

50376
1999
355

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 1

Spécialité : Spectroscopies et Réactivité des Systèmes Chimiques

par

Nathalie GOMEZ



**ETUDES CINÉTIQUES DE QUELQUES REACTIONS
BIMOLECULAIRES DE CH_3O ET DE
LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE UNIMOLECULAIRE DE $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$**

Soutenue le 8 novembre 1999 devant la Commission d'Examen

Président	J.-C. Merlin	Université de Lille I
Rapporteurs	M.-T. Rayez	Université de Bordeaux I
	H. Hippler	Université de Karlsruhe
Examineurs	F. Caralp	Université de Bordeaux I
	F. Bohr	Université de Reims Champagne-Ardennes
	P. Devolder	Université de Lille I

Les travaux de ce mémoire ont été réalisés entre Septembre 1996 et Novembre 1999 dans le groupe "Réactions Élémentaires" du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université de Lille I. Je tiens à remercier Monsieur Louis-René Sochet, Directeur de Recherche au CNRS, pour son accueil et son soutien.

Je tiens à manifester ma gratitude aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner cette thèse :

Son Président, Monsieur Jean-Claude Merlin, Professeur à l'Université de Lille I, qui a bien voulu présider cette soutenance.

Madame Marie-Thérèse Rayez, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux I, qui montre son intérêt pour ce travail expérimental en acceptant d'être rapporteur.

Monsieur Horst Hippler, Professeur à l'Université de Karlsruhe, qui est un spécialiste, entre autres, de l'analyse théorique de la dépendance en pression d'une constante de vitesse ; il nous a fourni une cellule Haute Pression et nous a apporté de nombreuses suggestions.

Madame Françoise Caralp, Chargée de Recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux I, qui m'a initiée à diverses méthodes théoriques de calcul de constante de vitesse ; elle a contribué à l'interprétation des résultats RRKM de ce travail, et par le biais de discussions fructueuses, elle m'a démontré la complémentarité entre expérience et théorie.

Monsieur Frédéric Bohr, Maître de Conférences à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, qui nous a fourni des calculs ab initio sur les réactions bimoléculaires de CH_3O et qui a accepté de juger ce mémoire.

Monsieur Pascal Devolder, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Lille I, qui m'a dirigée tout au long de ma thèse ; grâce à ses qualités humaines, il a pu me supporter durant ces trois années.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à l'ensemble du personnel du Laboratoire et notamment pour leur disponibilité : Pascale Desgroux, Chargée de Recherche au CNRS, Valérie Vilain, Mariska Lemenu, Patrick Bartier, Bernard Lhoyez, Jean-Jacques Lédée et l'indispensable souffleur de verre Gabriel Maille ; ainsi qu'à B. Viskolcz pour ses calculs ab initio.

Je tiens également à remercier mes proches qui m'ont soutenue lors de la rédaction de ce mémoire.

Tables des Matières

	INTRODUCTION GENERALE	1
Bibliographie		6
<u>CHAPITRE I :</u>	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	
INTRODUCTION		7
I-1 NOTIONS THEORIQUES DU REACTEUR A ECOULEMENT		8
I-1-1 PROPRIETES D'UN ECOULEMENT GAZEUX		9
I-1-1-a Nombre de Knudsen : Kn		9
I-1-1-b Nombre de Reynolds : Re		10
I-1-1-c Classification des divers écoulements ; applications à nos conditions spécifiques		11
I-1-2 CARACTERISTIQUES D'UN ECOULEMENT VISQUEUX LAMINAIRE		12
I-1-2-a Loi de distribution des vitesses dans un tube cylindrique		12
I-1-2-b Loi de Poiseuille : formules théoriques et détermination expérimentale		13
I-1-2-c Equation de continuité de l'écoulement		15
I-1-2-d Condition de l'écoulement "piston"		16
I-1-2-e Zone d'établissement du régime stationnaire		17
I-2 DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE		19
I-2-1 ETABLISSEMENT DE L'EQUATION DE VITESSE D'UNE REACTION ELEMENTAIRE EN PHASE GAZEUSE		19

I-2-2	CACUL DES DIVERS PARAMETRES PHYSIQUES	21
I-2-2-a	Vitesse moyenne d'écoulement \bar{v}	21
I-2-2-b	Concentrations	22
I-2-2-c	Valeurs corrigées de la pression (P_c), de la vitesse moyenne d'écoulement (v_c) et des concentrations ($[i]_c$)	22
I-2-3	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	23
I-2-3-a	Mesure de $k_{w, app}$ (s^{-1})	24
I-2-3-b	Mesure de K_{app} (s^{-1})	24
I-2-3-c	Calcul de k ($cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$)	24
I-2-3-d	Influence de la diffusion	25
I-3	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	27
I-3-1	ALIMENTATION EN GAZ DU REACTEUR A ECOULEMENT	27
I-3-1-a	Purification des gaz	28
I-3-1-b	Mesure des débits gazeux	30
I-3-2	MESURES PAR ABSORPTION U.V.	30
I-3-3	LE REACTEUR A ECOULEMENT	31
I-3-3-a	Description du réacteur	32
I-3-3-b	Différents dispositifs expérimentaux	34
I-3-3-c	Différents régimes dans l'écoulement gazeux	36
I-4	DETECTION PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER (FIL)	36
I-4-1	PRINCIPE DE LA FIL	37
I-4-2	SYSTEME LASER	39
I-4-2-a	Laser YAG	39
I-4-2-b	Laser à colorant	40
I-4-3	ACQUISITION ET TRAITEMENT DU SIGNAL	42
I-4-3-a	Acquisition de la fluorescence	42
I-4-3-b	Traitement du signal	43
I-5	TYPES D'ERREURS	45
I-6	CONTROLE DES REACTIONS HETEROGENES	46

CHAPITRE II :**ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE
DE LA REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{He}$**

