à très basse pression ou en termes d'incertitude expérimentale, pour accepter ou rejeter une telle hypothèse. Comme pour ceux de Bednarek et al dans l'azote, nos mesures ne font apparaître que le classique effet de fall-off.

La démarche d'ajustement expérience \leftrightarrow prévision théorique a donc consisté à rechercher une représentation des résultats expérimentaux à température ambiante et pression comprise entre 1 et 80 Torr en ajustant le paramètre d'entrée critique pour le calcul théorique à savoir la valeur de $E_0 - E_d$; on y parvient pour $E_0 - E_d = 5,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. L'ajustement obtenu est satisfaisant pour la forme avec une valeur acceptable de $k_\infty = 1,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécul}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mais la valeur de l'efficacité de collision de l'hélium ($\beta_c^{\text{He}} = 0,45$) est trop forte. Dans ce cas, la valeur limite basse pression de k_1 vaut $3,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; l'excellent accord de cette valeur avec celle déduite de notre approche purement expérimentale (paragraphe IV-3 /a) n'est pas fortuit puisqu'il faut y voir la conséquence d'une hypothèse de départ identique (l'existence d'une valeur finie de k_{1b}).

La figure VI-7 montre un accord acceptable entre les données expérimentales et la courbe sigmoïde calculée.

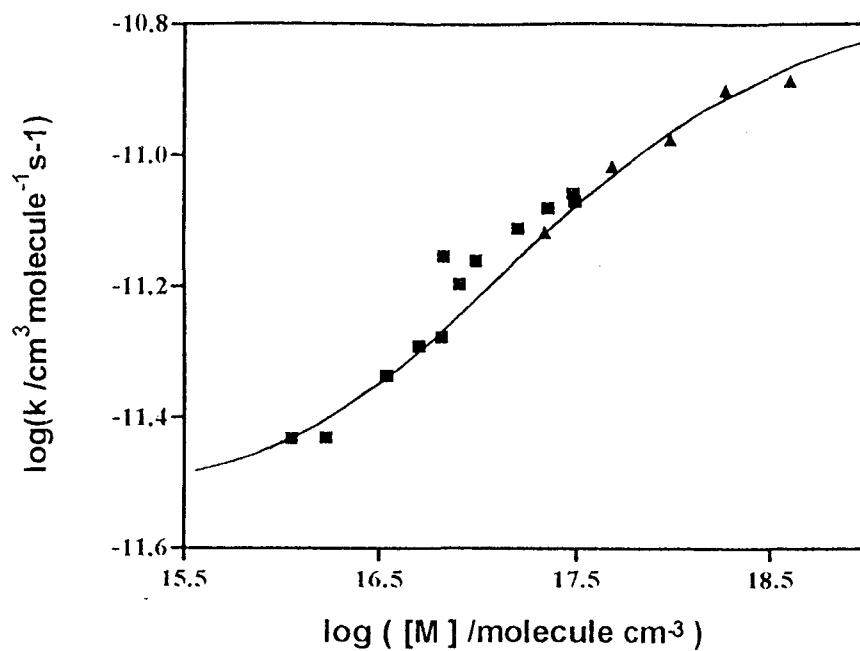


Figure VI -7 : Ajustement des valeurs expérimentales et théoriques dans le cas d'un chemin réactionnel à deux voies (d'après F. Caralp , communication privée)
Carrés : ce travail ; Triangles : Zellner

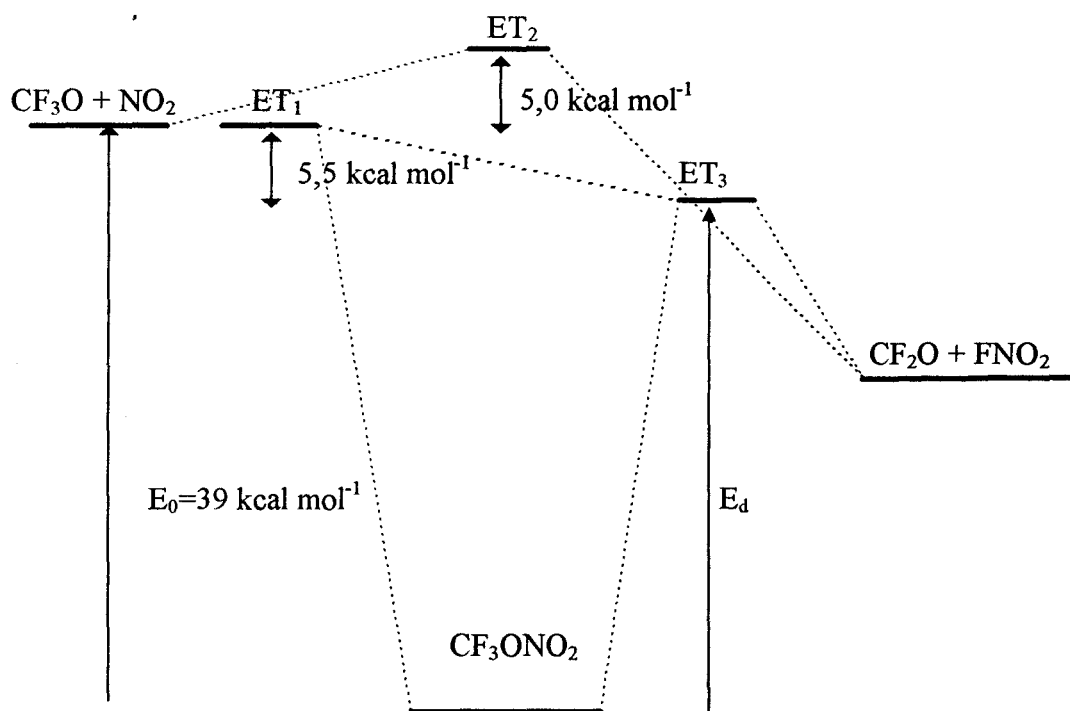


Figure VI-8 : Barrières énergétiques et enthalpies de réaction pour la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$ (d'après M.T. Rayez , communication privée)

V / Conclusions

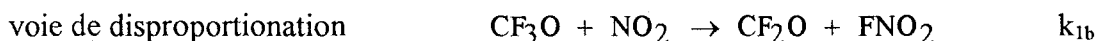
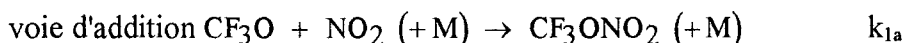
La constante de vitesse de la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{He}$ a été mesurée dans la gamme de pression allant de 0,5 à 9 Torr d'Hélium. En dépit d'une dispersion assez importante des points expérimentaux, l'ensemble des données montre clairement que la constante de vitesse se trouve dans la zone de fall-off. L'analyse de nos données expérimentales a été fait conjointement à celles de Zellner et al, qui couvrent la gamme des pressions de 5 à 80 Torr dans l'azote (et non l'hélium). Pour ce faire nous avons utilisé la version simplifiée du formalisme classique introduit par Troe pour décrire l'effet de la pression dans les réactions bimoléculaires. Les données expérimentales ont été confrontées aux résultats de deux types de calculs :

- des calculs de chimie quantique, qui ont permis de déterminer les caractéristiques des états de transition mis en jeu : barrières énergétiques, fréquences des vibrations, etc ... Ces calculs ont été effectués par M.T. Rayez de l'Université de Bordeaux

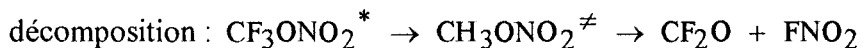
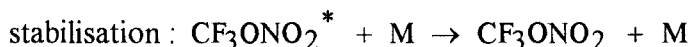
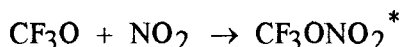
- de calculs de type RRKM, qui ont permis de calculer les valeurs absolues des principales constantes de vitesse impliquées. Ceci a été accompli par F. Caralp de l'Université de Bordeaux.