INTRODUCTION	51
II-1 BIBLIOGRAPHIE DE LA REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	52
II-2 ETUDE PRELIMINAIRE DU RADICAL CH_3O	55
II-2-1 MODES DE PRODUCTION DE CH_3O EN REACTEUR A ECOULEMENT	56
II-2-1-a Sélectivité de la formation de CH_3O : étude bibliographique	56
II-2-1-b Comparaison des mérites de ces trois réactions de formation	57
II-2-2 DETECTION DU RADICAL METHOXYLE PAR FIL	59
II-2-3 DOSAGE DE CH_3O	60
II-2-4 REACTIONS SECONDAIRES DE CH_3O	61
II-2-4-a Comparaison de quelques revêtements	61
II-2-4-b Réaction homogène : $2\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{Produits}$	62
II-3 VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	63
II-3-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS AU VOISINAGE DE 1 TORR	64
II-3-2 DISCUSSION : ORIGINES POSSIBLES DU SIGNAL RESIDUEL	67
II-3-2-a Influence des corrections de diffusion et du gradient de pression	67
II-3-2-b Origine de la non-linéarité du signal de CH_3O : quelques hypothèses	69
II-3-2-c Analyse finale des données	73
II-3-3 CONCLUSION	74
II-4 REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$: ETUDE EXPERIMENTALE A PRESSION ET TEMPERATURE VARIABLES	75

II-4-1	MESURE CINETIQUE A PRESSION VARIABLE ET A 298 K	75
II-4-1-a	Conditions expérimentales et résultats	75
II-4-1-b	Discussion	79
II-4-2	MESURE CINETIQUE A TEMPERATURE VARIABLE	80
II-4-2-a	Résultats	80
II-4-2-b	Discussion	84
II-5	REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{He}$: ETUDE THEORIQUE ET MECANISTIQUE	84
II-5-1	RESULTATS MOYENNE PRESSION	85
II-5-2	ANALYSE THEORIQUE : CALCULS <i>AB INITIO</i> ET RRKM	86
II-5-2-a	Calculs <i>ab initio</i> préliminaires	86
II-5-2-b	Analyse RRKM	87
II-6	CONCLUSION DU CHAPITRE	93
	Bibliographie du chapitre II	94

CHAPITRE III :

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA DECOMPOSITION DE $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$
--

INTRODUCTION	97
III-1 ETUDE BIBLIOGRAPHIE DE LA DECOMPOSITION DE $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	97
III-2 CONDITIONS GENERALES DE L'ETUDE	99
III-2-1 GENERATION ET DETECTION DU RADICAL	99
III-2-1-a Source du radical	99
III-2-1-b Revêtement et réacteur appropriés	101

III-2-1-c	Détection du radical éthoxyle	103
III-2-2	DOSAGE DE C ₂ H ₅ O	104
III-3	ETUDE EXPERIMENTALE A BASSE PRESSION DE LA REACTION DE DECOMPOSITION UNIMOLECULAIRE DE C₂H₅O ET C₂D₅O	106
III-3-1	DETECTION DES PRODUITS DE REACTION	106
III-3-2	ETUDE DE LA DEPENDANCE EN PRESSION A PLUSIEURS TEMPERATURES : COURBES DE FALLOFF	108
III-3-2-a	Conditions expérimentales et résultats	109
III-3-2-b	Discussion	116
III-3-3	ETUDE DE LA DEPENDANCE EN TEMPERATURE AU VOISINAGE DE 3×10 ¹⁶ MOLECULE.CM ³ D'HELIUM	117
III-3-3-a	Résultats	117
III-3-3-b	Discussion	120
III-4	ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION C₂H₅O \xrightarrow{k} Produits	121
III-4-1	ETUDE EXPERIMENTALE A HAUTE PRESSION	121
III-4-2	ETUDE THEORIQUE	121
III-4-2-a	Calculs <i>ab initio</i>	122
III-4-2-b	Formalisme de Troe	124
III-4-2-c	Analyse RRKM	126
III-4-2-d	Discussion	128
III-5	CONCLUSION DU CHAPITRE	130
	Bibliographie du chapitre III	132

CHAPITRE IV :

ETUDE EXPERIMENTALE DE REACTIONS BIMOLECULAIRES DE CH₃O

INTRODUCTION	134
IV-1 ETUDE BIBLIOGRAPHIE DES REACTION CH₃O + XH	135
IV-2 CINETIQUE DES REACTIONS DE CH₃O AVEC LES ALDEHYDES	136
IV-2-1 CONDITIONS GENERALES DE L'ETUDE	136
IV-2-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	137
IV-2-2-a Résultats de l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{P1}$	137
IV-2-2-b Résultats de l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_2} \text{P2}$	140
IV-2-3 DISCUSSION	144
IV-3 CINETIQUE DES REACTIONS DE CH₃O AVEC LES CYCLOHYDROCARBURES	146
IV-3-1 CONDITIONS GENERALES DE L'ETUDE	146
IV-3-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	148
IV-3-3 DISCUSSION	153
IV-3-3-a Données de la chimie quantique pour une réaction modèle	153
IV-3-3-b Comparaison avec les données bibliographiques	155
IV-3-3-c Comparaison avec le radical OH	155
IV-3-3-d Conclusion	156
IV-4 CONCLUSION DU CHAPITRE	157
Bibliographie du chapitre IV	159
CONCLUSION GENERALE	162

ANNEXES

A	MESURE DU GRADIENT DE PRESSION	166
B	DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE RADICAUX	167
I	Cas d'un mélange pur	167
II	Cas d'un mélange binaire	168
C	SYNTHESE DE PRODUITS	170
I	Synthèse du méthylnitrite CH_3ONO	170
II	Synthèse du formaldéhyde : CH_2O	171
D	MESURE DE DEBIT	172
I	Mesure des débits par débitmètre massique	172
II	Mesure des débits par la méthode Pression / Temps	174
E	ABSORPTION ULTRA VIOLETTE	175
I	Dosage de NO_2 par U.V.	175
II	Dosage de CH_2O par U.V.	176
F	ANALYSE THEORIQUE DE LA DEPENDANCE EN PRESSION DE LA CONSTANTE DE VITESSE D'UNE REACTION DE DISSOCIATION UNIMOLECULAIRE	177
I	Théorie de Lindemann	177
II	Théorie RRKM	180
II-1	Expression des constantes de vitesse	180
II-2	Principe du calcul	182
II-3	Cas particuliers des états de transition lâches : réaction de recombinaison sans barrière	184
III	Traitement d'une réaction à deux chemins avec un formalisme RRKM : Cas de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{M}$	186
IV	Formalisme de Troe	189
	Bibliographie des annexes	191