Les conclusions essentielles de la confrontation expérience \leftrightarrow théorie sont les suivantes :

- il y a bien les deux produits de réaction possible,



- concernant le mécanisme réactionnel, chacune de deux voies existantes, passe d'abord par l'adduit excité (énergétisé) suivi d'un autre état de transition pour la voie de disproportionation (1b), conformément au schéma réactionnel suivant (voir aussi figure VI-7) :



La constante de vitesse est bien représentée par la somme : $k_1 = k_{1b} +$ Formule standard de Troe avec les valeurs suivantes :

$$k_{1b} = 3,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 1,23 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

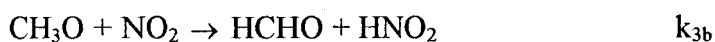
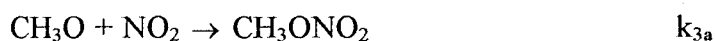
$$k_0^{\text{He}} \approx 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

ceci donne une valeur de $k_1 = 1,54 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la valeur limite haute pression de k_1 , en accord raisonnable avec la valeur de $1,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ prédite par le calcul RRKM ; on adopte donc une valeur moyenne de $1,6 \times 10^{-11}$ comme valeur limite haute pression de k_1 .

Implication atmosphérique : il en résulte qu'à pression atmosphérique on prédit une contribution relative de la voie d'addition de $1,23/1,6 \approx 0,8$ (et 0,2 pour la voie de disproportionation), en accord raisonnable avec la proportion 0,9/0,1 mesurée par Chen et al.

Comparaison avec CH_3O :

Il est intéressant de comparer ces résultats concernant CF_3O avec ceux de systèmes très apparentes : les réactions des radicaux CH_3O (methoxy) avec NO ou NO_2 .



Pour faciliter la comparaison, on a rassemblé dans le tableau VI-6, les éléments suivants pour chaque couple de réactifs alcoxy + NO ou NO_2 :

1) la thermochimie des 2 voies réactionnelles : 2a, 2b, 3a, 3b

2) les valeurs des constantes de vitesse bimoléculaires (c'est à dire disproportionation) et les paramètres k_0 et k_∞ de la voie d'addition.

3) la voie majoritaire de réaction (quand elle existe) à température ambiante qui plus est, on a reporté dans la figure VI-9 les valeurs des barrières de potentiel pour les états de transition du système $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$; ces données proviennent de calculs selon le formalisme RRKM ou sa version simplifiée QRRK [Biggs, 1993].

On constate que :

- pour les 2 réactions $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$ et $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$, la voie d'addition est caractérisée par des valeurs de k_0 qui sont voisines, de l'ordre de quelques unités de $10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$; les valeurs de k_∞ sont aussi de l'ordre de $2 \text{ à } 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

- par contre, dans les conditions expérimentales du Tube à Ecoulement, c'est à dire pour des pressions de quelques Torr, la voie majoritaire est l'addition dans le cas de $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$ et la disproportionation dans le cas de $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$.

La figure VI-9 montre que ceci n'est pas lié aux enthalpies de réaction puisque la voie $\text{HCHO} + \text{HONO}$ est 17 kcal mol^{-1} plus stable que l'adduit CH_3ONO_2 tandis que la voie $\text{HCHO} + \text{HNO}$ est 13 kcal mol^{-1} au dessus de l'adduit CH_3ONO . Pour la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow$

produits, les calculs de Biggs et al montrent que ceci résulte probablement du passage $\text{CH}_3\text{ONO}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HONO}$ par un complexe de transition très rigide donc caractérisé par une faible valeur de la constante de vitesse.

Au contraire, pour la prédominance de la voie réactionnelle $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HNO}$, on peut penser que la stabilisation par collision $\text{CH}_3\text{ONO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$ n'est pas assez rapide, comme dans le cas de la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{FNO}$.

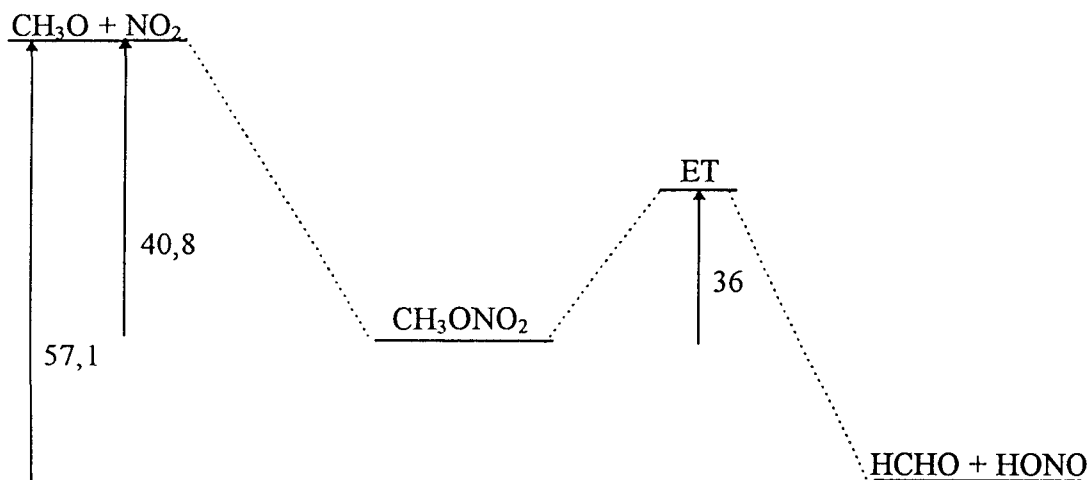


Figure VI-9 : Barrières énergétiques et enthalpies de réaction (kcal mol⁻¹) pour la réaction de CH_3O avec NO_2

	Produit final et enthalpie de réaction, ΔH^*	Données expérimentales			k (bimoléculaire ou disproportionation)	Voie majoritaire à température ambiante	Références
		k_0	k_∞				
CH ₃ O + NO ₂	CH ₃ ONO ₂ -40,8	1/9 Torr	He : $5,3 \times 10^{-29}$	1,4 à $2,1 \times 10^{-11}$	2×10^{-13}	→ CH ₃ ONO ₂ → CH ₃ ONO ₂	<i>Biggs, 1993</i> <i>Frost, 1990</i> <i>McCaulley, 1985</i>
	HCHO+HONO -57,1	30/100 Torr	He : $5,2 \times 10^{-29}$	$2,1 \times 10^{-11}$			
		0,6/4 Torr	He: $(2,6 \pm 0,7) 10^{-29}$				
CH ₃ O + NO	CH ₃ ONO -40,7	0,72/8,5 Torr	He : $1,69 \times 10^{-29}$	$2,45 \times 10^{-11}$	$3,15 \times 10^{-12}$ $1,3 \times 10^{-12}$ $5,5 \times 10^{-12}$	→ HCHO+HNO compétition	<i>Dobé, 1994</i> <i>McCaulley, 1990</i> <i>Frost, 1990</i>
	HCHO + HNO -27,2	0,75/5 Torr	He : $1,8 \times 10^{-29}$				
		Ar : 3/100 Torr	Ar : $1,5 \times 10^{-29}$	$3,6 \times 10^{-11}$			

ΔH : kcal mol⁻¹

Tableau VI-6 : Réactions du radical méthoxy avec NO et NO₂ : Données bibliographiques.

Bibliographie du chapitre VI

Batt L., Walsh R.

Int. J. Chem. Kinetics, 1983, **15**, 605.

Biggs P., Canosa-Mas C.E., Fracheboud J.M., Douglas Parr A., Shallcross D.E., Wayne R.P., Caralp F.

Investigation into the pressure dependence between 1 and 10 Torr of the reactions of NO₂ with CH₃ and CH₃O

J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, **89**, 4163.

Chen J., Young V., Zhu T., Niki H.

Long path Fourier Transform Infrared spectroscopic study of the reactions of CF₃OO and CF₃O radicals with NO₂

J. Phys. Chem., 1993, **97**, 11696.

Demore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling

JPL Publication, 1992, **92**, 20.

Dobé S., Lendway G., Szilagyí I., Berces T.

Int. J. Chem. Kinetics, 1994, **26**, 887.

FockenberG Ch., Bednarek G., Zellner R.

Kinetics and mechanistic study of the reactions CF₃O + NO and CF₃O + NO₂

Proceedings of the 13th Int. Symp. On gas kinetics (Dublin), 1994, 316.

Frost M.J., Smith I. W. M.

Rate constants for the reactions of CH₃O and C₂H₅O with NO₂ over a range of temperature and total pressure

J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, **86**, 1751.