INTRODUCTION GENERALE

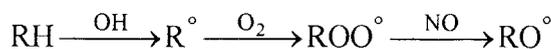
L'atmosphère peut être considérée comme un vaste réacteur où toute espèce chimique peut subir des transformations par réaction chimique ou photolyse. Depuis plusieurs décennies, l'impact environnemental des émissions anthropiques est étudié par la communauté scientifique et certains phénomènes tels que le "trou" d'ozone en zones polaires et le réchauffement possible de la planète sont maintenant très médiatisés.

Pour agir sur ces phénomènes complexes, il faut les comprendre et les quantifier ; et dans un souci de contrôle, voire de réduction des nuisances liées aux polluants, de nombreux modèles atmosphériques sont maintenant développés. Toutefois, pour que ces modèles de simulation de l'atmosphère progressent en fiabilité et en caractère prédictif, il faut que leurs données d'entrée (nature et volume des émissions de Composés Organiques Volatils, constantes de vitesse et produits de leurs réactions, etc...) soient connues et fiables.

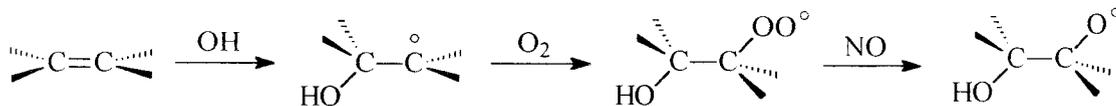
L'équipe "Réactions Élémentaires" du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion s'inscrit dans ce cadre de la mesure de constantes de vitesse d'intérêt atmosphérique ou combustionnel. Le devenir de certains radicaux alcoyles (RO) étant peu ou mal connu (*Atkinson, 1997*), nous nous sommes intéressés à ces derniers.

Précisons maintenant l'importance atmosphérique des radicaux alcoyles. Les radicaux RO sont des espèces importantes aussi bien dans la combustion des hydrocarbures que dans la chimie atmosphérique (*Carter et al., 1976*) ; dans l'atmosphère ils interviennent comme espèces intermédiaires dans trois processus d'oxydation des COV dont l'étape initiale est la suivante :

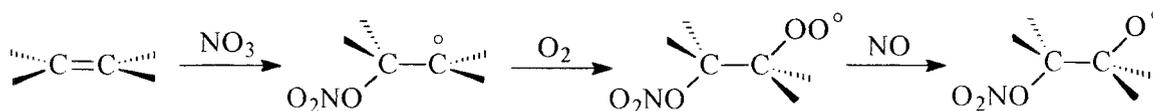
- la réaction d'abstraction du radical OH avec les alcanes



- la réaction d'addition de OH sur la double liaison des alcènes



- la réaction d'addition de NO₃ (la nuit) sur la double liaison des alcènes



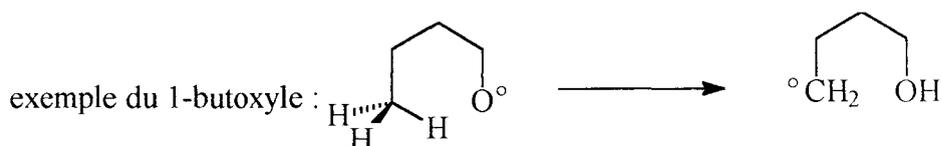
Plus précisément, leurs réactions de formation dépendent de la teneur atmosphérique en oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) :

- si $[\text{NO}_x]$ est faible : $2 \text{RO}_2 \rightarrow 2 \text{RO} + \text{O}_2$
- si $[\text{NO}_x]$ est élevée : $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$

ou : $\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{O}_2$ puis $\text{RO}_2\text{H} \xrightarrow{h\nu} \text{RO} + \text{OH}$

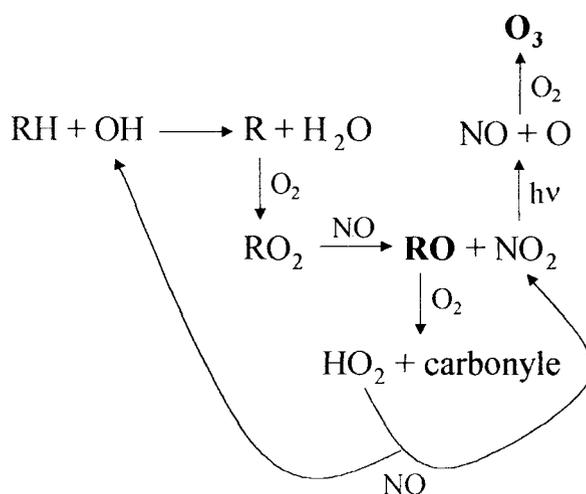
Quant à leurs réactions de consommation, ces radicaux alcoyles peuvent réagir selon 3 voies pour former des aldéhydes, cétones, alcools, etc... :

- abstraction d'un atome d'hydrogène par O_2
exemple de l'éthoxyyle : $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$
- décomposition unimoléculaire
exemple du 1-pentoxyle : $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9 + \text{CH}_2\text{O}$
- isomérisation



Pour les alcoyles dont le groupement R contient moins de 4 carbones, la réaction avec l'oxygène de l'air est majoritaire ; au contraire, pour les β -hydroxyalcoyles, les réactions de décomposition et d'isomérisation sont prépondérantes.