Lambert M., Sadowski C.M., Carrington T.

Int. J. Chem. Kinetics, 1985, **17**, 685.

Mc Caulley J.A.

Kinetics of the reactions of CH₃O and CD₃O with NO

J. Chem. Soc., 1990, **86**, 4001.

Meller R., Moortgat G.K.

Photolysis of CF₃O₂CF₃ in the presence of O₃ in oxygen : kinetic study of the reactions of CF₃O and CF₃O₂ radicals with O₃

Photochem Photobiol A, Chem, 1995, **86**, 15.

Nielsen O.J., Ellerman T., Sehested J., Bartkiewicz E., Wallington T.J., Hurley M.

UV absorption spectra, kinetics, and mechanisms of the self reaction of CF₃O₂ radicals in the gas phase at 295K

Int. J. Chem. Kinetics, 1992, **24**, 1009.

Schneider W.F., Wallington T.J.

Ab initio investigation of the heats of formation of several trifluoromethyl compounds

J. Phys. Chem., 1993, 97, 12783.

(a) Schneider W.F., Wallington T.J.

Reply to "Comment on the thermochemistry of the CF_3O radical and CF_3OH "

J. Phys. Chem., 1994, 98, 2217.

(b) Schneider W.F., Wallington T.J.

The thermochemistry of COF_2 and related compounds

J. Phys. Chem., 1994, 98, 7448.

Turnipseed A.A., Barone S.B., Jensen N.R., Hanson D.R., Howard C.J., Ravishankara A.R.

Kinetics of the reactions of CF_3O radicals with CO and H_2O

J. Phys. Chem., 1995, 99, 6000.

Zachariah M.R., Westmoreland P.R., Burges D.R., Tsang W., Melius C.F.

BAC MP4 predictions of thermochemical data for C1 and C2 stable and radical hydrofluorocarbons and oxidized hydrofluorocarbons

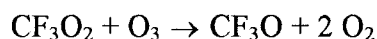
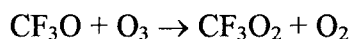
J. Phys. Chem., 1996, 100, 8737.

CHAPITRE VII

Etude cinétique de la réaction du radical CF₃O avec l'ozone

I / Importance atmosphérique de l'étude

Biggs et al [Biggs , 1993] furent les premiers à avancer l'hypothèse d'un cycle catalytique de destruction de l'ozone en associant les deux réactions suivantes :



En effet la réaction de CF₃O avec l'ozone est assez exothermique ($\Delta H^\circ \approx -38 \text{ kcal mole}^{-1}$) [Bevilacqua , 1993]. La première détermination de k_{O_3} par Biggs et al [Biggs , 1993] , $k_{\text{O}_3} = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ rendait plausible le cycle catalytique présenté précédemment. Depuis lors, les nombreuses mesures de k_{O_3} ont toutes, sans exception, donné des valeurs très inférieures (Tableau VII-1) ; toutefois, la plupart de ces déterminations ultérieures n'ont fourni soit que des limites supérieures, soit des données en partie contradictoires.

Les difficultés voire les contradictions concernant ces diverses mesures de k_{O_3} résultent de la conjonction de plusieurs facteurs :

- * la probable très faible valeur de k_{O_3} implique la prise en compte quantitative de phénomènes habituellement négligeables tels que réactions secondaires, recombinaisons à la paroi, diffusion, etc ...

- * la méthode la plus souvent retenue pour mesurer k_{O_3} fait appel à la photolyse d'un mélange d'un précurseur de CF₃O avec l'ozone ; celle-ci peut éventuellement produire des atomes ou des radicaux dont la réaction rapide avec CF₃O peut masquer la réaction lente avec O₃.

- * la plupart des études cinétiques antérieures, utilisant un mode de synthèse générant à la fois CF₃O et CF₃O₂ , imposent le recours à une simulation numérique basée sur un système chimique plus ou moins complexe qui inclut nécessairement des constantes de vitesse incertaines.

La méthode absolue mise en oeuvre dans ce travail est relativement simple et classique, ce qui permet de mieux contrôler les phénomènes parasites usuels (parois, réactions secondaires). De plus, notre méthode de génération de CF₃O par la pyrolyse de son dimère est a priori beaucoup plus sélective que la décharge micro-ondes ou la photolyse.

Source de CF ₃ O	Technique	k _{O3} (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
Photolyse CF ₃ OCl	indirecte	1×10 ⁻¹²	<i>Biggs , 1993</i>
Radiolyse Pulsée F ₂ /CF ₃ H/O ₂	UV absorption	< 1×10 ⁻¹³	<i>Nielsen , 1993</i>
Photolyse CF ₃ NO/O ₂	FTIR/relative	< 3×10 ⁻¹⁴	<i>Wallington , 1993 (b)</i>
Photolyse CF ₃ H/F ₂	UV absorption	< 5×10 ⁻¹⁴	<i>Maricq , 1993 (a)</i>
Photolyse CF ₃ OOCF ₃	FIL	(2,5±1) ×10 ⁻¹⁴	<i>Turnipseed , 1994</i>
Pyrolyse CF ₃ OOCF ₃	CIMS	< 4×10 ⁻¹⁴	<i>Jensen , 1994</i>
Photolyse CF ₃ OCl	FIL	< 2×10 ⁻¹⁵	<i>Fockenberg , 1994</i>
Photolyse CF ₃ OOCF ₃	UV absorption	(2,8±1) ×10 ⁻¹⁵	<i>Meller , 1995</i>
Photolyse CF ₃ N ₂ CF ₃ /O ₂	IRTF/relative	(1,5±0.5) ×10 ⁻¹⁴	<i>Wallington , 1995 (c)</i>
Photolyse CF ₃ O ₂ CF ₃	UV absorption	(3±2)×10 ⁻¹⁴	<i>Sidebottom , 1995</i>
Pyrolyse CF ₃ OOCF ₃	FIL	(1,3 ± 0,5)×10 ⁻¹⁴	<i>Ce travail</i>

Tableau VII-1 : Comparaison des différentes mesures de k_{O3}

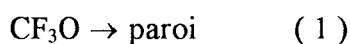
FIL : Fluorescence Induite par Laser ; CIMS : Chemical Ionization Mass Spectrometry ; IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

II / Dispositif et protocole expérimentaux

La réaction du radical CF_3O avec l'ozone a été étudiée à basses pressions (1 à 9 Torr) et à température ambiante en générant le radical par pyrolyse de son dimère, CF_3OOCF_3 . Les vitesses d'écoulement utilisées pour ces mesures ont variées de 619 à 2545 cm s^{-1} entraînant des temps de réaction de 1,6 à 73 ms.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'ozone est classiquement préparé par décharge électrique Haute Tension dans le dioxygène (Ozoneur Trailigaz). La concentration exacte d'ozone dans le mélange O_2/He est déterminée avant chaque expérience par absorption ultraviolette à $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($\sigma = 1,15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$) [DeMore, 1990]; nous n'avons constaté aucune décomposition mesurable de l'ozone stocké en ballon sur un intervalle de plusieurs heures.

La configuration utilisée est celle présentée au Chapitre I et appelée Système II. En sortie du four, le mélange $\text{CF}_3\text{O}/\text{Helium}$ est débité dans un injecteur central mobile de diamètre extérieur 10 mm tandis que le réactif (suivant les cas le mélange $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{He}$ ou O_2/He) est envoyé dans le réacteur (en pyrex) de diamètre intérieur 2 cm; aucun revêtement n'est appliqué sur les surfaces en contact avec CF_3O . Cette configuration, à l'inverse du protocole standard, permet, comme nous l'avons vu au Chapitre I une mesure directe des réactions suivantes :



Les variations de la concentration du radical CF_3O en fonction du temps de réaction suivent alors l'expression suivante :

$$\ln[\text{CF}_3\text{O}] = -\left(k_{w,r}^0 + k_{\text{O}_3}[\text{O}_3]\right) \frac{z}{V_c} + \text{cste} \quad (\text{VII-1})$$

Dans cette expression, $k_{w,r}^0$ représente à la fois la constante de recombinaison sur la paroi du réacteur du radical CF_3O et la constante de vitesse homogène de la réaction (2). La constance et la détermination précise de $k_{w,r}^0$ sont, dans ce cas précis, essentielles puisque ce terme n'est pas négligeable devant celui de la réaction homogène $k_{\text{O}_3}[\text{O}_3]$.

III / Résultats expérimentaux

III-1 / Mesure de la constante de recombinaison à la paroi du réacteur

En l'absence d'ozone, on mesure une constante "apparente" $k_{w,r}^0 = (9 \pm 2) \text{ s}^{-1}$. Lors de l'étude de la constante de vitesse du radical CF_3O avec les hydrocarbures, (Chapitre IV), nous avons mesuré, par la configuration "classique", du tube à écoulement rapide, la constante $k_{w,i}$ de recombinaison aux parois du réacteur et de l'injecteur, soit : $k_{w,i} = (-3 \pm 5) \text{ s}^{-1}$.

Rappelons la relation établie au chapitre I :

$$k_{w,i}^0 = -\frac{a \times k_{w,r}^0}{R} \quad (\text{I-34})$$

En admettant une efficacité de collision γ constante, cette relation nous permet de déterminer $k_{w,r} = (6 \pm 10) \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est identique à celle mesurée expérimentalement ($k_{w,r}^0 = (9 \pm 2) \text{ s}^{-1}$), il en résulte une contribution négligeable de la réaction (2) dans nos conditions expérimentales. Ce résultat est en accord avec l'analyse détaillée présentée au chapitre V, paragraphe II.

III-2 / Mesure de la constante homogène k_{O_3}

En raison de la très faible valeur de k_{O_3} , il est indispensable d'employer de grandes concentrations d'ozone, de l'ordre de 10^{15} molécules cm^{-3} pour observer une consommation mesurable de CF_3O . Pour ce faire, les débits nécessaires de mélange $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{He}$ sont importants, de l'ordre de quelques centaines de $\text{cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ STP (STP : 273 K, 760 Torr), ce qui épuise rapidement le réactif et limite donc les mesures cinétiques à quelques valeurs différentes (de 3 à 5) de la concentration d'ozone pour chaque expérience.

En pratique, nous avons conduit une série d'expériences à des pressions de 2 à 9 Torr, parmi lesquelles seules 5 expériences distinctes ont pu être retenues. Les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus, pour chaque série de mesures, sont reportées dans le Tableau VII-1. Nous avons toujours constaté que l'ordonnée à l'origine des courbes de pseudo-premier-ordre est voisine de k_w^0 mesurée en l'absence d'ozone. Seules les droites de pseudo-premier-ordre correspondant à des concentrations d'ozone supérieures à $2 \cdot 10^{15}$ molécule. cm^{-3} , aux longs temps de réaction (>30 ms) présentent un écart à la linéarité probablement dû à la régénération de CF_3O par la réaction : $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{O}_2$ (voir discussion). Seule la partie initiale linéaire des courbes a donc été retenue pour le calcul de k_{O_3} .

Un exemple de variation de $\ln [\text{CF}_3\text{O}]$ en fonction du temps de réaction est représenté sur la figure VII-1, à la fois pour de faibles concentrations d'ozone (droites parfaites) et pour des concentrations élevées d'ozone.

La figure VII-2 rassemble les constantes de pseudo-premier-ordre (mesurées dans deux expériences différentes) en fonction de la concentration d'ozone.

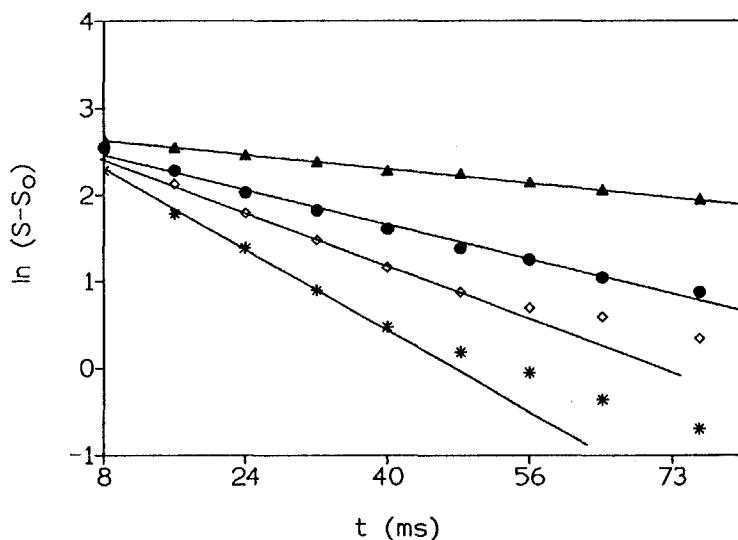


Figure VII-1 : Variations de $\ln[\text{CF}_3\text{O}]$ en fonction du temps de réaction (ms)

Conditions expérimentales : $T=299\text{K}$, $P=9\text{ Torr}$; $V_c=619\text{ cm.s}^{-1}$; $k_0=(9\pm 1)\text{s}^{-1}$

Pour chacune de ces courbes, les valeurs des concentrations d'ozone sont données en 10^{15} molécule cm^{-3} et les constantes de pseudo-premier ordre correspondantes (entre parenthèses) en s^{-1}

Triangles : 0 (9 ± 1) ; Cercles : 1,79 (29 ± 3) ; Losanges : 2,54 (42 ± 3) ; Etoiles : 4,15 (57 ± 4)

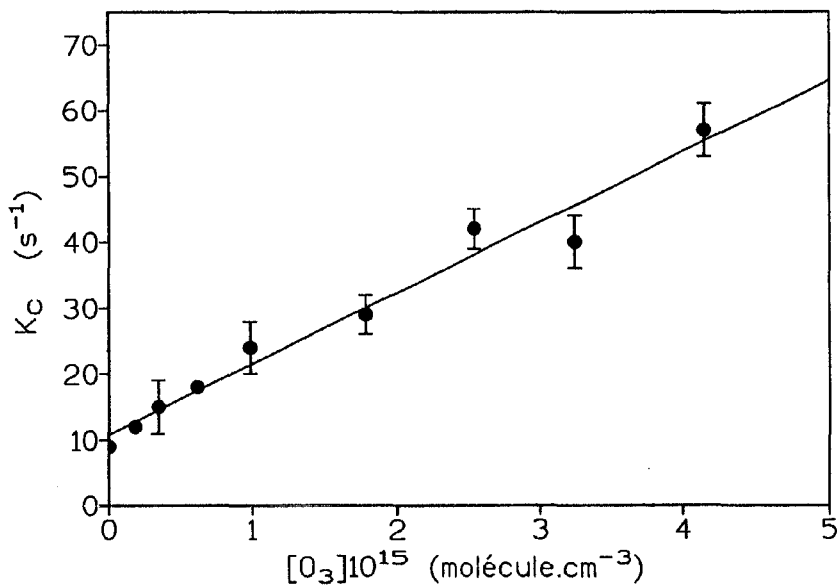


Figure VII-2 : Variations de la constante de pseudo-premier ordre (s^{-1}) en fonction de la concentration d'ozone (molécule. cm^{-3})

P (Torr)	[CF ₃ OOCF ₃] ×10 ⁻¹² *	[O ₃] ×10 ⁻¹⁴ *	Kc (s ⁻¹)	k _w (s ⁻¹)	k _w ⁰ (s ⁻¹)	k.10 ¹⁴ *	Nombre de points
1,5	4,1	3,6-7,3 (3.2%dans He/O ₂)	16-21	7±2	11	1,9±0,3	2
2	2,4	1,8-9,8 (5.2%dans He/O ₂)	12-24	8±1	9±1	1,6±0,1	4
2	1,7	1,01-1,16 (3.2%dans O ₂)	18-18	/	7±3	1,7±0,2	2
9	2,3	1,7 2.3%dans O ₂	13-20	12	8±4	1,0±0,4	6
9	4,3	32-89 (20-14% dans He)	29-57	9±1	10±8	1,1±0.1	4

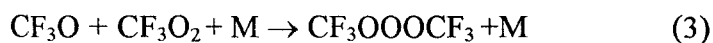
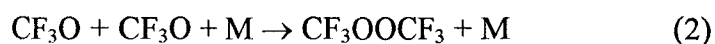
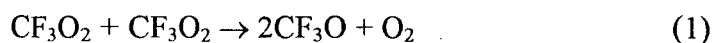
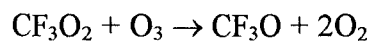
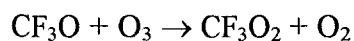
*(molécule.cm⁻³) ; ** (cm³.molécule⁻¹.s⁻¹)