Il est à noter qu'en première approximation, la concentration d'ozone (O_3) est proportionnelle au rapport des concentrations de dioxyde d'azote (NO_2) et de monoxyde d'azote (NO). Le schéma simplifié ci-dessous explicite le rôle des radicaux RO dans la conversion $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ (exemple d'une atmosphère polluée) :



Dans une revue récente, *Atkinson, 1997* insiste sur le fait que les constantes de vitesse des réactions de consommation des RO sont trop peu fiables pour décrire correctement les processus de physico-chimie atmosphérique inclus dans les modèles de simulation ("The rate constants for the decomposition, isomerization and reaction with O₂ of most alkoxy radicals of importance in the troposphere are neither quantitatively known nor can they be reliably estimated").

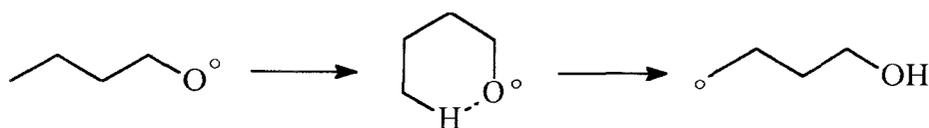
Les réactions avec l'oxygène de l'air sont assez bien connues pour les alcoyles d'au plus 3 carbones ; *Atkinson, 1997* a proposé une formule reliant la constante de vitesse (en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) de la réaction RO + O₂ à température ambiante et pression atmosphérique au nombre n d'hydrogènes pouvant être arrachés et à l'enthalpie de réaction ΔH_{r, O₂} (en kJ.mol⁻¹) :

$$k_{O_2} = 4 \times 10^{-19} \times n \times \exp(-6,7 \times 10^{-2} \times \Delta H_{r, O_2})$$

Au contraire, les constantes de vitesse de décomposition sont déterminées de manière indirecte ou seulement estimées (*Batt et Milne, 1977* ; *Choo et Benson, 1981*). *Atkinson, 1997* a aussi proposé une loi empirique pour accéder à l'énergie d'activation de la réaction de décomposition (E_d) à partir de l'enthalpie de réaction correspondante (les énergies sont en kJ.mol⁻¹) et du potentiel d'ionisation du groupement partant (PI en eV) :

$$E_d = (10,0 \times PI - 33,9) + 0,36 \times \Delta H_{r, d}$$

Pour les isomérisations, les mesures cinétiques sont plus indirectes. Dès 1977, *Baldwin et al.*, avaient suggéré que l'énergie seuil de la réaction d'isomérisation d'un alcoyle (considérée comme une abstraction intramoléculaire) est la somme de deux contributions : tension de cycle de l'intermédiaire et énergie d'activation de la réaction d'abstraction d'un atome H (estimée par analogie avec celle de l'abstraction par OH) ; un exemple est donné pour le 1-butoxyle :



Atkinson, 1997 a proposé trois séries de paramètres d'Arrhénius en fonction du groupement portant l'atome H (CH₃, CH₂ ou CH).

D'autre part, des calculs *ab initio* récents (*Viskolcz et al., 1996* et *Lendvay et Viskolcz, 1998*) ont montré que cette loi d'additivité est assez bien vérifiée pour quelques radicaux alkyles

(abstraction par $\text{—}\overset{\circ}{\text{C}}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$) et pour le radical 1-butoxyle (abstraction par $\text{—}\overset{\circ}{\text{C}}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$). La théorie

suggère donc un protocole possible pour l'estimation des énergies d'activation des isomérisations : dans le cas du 1-butoxyle, l'énergie d'activation d'isomérisation est la somme de l'énergie de la tension de cycle intermédiaire et de l'énergie d'activation de la réaction d'abstraction d'un atome H suivante : $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_4\text{H}_{10}$. Toutefois le manque de données concernant les abstractions bimoléculaires du type $\text{CH}_3\text{O} + \text{XH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{X}$ (XH = alcane, alcène, aldéhyde, etc...) ne permet pas la validation de ces prédictions (*Tsang et Hampson, 1986*).

Dans le but de compléter les bases de données existantes, nous avons mené des études cinétiques de quelques réactions importantes des deux premiers alcoxyles : le méthoxyle (CH_3O) et l'éthoxyle ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$). Ce sujet est partie prenante d'un travail collectif effectué au sein d'un contrat européen dont le titre anglais est l'acronyme suivant : SARBVOC (Structure Activity Relationships for reactions in the degradation of Biogenic Volatile Organic Compounds).

Pour ce travail de thèse, nous avons utilisé la technique du Réacteur à Ecoulement couplée à une détection du radical par fluorescence induite par laser. Ce travail a été réalisé dans des conditions de pseudo-premier ordre par rapport au radical (exemple : $[\text{CH}_3\text{O}] \ll [\text{Réactif}]$) et avec des pressions de l'ordre du Torr. En parallèle avec nos mesures, l'équipe de Photolyse Laser du Laboratoire a également étudié certaines réactions à des pressions plus élevées et, en collaboration avec plusieurs équipes de recherche mentionnées ci-après, des calculs théoriques ont été menés afin de prévoir les chemins réactionnels, les constantes de vitesse, états de transition, etc... :

- Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Bordeaux I, UMR 5803 CNRS, 33405 Talence Cedex, France (F. Caralp, M.T. Rayez, R. Méreau)
- Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie de l'Université de Karlsruhe, Kaiserstrasse 12, 76128 Karlsruhe, Allemagne (H. Hippler, B. Viskolcz, F. Striebel)
- Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, UPRES-A Q6089, 51687 Reims Cedex 2, France (E. Henon, F. Bohr, J. Brion)

En sus d'une introduction et d'une conclusion générales, ce mémoire comporte quatre chapitres :

Le chapitre I décrit la technique expérimentale et le protocole de détermination de constantes de vitesse.

Le chapitre II est consacré à la validation du dispositif expérimental employé et à l'étude de la réaction de recombinaison $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + (\text{He})$ à plusieurs températures et pressions. Ces mesures, associées aux résultats de la Photolyse Laser et aux calculs théoriques ont permis l'élaboration d'un mécanisme réactionnel détaillé.

Le chapitre III présente la dépendance en température et pression de la réaction de décomposition unimoléculaire de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Comme pour l'étude du chapitre II, nos mesures à basse pression ont été associées à des mesures à plus haute pression et confrontées à des calculs de chimie quantique. Cette étude directe de décomposition à basse pression est la première engagée à ce jour.

Le chapitre IV rapporte les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires de CH_3O avec plusieurs réactifs : deux donneurs d'hydrogène (le formaldéhyde CH_2O et l'acétaldéhyde CH_3CHO) et une série de cyclohydrocarbures (cyclohexane $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$, cyclohexène $\text{c-C}_6\text{H}_{10}$ et cyclohexadiène 1,4- $\text{c-C}_6\text{H}_8$). Ces déterminations constituent, à notre connaissance, les premières mesures directes de ces constantes de vitesse.

Bibliographie

Atkinson R., "Atmospheric Reactions of Alkoxy and β -Hydroxyalkoxy Radicals", *Int. J. Chem. Kin.*, 29, 99 (1997)

Baldwin A.C., Barker J.R., Golden D.M. et Hendry D.G., "Photochemical Smog. Rate Parameter Estimates and Computer Simulations", *J. Phys. Chem.*, 81, 2483 (1977)

Batt L. et Milne R.T., "The Gas-Phase Pyrolysis of Alkyl Nitrites. IV. Ethyl Nitrite", *Int. J. Chem. Kin.*, 9, 549 (1977)

Carter W.P.L., Darnall K.R., Lloyd A.C., Winer A.M. et Pitts J.N. Jr., "Evidence for alkoxy radical isomerization in photooxidations of C_4 - C_6 alkanes under simulated atmospheric conditions", *Chem. Phys. Lett.*, 42, 22 (1976)

Choo K.Y. et Benson S.W., "Arrhenius Parameters for the Alkoxy Radical Decomposition Reactions", *Int. J. Chem. Kin.*, 13, 833 (1981)

Lendvay G. et Viskolcz B., "Ab initio studies of the Isomerization and Decomposition Reactions of the 1-Butoxy Radical", *J. Phys. Chem. A.*, 102, 10777 (1998)

Tsang W. et Hampson R.F., "Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1244 - 1246 (1986)

Viskolcz B., Lendvay G., Körtvélyesi T. et Seres L., "Intramolecular H Atom Transfer Reaction in Alkyl Radicals and the Ring Strain Energy in the Transition Structure", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3006 (1996)

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

INTRODUCTION

Le groupe "Réactions Élémentaires" s'est développé au Laboratoire dans le but de mesurer des constantes de vitesse de réactions d'intérêt atmosphérique ou combustionnel. Les deux techniques les plus usitées dans le monde pour déterminer les constantes de vitesse sont présentes au Laboratoire :

- * le réacteur à écoulement et décharge micro-ondes
- * le réacteur quasi-statique et photolyse laser

Ces techniques expérimentales sont complémentaires tant pour leur gamme de pression que pour l'amorçage de la réaction. En effet la première est utilisée à basse pression (de l'ordre du Torr) pour mesurer des constantes de vitesse dans la gamme 10^{-15} à 10^{-10} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Quant à la deuxième méthode, elle permet de travailler à plus haute pression (environ 0,07 à 1 bar voire quelques centaines de bar (*Hippler et al., 1999*)). L'autre différence réside dans le mode de formation du radical dont on étudie la réaction : en réacteur à écoulement, on utilise la dissociation moléculaire en décharge électrique micro-ondes (ce qui évite les électrodes in situ) ; au contraire, en réacteur quasi-statique, on photolyse un précurseur de radicaux.

Ces deux variantes peuvent être couplées aux techniques spectroscopiques suivantes, avec une détection soit résolue dans le temps (réacteur quasi-statique) soit résolue dans l'espace (réacteur à écoulement) :

- * spectrométrie de masse
- * résonance paramagnétique électronique
- * fluorescence de résonance
- * fluorescence induite par laser

Le réacteur à écoulement permet en outre de générer une grande variété d'espèces labiles. Cependant, contrairement au réacteur quasi-statique et photolyse laser, la mesure de la constante de vitesse homogène entre en compétition avec les réactions hétérogènes des espèces labiles (c'est-à-dire la perte des radicaux aux parois). Ceci constitue un inconvénient du réacteur à écoulement et décharge micro-ondes.

Lors de notre stage de D.E.A., nous nous étions familiarisé avec la technique du réacteur quasi-statique ; puis pour notre travail de thèse, nous avons travaillé avec le réacteur

à écoulement équipé d'une technique de détection par fluorescence induite par laser. C'est une technique très sensible et sélective puisqu'elle est fondée sur l'exploitation des propriétés spectroscopiques d'une espèce.

Ce chapitre est consacré à la description des principes et caractéristiques du dispositif expérimental. Il présente également le protocole de détermination de la constante de vitesse recherchée.

I-1 NOTIONS THEORIQUES DU REACTEUR A ECOULEMENT

Le principe du réacteur à écoulement est extrêmement simple : au sein d'un écoulement de gaz inerte pompé à grande vitesse, on introduit successivement un radical A et un réactif B en fort excès entre lesquels on veut étudier la cinétique de réaction. La position du point de mélange de ces deux espèces est mobile au sein de l'écoulement, et en un point situé plus en aval, on mesure la concentration résiduelle d'une des deux espèces (par exemple A) au moyen d'une méthode spectroscopique appropriée. Par l'intermédiaire de la distance mélange-détection, le temps de réaction entre ces deux espèces A et B est variable.

En déplaçant plusieurs fois le point de mélange, on obtient le profil de concentration de l'espèce en fonction de ce temps de réaction et on en déduit assez simplement la constante de vitesse recherchée.

Cette dernière étape nécessite de déconvoluer les grandeurs physiques liées à l'écoulement (vitesse d'écoulement, diffusion, etc...) de celles purement chimiques (la réactivité) ; il faut donc caractériser précisément l'écoulement.