Tableau VII-2 : Résumé des conditions et mesures expérimentales de k_{O₃} à température ambiante

IV / Discussion

IV-1 / Influence de la réaction CF₃O₂ + O₃ → CF₃O + 2O₂ (k'_{O₃})

Aux grandes concentrations d'ozone et pour de longs temps de réaction, nous avons observé une régénération du radical CF₃O. Ceci peut s'expliquer par la présence de la réaction CF₃O₂ + O₃ → CF₃O + 2O₂. Pour tenter d'estimer sa constante de vitesse, nous avons utilisé une simulation numérique en considérant les réactions suivantes :



Dans le paragraphe III-1, nous avons montré que dans nos conditions expérimentales, la contribution de la réaction (2) était négligeable ($k_2 < 4 \times 10^{-12}$ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹). Par ailleurs, Maricq et al [Maricq, 1992] ainsi que Nielsen et Sehested [Sehested, 1993] ont mesuré les valeurs suivantes des constantes de vitesse des réactions (1) et (3) : $k_1 = 1 \times 10^{-11}$ cm³ molécule⁻¹

s^{-1} et $k_3=2\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Par analogie avec la réaction 2, nous avons estimé que ces constantes de vitesse étaient l'une et l'autre, dans nos conditions de basses pressions, de l'ordre de $4 \text{ à } 5\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et donc également négligeables. Ainsi les seules réactions dont nous avons tenu compte sont les réactions avec l'ozone.

Une simulation numérique correspondant à nos conditions expérimentales (seules les réactions $\text{CF}_3\text{O} + \text{O}_3$ et $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{O}_3$ sont prises en compte), a permis d'ajuster la constante de vitesse k'_{O_3} pour faire coïncider résultats expérimentaux et simulés. (Figure VII-3). Nous avons ainsi estimé que $k'_{\text{O}_3} \approx (7 \pm 5)\times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Pour des valeurs de k'_{O_3} de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, un équilibre est très vite établi (beaucoup plus tôt par rapport à l'expérience) ; pour des valeurs inférieures à $2\times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cette réaction de CF_3O_2 avec l'ozone est négligeable.

IV-2 / Influence de la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produits}$ (k_{O_2})

Pour nos mesures cinétiques, nous avons utilisé des mélanges O_3/O_2 issus du réchauffement du gel de silice piégeant l'ozone, utilisés tels quels ou dilués dans l'hélium. Afin de vérifier que l'oxygène, envoyé simultanément avec l'ozone n'interfère pas sur la mesure de la constante de vitesse k_{O_3} , nous avons systématiquement remplacé le débit ($\text{O}_3/\text{O}_2/\text{He}$) par un même débit d'oxygène pur. Ainsi pour des pressions variant de 1,5 à 9 Torr et des concentrations d'oxygène de $3 \text{ à } 9.10^{16} \text{ molécule.cm}^{-3}$, nous avons estimé la constante de vitesse bimoléculaire de réaction de CF_3O avec O_2 , k_{O_2} . Aucune diminution de la concentration du radical CF_3O en fonction de la concentration d'oxygène n'a été observée. Ainsi nous avons estimé k_{O_2} inférieure à $1,2\times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ce résultat est en accord avec la limite supérieure estimée par Turnipseed et al [*Turnipseed*, 1994] ; en effet, ces auteurs, par la technique de la photolyse laser couplée à une détection par fluorescence induite par laser, n'ont observé aucune réaction entre le radical CF_3O et O_2 pour $T=298\text{K}$, ils proposent pour $T=373\text{K}$ une limite supérieure de k_{O_2} , $k_{\text{O}_2} < 4\times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette réaction n'a donc aucune influence sur notre mesure de k_{O_3} .

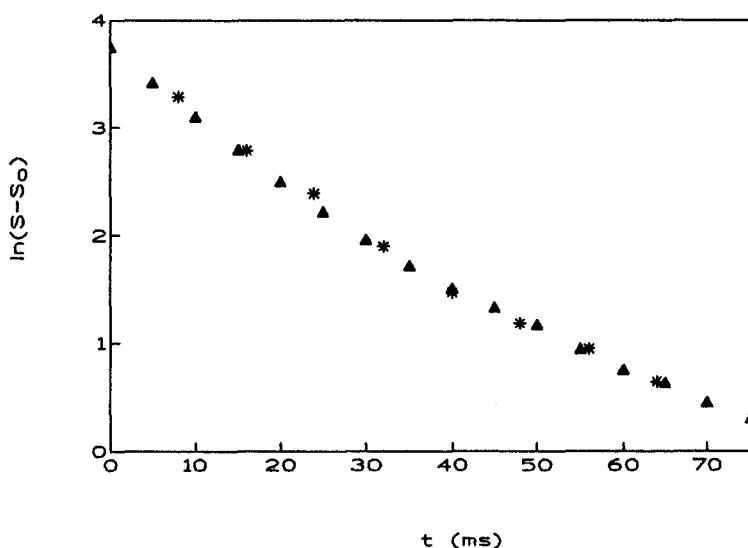
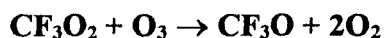


Figure VII-3 : Comparaison des variations du signal de CF₃O mesuré expérimentalement et la simulation : estimation de la réaction



Courbe expérimentale : Etoiles ; Simulation : Triangles

Conditions expérimentales :

$[\text{CF}_3\text{OOCF}_3] = 4,3 \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$; $[\text{O}_3] = 4,15 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$

Conditions initiales pour la simulation :

$[\text{CF}_3\text{O}] = 1 \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$; $[\text{O}_3] = 4,15 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$;

$k_{\text{O}_3} = 1,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k'_{\text{O}_3} = 7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$;

IV-3 / Conclusion

Par une méthode absolue et directe, en suivant la consommation du radical CF₃O, nous avons mesuré la constante de vitesse de la réaction CF₃O + O₃ → Produits. La valeur obtenue à température ambiante est :

$$k_{\text{O}_3} = (1,3 \pm 0,5) 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'incertitude proposée, $\pm 0,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ représente l'écart type 2σ obtenu à partir de la régression linéaire des moindres carrés ; nous n'avons pas tenu compte des incertitudes liées aux mesures de débit et de pression car elles sont très inférieures à l'incertitude statistique.

Le procédé de génération de CF₃O est simple et direct, à priori exempt d'espèces indésirables et le protocole des mesures cinétiques permet de bien contrôler les réactions parasites.

Notre valeur de k_{O_3} est en accord raisonnable avec les mesures les plus récentes (Tableau VII-1) [Turnipseed, 1994] ; [Jensen ; 1994] ; [Wallington(c), 1995]. et [Sidebottom, 1995]. La simulation de Nielsen et Sehested [Nielsen, 1993] reposait sur des

valeurs trop élevées de k_{O_3} ($5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et de k'_{O_3} ($5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ; au contraire les simulations numériques des deux références les plus récentes [Jensen , 1994] et [Wallington , 1995] incluent des valeurs plus faibles de k_{O_3} , en accord avec la valeur de $(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mesurée dans ce travail (Tableau VII-3).

Notre valeur estimée, k'_{O_3} , pour la réaction $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + 2\text{O}_2$ n'est pas en contradiction avec les valeurs estimées récemment par Turnipseed et al [Turnipseed , 1994] et Jensen et al [Jensen , 1994] ainsi qu'avec la dernière valeur mesurée par Meller et al [Meller , 1995] utilisant une technique de photolyse couplée à une détection de l'ozone par absorption UV (Tableau VII-3).

Enfin, nous avons mesuré une valeur de la constante de vitesse de la réaction du radical CF_3O avec O_2 , $k_{O_2} < 1,2 \times 10^{-17}$ en accord avec la valeur limite mesurée par Turnipseed et al [Turnipseed , 1994].

Source de CF_3O_2	Technique	k'_{O_3} ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Référence
Radiolyse Pulsée $\text{F}_2/\text{CF}_3\text{H}/\text{O}_2$	UV absorption	$< 0,5 \times 10^{-14}$	Nielsen , 1993
Photolyse $\text{CF}_3\text{H}/\text{F}_2$	UV absorption	$< 1 \times 10^{-14}$	Maricq , 1993 (a)
Photolyse CF_3OOCF_3	PL/FIL	$< 7 \times 10^{-15}$	Turnipseed , 1994
Pyrolyse CF_3OOCF_3	CIMS	$< 3 \times 10^{-15}$	Jensen , 1994
Photolyse CF_3OOCF_3	UV absorption	$(9 \pm 3) \times 10^{-16}$	Meller , 1995
Pyrolyse CF_3OOCF_3	FIL	$(7 \pm 5) \times 10^{-15}$	ce travail

Tableau VII-3 : Comparaison des différentes mesures de k'_{O_3}

V / Implication atmosphérique

Nos résultats expérimentaux s'accordent avec les derniers résultats obtenus par d'autres techniques pour affirmer qu'à l'inverse de ce qu'avait avancé les premiers travaux de Biggs [Biggs , 1993], les réactions des radicaux CF_3O et CF_3O_2 avec l'ozone sont trop lentes, par rapport à leurs réactions avec CH_4 et NO pour que les cycles catalytiques proposés puissent avoir une influence sur la couche d'ozone. La variation avec la température de k_{O_3} n'est pas connue, mais on peut raisonnablement exclure une augmentation de celle-ci aux basses températures (220-260K) qui prévalent dans la stratosphère. Wallington et Ball [Wallington , 1995] proposent même une diminution de k_{O_3} , par analogie avec la réaction $\text{OH} + \text{O}_3$. Par voie de conséquence, les potentiels de destruction d'ozone des substitués qui possèdent un groupement CF_3 sur leur chaîne carbonnée sont considérés comme négligeables.

Bibliographie du Chapitre VII

Biggs P., Canosa-Mas C.E., Shallcross C.J., Wayne R.P., Telly C., Sidebottom H.N.

Abstract presented at Alternative Fluorocarbon Environmental Acceptability Study Workshop, March 1993, Dublin

DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Molina M.J., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R.

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling
Evaluation number 9, J.P.L. Publication 90-1

Fockenberg Ch., Saathoff H., Zellner R.

A laser photolysis/LIF study of the rate constant for the reaction $CF_3O + O_3 \rightarrow$ products
Chem. Phys. Lett., 1994, **218**, 21.

Jensen N.R., Hanson D.R., Howard C.J.

J. Phys Chem. 1994

Matti-Maricq, M., Szente, J.J.

Flash Photolysis-Time-Resolved UV Absorption Study of the reactions
J. Phys. Chem., 1992, **96**, 4925.

Matti-Maricq, M. et Szente, J.J.

Flash Photolysis-Time-Resolved UV Spectroscopy of the CF_3CFHO_2 Self-Reaction
J. Phys. Chem., 1992, **96**, 10862.

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 $CF_3O_2 + O_3 \rightarrow CF_3O + 2O_2$
Chem. Phys. Lett., 1993, **213**, 449.

Meller, R. et Moortgat, G.K.

Photolysis of $CF_3O_2CF_3$ in the presence of O_3 in oxygen : kinetic study of the reactions of CF_3O and CF_3O_2 radicals with O_3 ,

Photochem. Photobiol. A. Chem. ,1995, **86**, 15.

Nielsen, O.J. et Sehested, J.

Upper limits for the rate constants for the reactions of CF_3O_2 and CF_3O radicals with ozone at 295 K

Chem. Phys. Lett. ,1993, **213**, 433.

Sehested, J. et Nielsen, O.J.

Absolute rate constants for the reaction of CF_3O_2 and CF_3O radicals with NO at 295 K
Chem. Phys. Lett., 1993, **206**, 369.

Sidebottom, H.W., Wayne, R.P.

cité par Wallington et Ball (1995)

Turnipseed A.A., Barone S.B., Ravishankara A.R.
Kinetics of the reaction of CF_3O_x radicals with NO , O_3 et O_2
J. Phys. Chem, 1994, **98**,4594.

(b)Wallington T.J., Hurley M.D., Schneider W.F.
Kinetic study of the reaction $CF_3O + O_3 \rightarrow CF_3O + O_2$
Chem. Phys. Lett, 1993, **213**, 442.

(c)Wallington, T.J. et Ball, J.C.
Atmospheric chemistry of CF_3O radicals : reaction with O_3
Chem. Phys. Lett.,1995, **234**, 187.

Conclusion générale

Ce travail a eu pour objectif l'étude cinétique des réactions élémentaires du radical CF_3O avec des composés traces de l'atmosphère. Il a porté à la fois sur la détermination des constantes de vitesse de réaction et sur la discussion des mécanismes réactionnels. La technique utilisée tout au long des mesures est celle du Réacteur à Ecoulement associé à une détection du radical CF_3O par Fluorescence Induite par Laser.

Nous avons étudié la réaction d'abstraction du radical CF_3O avec le méthane, l'éthane et l'isobutane. Ces trois réactions ont fait l'objet d'une étude dans une large gamme de température : depuis l'ambiante jusqu'à environ 573K. Dans cette gamme de température, nous avons déterminé un comportement Arrhénius pour chacune de ces réactions. Les expressions des constantes de vitesse de réaction en fonction de la température, sont :

$$k_{\text{CH}_4}(\text{T}) = (4,5 \pm 1,4) \times 10^{-12} \exp(-1606 \pm 84/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{C}_2\text{H}_6}(\text{T}) = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \exp(-642 \pm 113/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{C}_4\text{H}_{10}}(\text{T}) = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} \exp(-102 \pm 67/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La comparaison des paramètres cinétiques (facteur préexponentiel énergie d'activation, enthalpie de réaction) permet de comparer sur un plan quantitatif les réactions d'abstraction de CF_3O avec celles du radical OH , très bien caractérisées sur les plans expérimental et théorique. La réaction du radical CF_3O avec le méthane constitue une voie majeure de disparition du radical aussi bien dans la troposphère que dans la stratosphère.

Notre deuxième étude cinétique concerne les réactions des radicaux CF_3O et CF_3O_2 avec NO . Ces réactions représentent respectivement une voie de disparition et la voie majeure de formation du radical CF_3O dans l'atmosphère.

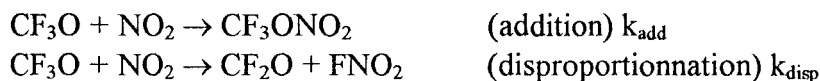
Pour l'étude cinétique du radical CF_3O avec NO , nous avons utilisé comme source du radical, la réaction très sélective de thermolyse de son dimère (CF_3OOCF_3). La valeur de la constante de vitesse ainsi obtenue, à température ambiante, est :

$$k(\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}) = (4,7 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette détermination nous a permis de mesurer la constante de vitesse de la réaction $\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}$ en utilisant un système chimique générant les deux radicaux CF_3O et CF_3O_2 . Pour ce faire, le système réactionnel a été rigoureusement modélisé par une approche analytique et numérique. La valeur de la constante de vitesse obtenue à température ambiante est :

$$k(\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}) = (1,8 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

L'étude de la réaction du radical CF_3O avec NO_2 présente à la fois un intérêt atmosphérique et théorique. Cette réaction possède en effet un mécanisme à deux voies réactionnelles possibles : une voie d'addition et une voie de disproportionnation :



Nous avons montré que, dans une gamme de pression allant de 0,5 à 9 Torr d'hélium, la constante de vitesse se trouve dans la zone de fall-off. Nos mesures expérimentales ont été complétées par des calculs théoriques de chimie quantique (M.T. Rayez, Université de Bordeaux) et de type RRKM (F. Caralp, Université de Bordeaux). Ces calculs montrent que la variation de $k = k_{\text{add}} + k_{\text{disp}}$ doit, en principe, être de forme sigmoïde. Toutefois, l'ensemble des résultats disponibles peut être simplement paramétrisé par :

$$\begin{array}{l} \text{avec} \quad k = 3,2 \times 10^{-12} + k_{\text{add}} \\ \quad \quad k_0^{\text{He}} \approx 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ \quad \quad k_{\infty} = 1,23 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{array}$$

On en déduit que la contribution relative de la voie d'addition est de 80% à pression atmosphérique et constitue donc une réaction de formation de composés "réservoirs" de CF_3O .