I-1-1 PROPRIETES D'UN ECOULEMENT GAZEUX

Pour mesurer une constante de vitesse de réaction dans un écoulement cylindrique, il paraît indispensable que toutes les espèces chimiques (par exemple A et B) aient le même temps de séjour dans toute la section droite du tube cylindrique. En toute rigueur, ceci n'est réalisé que lorsque toutes les espèces suivent un écoulement de type "piston" au sein du tube.

Ce type d'écoulement est établi quand la concentration de chaque espèce est uniforme le long d'un rayon et dans une tranche de volume dV quelconque de l'écoulement ; autrement dit, il n'y a pas de gradient radial de concentration. Cette condition peut être réalisée soit lorsque la vitesse axiale de diffusion des espèces est faible, soit lorsque la vitesse radiale de diffusion des espèces est grande ; en particulier à basse pression, cette dernière condition est aisément respectée. Cependant, dans ce cas, la diffusion axiale est également rapide ; ceci implique qu'il faut en tenir compte pour l'espèce minoritaire.

Nous verrons au paragraphe I-1-2-d les conditions à respecter afin d'obtenir un écoulement de type "piston" et au paragraphe I-2-3-d comment tenir compte des effets de diffusion.

L'écoulement gazeux dans un tube cylindrique est défini par deux nombres sans dimension : le nombre de Knudsen (Kn) et le nombre de Reynolds (Re) qui permettent de définir totalement le type d'écoulement (*Brun et al., 1968 ; Comolet et Bonnin, 1973 ; Ouziaux et Perrier, 1978 ; Rieutord, 1997*). Dans la plupart de nos expériences, l'hélium étant l'espèce majoritaire du système, tous les calculs sont effectués en ne considérant que ce gaz.

I-1-1-a Nombre de Knudsen : Kn

C'est un nombre adimensionnel qui différencie deux types d'écoulement : visqueux ou moléculaire. Il est défini comme le rapport du libre parcours moyen de l'hélium (λ) sur le diamètre (d) du réacteur, λ et d étant exprimés dans la même unité (m) :

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{I-1})$$

D'après la théorie cinétique des gaz (*Melville et Gouwenlock, 1964*), le libre parcours moyen est défini comme suit :

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z} \quad (\text{I-2})$$

avec \bar{c} : vitesse d'agitation thermique (m.s^{-1})
 Z : fréquence de collisions (s^{-1})

La fréquence de collisions (en s^{-1}) est définie par :

$$Z = \frac{\sqrt{2} \times \pi \times \sigma^2 \times \bar{c} \times P}{k_b \times T} \quad (\text{I-3})$$

avec σ : diamètre moléculaire du gaz (m)
 P : pression dans le réacteur (Pa)
 k_b : constante de Boltzmann soit $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
 T : température dans le réacteur (K)

En remplaçant I-3 dans I-2, nous obtenons :

$$\lambda = \frac{k_b \times T}{\sqrt{2} \times \pi \times \sigma^2 \times P} \quad (\text{I-4})$$

Le libre parcours moyen dépend donc de la température, de la pression (en $1/P$) et de la nature du gaz constituant l'écoulement (par l'intermédiaire de σ).

I-1-1-b Nombre de Reynolds : Re

C'est aussi un nombre adimensionnel qui caractérise la nature de l'écoulement : laminaire ou turbulent. Il est donné par la relation suivante :

$$\text{Re} = \frac{d \times \bar{v} \times \rho}{\mu} \quad (\text{I-5})$$

avec d : diamètre du réacteur (m)
 \bar{v} : vitesse moyenne du fluide dans le réacteur (m.s^{-1})
 ρ : masse volumique du fluide (kg.m^{-3})
 μ : viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

Par l'intermédiaire de la masse volumique, le nombre de Reynolds dépend essentiellement de la pression.

I-1-1-c Classification des divers écoulements ; applications à nos conditions spécifiques

Ce sont les valeurs des nombres de Knudsen et de Reynolds qui déterminent la nature de l'écoulement dans le réacteur :

$Kn < 10^{-2}$: dans ce cas, le libre parcours moyen des molécules de l'écoulement est très petit devant la dimension transversale du réacteur. L'écoulement est de type visqueux et peut être considéré comme un fluide afin d'utiliser les équations de la mécanique des fluides.

$Kn > 1$: le gaz se trouve sous faible pression ; les molécules de l'écoulement sont dans un état raréfié, elles ont donc un libre parcours moyen suffisamment grand pour que les réactions aux parois soient dominantes par rapport aux collisions bimoléculaires.

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

Dans nos conditions expérimentales, le nombre de Knudsen obtenu est toujours inférieur à 10^{-2} . La gamme de pressions étant de 0,45 à 9,80 Torr, le libre parcours moyen est compris entre $0,1 \times 10^{-4}$ et 2×10^{-4} m à 248 K et entre $0,2 \times 10^{-4}$ et $3,8 \times 10^{-4}$ m à 483 K. Le tableau I-1 donne les valeurs limites de Kn pour les pressions et températures extrémales :

$Kn \times 10^2$	248 K	483 K
0,45 Torr	0,99	1,92
9,80 Torr	0,04	0,09

$d = 2 \times 10^{-2}$ m ; $\sigma_{He} = 2,55 \times 10^{-10}$ m (*CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1990, a*)

Tableau I-1 : Valeurs extrémales de K_n

La valeur obtenue à 0,45 Torr et 483 K est bien supérieure à 10^{-2} mais nous n'avons pas effectué d'expériences dans ces conditions. En effet, à cette très faible pression, nous n'avons mesuré que des constantes de vitesse à température ambiante.

Nous travaillons donc en régime visqueux.

Pour le nombre de Reynolds, l'écoulement est dit laminaire si $Re < 2000$ et il est turbulent si $Re > 4000$. Lorsque le régime est laminaire, la diffusion due à l'agitation moléculaire est très faible ; ainsi on peut considérer que les vecteurs vitesses des molécules sont parallèles. Au contraire pour un régime turbulent, la diffusion due à l'agitation

moléculaire est si rapide qu'elle engendre un mouvement désordonné des molécules. Un régime intermédiaire est observé pour un nombre de Reynolds compris entre 2000 et 4000.