A l'inverse des réactions précédentes, la réaction de CF_3O avec l'ozone est d'intérêt uniquement stratosphérique ; nous avons mesuré la valeur de la constante de vitesse :

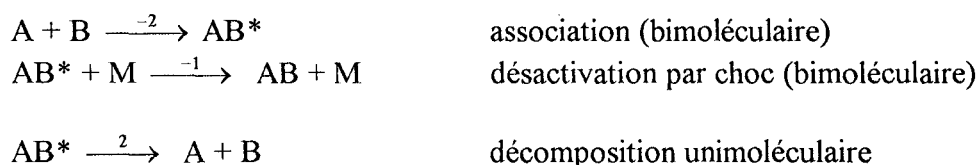
$$k_{\text{O}_3} = (1,3 \pm 0,5) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (à température ambiante).}$$

Au cours de la même étude, nous avons estimé la constante de vitesse de la réaction de CF_3O_2 avec l'ozone de l'ordre de $7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ces résultats confirment que les vitesses de ces deux réactions sont beaucoup trop lentes pour influencer sur la concentration d'ozone.

ANNEXE A

Dépendance en pression d'une réaction de recombinaison : Formalisme de Troe

Les réactions de recombinaison radicalaire peuvent être décrites comme la compétition entre une réaction unimoléculaire de décomposition et un processus physique bimoléculaire de désactivation:



Il en résulte que la constante de vitesse globale : k_{rec} dépend de la pression (ou de $[M]$, concentration totale de gaz)

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire sur l'espèce transitoire AB^* conduit à l'expression :

$$k_2[A][B] = k_2[AB^*] + k_{-1}[AB^*][M]$$

soit :

$$[AB^*] = \frac{k_2[A][B]}{k_2 + k_{-1}[M]}$$

La vitesse de la réaction s'écrit : $W = k_{\text{rec}}[A][B] = k_{-1}[AB^*][M]$

Ainsi la constante de vitesse du processus global s'écrit :

$$k_{\text{rec}} = k_2 \frac{k_{-1}[M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

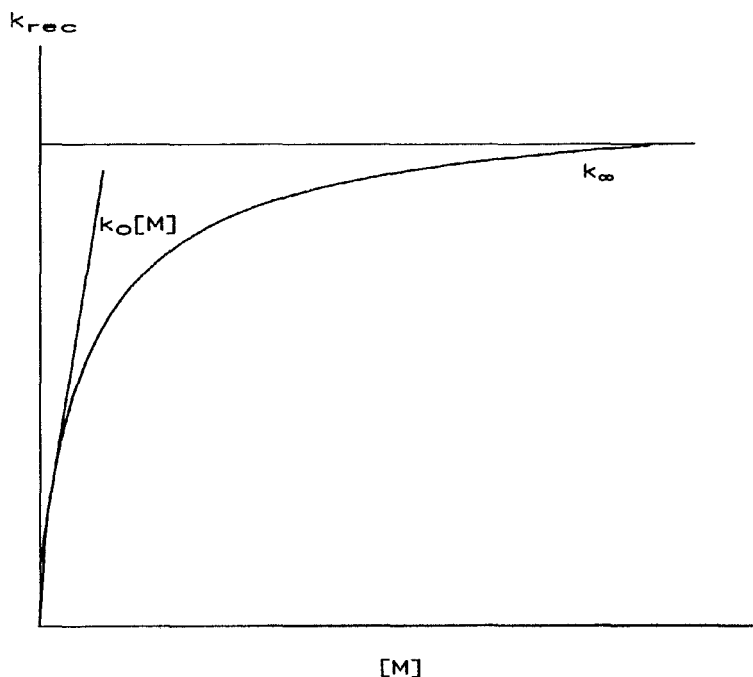
On distingue trois régimes :

* Un régime basse pression : $k_{-1}[M] \ll k_2$ alors $k_{\text{rec}} \rightarrow \frac{k_2}{k_{-1}} k_{-1}[M]$; k_{rec} est proportionnelle à $[M]$, elle est bimoléculaire et notée k_0 , $k_0 = \frac{k_2}{k_{-1}} k_{-1}[M]$.

* Un régime intermédiaire : la constante k_{rec} augmente avec $[M]$, c'est la région dite de "fall-off".

* Un régime haute pression : $k_{-1}[M] \gg k_2$ alors $k_{rec} \rightarrow k_{-2}$; k_{rec} est indépendante de $[M]$, elle est donc unimoléculaire et notée k_{∞} , $k_{\infty} = k_{-2}$.

La variation de k_{rec} en fonction de $[M]$ est représentée de la manière suivante :



Courbe théorique de Fall-Off pour une réaction de recombinaison

L'expression générale de k_{rec} peut s'écrire en fonction des valeurs limites k_0 et k_{∞} , soit :

$$k_{rec} = \frac{k_0 k_{\infty}}{k_0 + k_{\infty}}$$

Cette équation conduit à une courbe théorique dite de Lindemann-Hinshelwood qui, dans la région du "fall-off" décrit toujours des valeurs de la constante de vitesse supérieures aux valeurs expérimentales.

Pour faire correspondre valeurs expérimentales et courbe théorique, on introduit alors un facteur correctif F :

$$k_{rec} = \frac{k_0 k_{\infty}}{k_0 + k_{\infty}} F$$

soit :

$$\ln k_{rec} = \ln \frac{k_0 k_{\infty}}{k_0 + k_{\infty}} + \ln F$$

La théorie développée par Troe donne pour $\ln F$:

$$\ln F \approx \frac{\ln F_c}{1 + \left[\ln \frac{[M]}{[M]_c} \right]^2} \approx \frac{\ln F_c}{1 + \left[\ln \frac{k_0}{k_\infty} \right]^2}$$

avec $[M]_c$: valeur pour laquelle $k_{rec} = k_\alpha/2$; $F_c = 0,6$ est généralement employé et ceci conduit donc à une expression générale :

$$\log k = \log \frac{k_0 [M]}{1 + \frac{k_0 [M]}{k_\infty}} + \frac{1}{1 + \left(\log \frac{k_0 [M]}{k_\infty} \right)^2} \log 0,6$$

La variation de $\ln k_{rec}$ est donc parfaitement déterminée à partir de ces trois valeurs, k_0 , k_∞ et F_c .

ANNEXE B

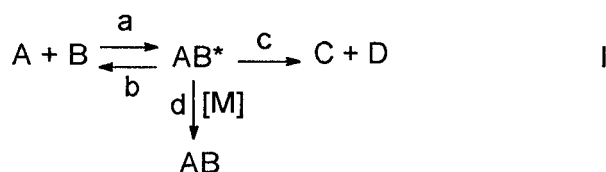
Formalisme RRKM dans le cas d'une compétition entre la stabilisation (recombinaison) et une disproportionation

Généralités

Dans ces appendices, nous présentons le principe du calcul des constantes de vitesse dans le cadre de la théorie RRKM classique (microcanonique) pour le cas particulier d'une réaction de recombinaison radicalaire ; pour les principes généraux concernant le formalisme RRKM, on renvoie le lecteur à l'ouvrage de référence de Robinson et Holbrook (1) ; par ailleurs, on a adopté les notations de Berman et Lin (2).

Les équations établies dans cet appendice servent de base à la discussion spécifique relative à la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2$ qui apparaît dans le chapitre.

Considérons une réaction bimoléculaire de recombinaison entre deux espèces A et B dans le cas le plus simple :



La voie c correspond à la formation de produits (C et D) tandis que la stabilisation par collision constitue la voie d.

En ce qui concerne cette voie d de stabilisation, on adopte l'hypothèse des collisions faibles popularisée par Troe (3) ; autrement dit, la constante de vitesse de stabilisation de l'adduit excité ($\text{AB}^* + \text{M} \rightarrow \text{AB} + \text{M}$) s'exprime par :

$$\omega = k_d [\text{M}] = \beta_c Z_{\text{LJ}} [\text{M}]$$

avec $[\text{M}]$: concentration du gaz diluant

Z_{LJ} : fréquence des collisions de Lennard-Jones

β_c : efficacité de collision ($\beta_c \leq 1$) ; sa valeur est de l'ordre de 0,1 pour l'hélium (M = hélium) et de 0,2 à 0,4 pour l'azote.

Les énergies des différents éléments du système réactif ci-dessus I (à 0 K), représentés sur la figure B-1, sont définies comme suit :

E_a : barrière de potentiel de la voie a (état de transition ET1)

$E_o + E_a$: barrière de potentiel de la voie b (inverse de a) :

ΔE_0 : différence d'énergie entre produits (C + D) et réactifs (A + B)

E'_a : barrière de potentiel de la voie inverse de c (C + D \rightarrow A + B) : état de transition ET2

$E = E^+ + E_a + E_0$ représente l'énergie de AB^* juste après la collision A + B (elle vaut au moins $E_a + E_0$ après franchissement de ET1). Un calcul simple issu de l'Approximation de l'Etat Quasi Stationnaire montre que les constantes de vitesse globales de stabilisation et de disproportionation s'expriment comme suit :

$$k_s = \frac{-1}{[A][B]} \frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_a \omega}{k_b + k_c + \omega} \quad (\text{stabilisation}) \quad \text{II}$$

$$\text{de même : } k_d = \frac{k_a k_c}{k_b + k_c + \omega} \quad (\text{disproportionation})$$

La constante globale de disparition de A (ou B) valant bien sûr $k_r = k_s + k_d$.

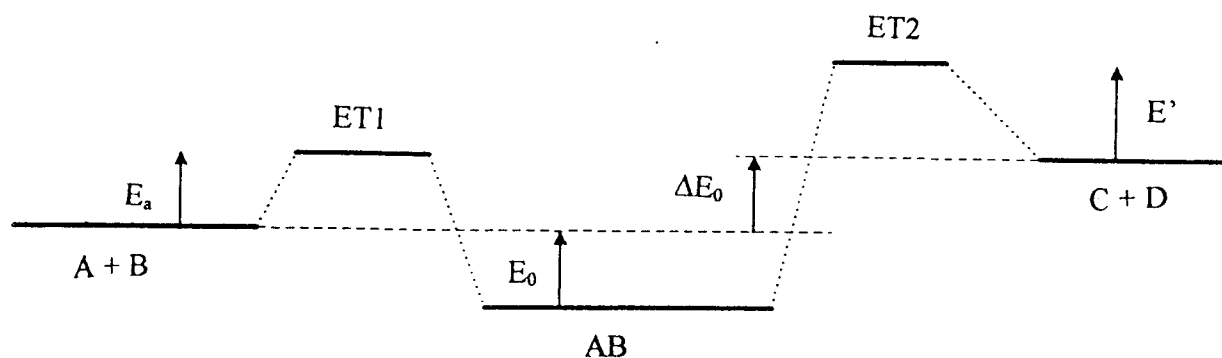


Figure B₁ : Energies des différents éléments dans le cas d'une compétition entre la stabilisation et une disproportionation.

Passage au formalisme RRKM

La théorie RRKM suppose connu l'ensemble des données énergétiques (E_o , E_a , E'_a) et les caractéristiques des états de transition ET1 et ET2 (géométries et fréquences de vibration) ainsi bien sur que celles ces espèces A, B et AB (AB^*) ; on peut alors expliciter les dépendances en énergie des valeurs de k_b et k_c (expressions microcanoniques) et procéder à l'intégration des expressions IV pour toutes les valeurs possibles de l'énergie (c'est à dire E^+ variant de 0 à $+\infty$) ; on a ainsi, par exemple, pour l'expression microcanonique de k_b en fonction de E^+ :

$$k_b(E^+) = \frac{N_1(E^+)}{h \rho(E)} \quad E = E^+ + E_a + E_o$$

avec $N_1(E^+)$: nombre d'états de vibration de ET1 dont l'énergie est comprise entre 0 et E^+

$\rho(E)$: densité d'états de vibration pour AB^* à l'énergie E^+

Tous calculs faits on arrive à :

$$k_s = \frac{Z_{tr}^*}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \int_0^\infty \frac{\omega k_b}{\omega + k_b + k_c} \rho(E) \exp\left(-\frac{E^+}{kT}\right) dE^+ \quad \text{III.1.}$$

où k_b et k_c dépendent de l'énergie, Z_{tr}^* est la fonction de partition de translation rotation de AB^* et Z_A et Z_B les fonctions de partitions totales de A et de B.

Par analogie, on a aussi :

$$k_r = \frac{Z_{tr}^*}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \int_0^\infty \frac{(\omega + k_c)}{\omega + k_c + k_b} \rho(E) \exp\left(-\frac{E^+}{kT}\right) dE^+ \quad \text{III.2.}$$

Comme la constante d'équilibre $K = [AB]/[A][B]$ se calcule facilement à partir des données thermodynamiques, l'école de Bordeaux (F. Caralp, communication privée) se sert plutôt des expressions équivalentes IV.1. et IV.2. ci-après

$$k_{stab} = \frac{K}{Z_{AB,vib}} \exp\left(-\frac{E_o + E_a}{kT}\right) \int_0^\infty \frac{\omega k_b}{\omega + k_b + k_c} \rho(E) \exp\left(-\frac{E^+}{kT}\right) dE^+ \quad \text{IV.1.}$$

$$k_{disp} = \frac{K}{Z_{AB,vib}} \exp\left(-\frac{E_o + E_a}{kT}\right) \int_0^\infty \frac{k_c k_b}{\omega + k_b + k_c} \rho(E) \exp\left(-\frac{E^+}{kT}\right) dE^+ \quad \text{IV.2.}$$

avec $k_r = k_s + k_d$.

$Z_{AB,vib}$ représente la fonction de partition de vibration de AB. Les algorithmes numériques de calcul de k_s , k_r sont établis à partir des expressions telles que IV.1. ou IV.2.

Conséquences générales

L'examen des expressions IV.1 et IV.2 permet de tirer les conclusions qualitatives suivantes :

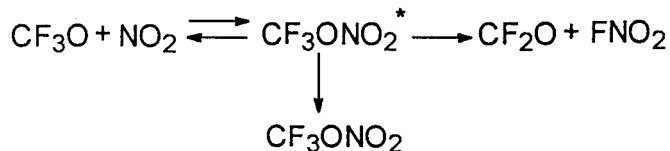
- les valeurs de k_{stab} et k_{disp} dépendent toutes deux de la pression totale par l'intermédiaire de la variable $\omega = \beta_c L_{LJ} [M]$; cependant, leurs valeurs limite haute et basse pression sont différentes ;

- k_{stab} correspond au comportement classique de fall-off ; autrement dit, à basse pression, k_{stab} est proportionnelle à la pression ($k_{stab} \propto \omega$) ; à haute pression, k_{stab} tend vers une limite finie

- k_{disp} tend vers 0 à haute pression et vers une limite finie à basse pression

- il en résulte que la forme de la constante de vitesse totale de réaction de A (ou B) : k_r présente une forme sigmoïde avec une limite finie à haute pression (k_∞) et une limite finie à basse pression (indépendante de la pression)

- le calcul montre que le rapport k_{disp}/k_{stab} dépend de manière critique des hauteurs relatives des deux barrières de potentiel : des états de transition ET1 et ET2 (figure B1) ; dans le cas particulier du mécanisme de réaction de $CF_3O + NO_2$, discuté en détail au chapitre VI.



les différentes barrières de potentiel (issues des calculs ab initio) mises en jeu sont reportées sur la figure VI-7. On constate dans ce cas précis (i) l'absence de barrière de potentiel pour l'état de transition ET1 d'entrée des réactifs ($E_a = 0$) (ii) l'infériorité de la barrière de potentiel correspondant à l'état de transition ET2 menant aux produits de disproportionation (5,5 kcal mole⁻¹ en dessous de ET1) ; il en résulte une contribution non négligeable de la voie de disproportionation et dont l'importance décroît avec la pression.

Références

- (1) P.J. Bobinson, K.A. Holbrook
Unimolecular reactions
Wiley, NY, 1972.
- (2) M.R. Berman, M.C. Lin
J. Phys. Chem., 1983, **87**, 3933.
- (3) J. Troe
Combustion Chemistry
W.C. Gardiner editor, Springer-Verlag, 1984.