Dans nos conditions extrémales, le nombre de Reynolds est toujours bien inférieur à 2000. Le tableau suivant donne les valeurs limites de Re pour les pressions et températures extrémales et une vitesse d'écoulement de 8000 cm.s^{-1} (vitesse maximale) :

Re	248 K	483 K
0,45 Torr	10	3
9,80 Torr	230	75

$d = 2 \times 10^{-2} \text{ m}$; ρ_{He} est calculé à partir de la loi des gaz parfaits soit par exemple : $1,16 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3}$ à 248 K et 0,45 Torr ; $\mu_{\text{He}} = 17,6 \times 10^{-6} \text{ Pa.s}$ à 248 K et $27,8 \times 10^{-6} \text{ Pa.s}$ à 483 K (valeur limite basse pression, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1990, b*)

Tableau I-2 : Valeurs extrémales de Re

Nous travaillons donc en régime laminaire.

CONCLUSION

Les conditions expérimentales utilisées permettent de travailler en écoulement de type visqueux laminaire. Dans ce cas, toutes les molécules suivent des trajectoires parallèles à l'axe du réacteur avec conservation de la vitesse. Ainsi, on peut facilement différencier les variations de concentrations dues à la réaction chimique de celles dues au transport de matière.

I-1-2 CARACTERISTIQUES D'UN ECOULEMENT VISQUEUX LAMINAIRE

I-1-2-a Loi de distribution des vitesses dans un tube cylindrique

En régime laminaire, la vitesse d'écoulement des molécules d'une même section droite varie en fonction de leur distance r par rapport à l'axe du tube cylindrique. La vitesse

d'écoulement possède un profil radial de distribution parabolique (*Howard, 1979*) dont l'expression est la suivante :

$$v(r) = 2 \times \bar{v} \times \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (\text{I-6})$$

avec $v(r)$: vitesse d'écoulement à une distance r de l'axe (m.s^{-1})

\bar{v} : vitesse moyenne d'écoulement (m.s^{-1})

r : distance par rapport à l'axe (m)

R : rayon du tube cylindrique (m)

La vitesse moyenne d'écoulement est donnée par l'expression :

$$\bar{v} = \frac{1}{\pi \times R^2} \int_0^R 2 \times \pi \times r \times v(r) \times dr = \frac{Q}{S} \quad (\text{I-7})$$

avec Q : débit volumique total ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)

S : section du tube cylindrique (m^2)

La figure I-1 montre le profil des vitesses selon le rayon du tube ; l'équation I-6 montre que la vitesse est maximale au centre du tube ($2 \times \bar{v}$) et nulle à la paroi :

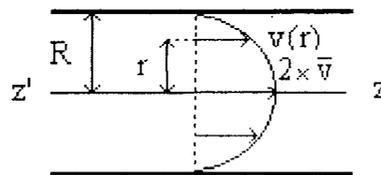


Figure I-1 : Distribution des vitesses d'écoulement dans un tube cylindrique

I-1-2-b Loi de Poiseuille : formules théoriques et détermination expérimentale

Les traités de mécanique des fluides établissent que dans un tube cylindrique, un écoulement visqueux laminaire à faible pression 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 ($\frac{\Delta P}{\Delta z}$) est constant (*Howard, 1979*). Il s'exprime en unités C.G.S. par :

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

avec ΔP : variation de pression ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$)

Δz : variation de la zone réactionnelle (cm)

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

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

R : rayon du tube (cm)

Nous préférons exprimer ce gradient de pression en Torr.cm^{-1} , ce qui donne :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = 5,9.10^{-3} \times \frac{\mu \times v}{R^2} \quad (\text{I-9})$$

avec ΔP : variation de pression (Torr)

Pour un écoulement d'hélium à température ambiante, cette relation peut aussi s'écrire :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \Phi_{\text{th}} \times \frac{\bar{v}}{R^2} \quad (\text{I-10})$$

avec $\Phi_{\text{th}} = 1,17 \times 10^{-6} \text{ Torr.s}$ à 298 K

Dans nos conditions de travail (c'est-à-dire sur des distances réactionnelles allant jusqu'à 45 cm), ce gradient n'est pas négligeable ; il influence le calcul de la pression (et donc des concentrations), celui de la vitesse de l'écoulement et donc, in fine, celui de la constante de vitesse observée ; ces deux paramètres (pression et vitesse d'écoulement) interviennent en effet lors du calcul de la constante de vitesse recherchée. Nous avons donc jugé nécessaire de mesurer le coefficient expérimental Φ_{exp} et de le comparer à Φ_{th} ; les résultats obtenus sont rassemblés dans l'annexe A.

L'ensemble des mesures à différents débits d'hélium et différentes pressions nous a permis de déterminer la valeur moyenne suivante : $\Phi_{\text{exp}} = 1,15 \times 10^{-6} \text{ Torr.s}$, en bon accord avec la valeur théorique. Ainsi pour corriger les paramètres (P, v, concentrations...) nous avons considéré la valeur expérimentale puisque c'est elle qui détermine la pression réelle en chaque point du réacteur ; à titre d'exemple, pour une vitesse d'écoulement de 40 m.s^{-1} , la chute de pression sur une distance de 50 cm est de 0,23 Torr ; ce qui est considérable lorsqu'on travaille au voisinage de 1 Torr.

I-1-2-c Equation de continuité de l'écoulement

Considérons une espèce A en écoulement visqueux laminaire dans un cylindre ; nous devons prendre en compte les effets des interactions entre écoulement, diffusion et réaction chimique ($A \xrightarrow{k} \text{Produit}$, avec k : constante de vitesse de premier ordre homogène, en s^{-1}). Ainsi, faut-il considérer l'équation de continuité de l'écoulement (Keyser, 1984) et la concentration locale de A ($[A](r,z)$) obéit à :

$$2 \times \bar{v} \times \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \times \frac{\partial[A]}{\partial z} = D \times \frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial[A]}{\partial r} \right) + D \times \frac{\partial^2[A]}{\partial z^2} - k \times [A] \quad (\text{I-11})$$

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

r : distance radiale (cm)

R : rayon du réacteur (cm)

$[A]$: concentration de l'espèce réactive (molécule.cm^{-3})

z : distance de réaction axiale (cm)

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

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

L'influence éventuelle des réactions hétérogènes à la paroi ($r = R$) est prise en compte par une constante de vitesse de premier ordre k_w (en s^{-1}) qui satisfait l'équation aux limites suivante :

$$D \times \left(\frac{\partial[A]}{\partial r} \right)_{r=R} = - \frac{R \times k_w}{2} \times [A]_{r=R} \quad (\text{I-12})$$

De nombreux auteurs ont proposé différentes méthodes numériques pour résoudre l'équation de continuité dans des cas limites (Walker, 1961 ; Poirier et Carr, 1971 ; Ogren, 1975 ; Brown, 1978 ; Keyser, 1984), mais d'une manière générale, le profil de concentration est un paraboloïde coaxial à l'axe du tube.

I-1-2-d Condition de l'écoulement "piston"

La distribution parabolique des vitesses linéaires des molécules engendre une distribution radiale du temps de séjour des espèces du réacteur : le long de l'axe du réacteur, les molécules se déplacent plus rapidement que celles à proximité des parois. Pour l'espèce A, il se crée ainsi un gradient radial de concentration lorsque l'écoulement est le siège de réactions homogènes consommant A. Les réactions hétérogènes sont aussi susceptibles d'accentuer ce phénomène.

En l'absence de réactions hétérogènes, le traitement numérique de l'équation de continuité de l'écoulement (*Poirier et Carr, 1971*) montre que pour obtenir un gradient radial de concentration négligeable, le temps diffusionnel de l'espèce A selon le rayon R doit être au plus égal au double de la durée de vie moyenne de l'espèce A disparaissant en phase homogène selon la constante de vitesse de pseudo-premier ordre k soit :

$$\frac{k}{2} \leq \frac{D}{R^2} < \infty \quad (\text{I-13})$$

$$\text{ou : } a = \frac{k \times R^2}{D} \leq 2 \quad (\text{I-14})$$

avec a : critère de Damkhöler homogène

On voit que le respect du critère I-14 empêche la détermination expérimentale des réactions trop rapides ; mais si les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre homogènes sont inférieures à $\frac{2 \times D}{R^2}$, alors l'écoulement est de type "piston". Par exemple, pour les réactions de CH_3O , le critère de Damkhöler impose la valeur limite d'environ 800 s^{-1} à 1,5 Torr et 373 K. Ceci est aisément respecté puisque les constantes de vitesse mesurées sont inférieures à 500 s^{-1} dans les réactions étudiées avec le radical méthoxyle.

C'est le critère de Damkhöler qui permet de vérifier si l'écoulement peut être assimilé à un écoulement piston. Si c'est le cas, nous pouvons en première approximation admettre que chaque tranche de gaz, entre deux sections droites du réacteur, s'écoule de manière uniforme à une vitesse linéaire constante \bar{v} (figure I-2). Ceci n'est évidemment valable que si la variation du débit volumique est négligeable ; cette condition est respectée étant donné la forte de dilution des réactifs utilisés. Dans le cas où l'approximation de l'écoulement piston

est vérifiée, le temps de séjour t devient le même en chaque point de la section droite du réacteur ; il se calcule (en s) simplement à l'aide de la relation suivante :

$$t = \frac{z}{v} \quad (\text{I-15})$$

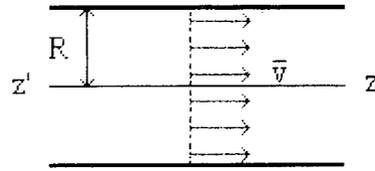


Figure I-2 : Distribution des vitesses d'écoulement dans le cas d'un écoulement piston

I-1-2-e Zone d'établissement du régime stationnaire

En pratique, le profil parabolique "parfait" du champ de vitesse ne s'établit au sein du réacteur qu'après une certaine distance appelée distance d'entrée (Le). Cette distance Le est engendrée par des perturbations telles que : introduction latérale d'un réactif, présence d'un injecteur central, etc...

La valeur de Le peut être estimée à partir de la formule suivante (*Langhaar, 1942*) :

$$Le = 0,115 \times Re \times R \quad (\text{I-16})$$

soit à 373 K, 1,5 Torr et une vitesse d'écoulement de 5000 cm.s^{-1} : $Le = 1,3 \text{ cm}$ ce qui correspond à un temps de moins de 1 ms.

La plupart du temps, dans nos études cinétiques, le réactif moléculaire est introduit par l'intermédiaire du réacteur ("externe") alors que l'espèce minoritaire est issue de l'injecteur mobile. Un certain temps, ou distance de réaction, est donc là aussi nécessaire pour permettre aux gaz de se mélanger de façon homogène dans l'hélium. Ce temps de mélange dépend essentiellement du coefficient de diffusion binaire du réactif minoritaire i dans l'hélium ($D_{i, \text{He}}$) à la pression considérée (*Taylor, 1953*).

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

$$t_m = \frac{R^2}{5 \times D_{i-He}} \quad (\text{I-17})$$

Le calcul des coefficients de diffusion D_{i-He} à 298 K et 1 Torr pour les deux radicaux étudiés dans ce mémoire, est décrit en annexe B. Les valeurs de D_{i-He} et t_m , sont regroupées dans le tableau I-3 pour une température de 373 K et une pression de 1,5 Torr ; on a tenu compte de la variation de D_{i-He} avec la température (en K) et la pression (en Torr) selon l'équation suivante :

$$D_{i-He} = D_{i-He}(298K, 1Torr) \times \left(\frac{T}{298}\right)^{3/2} \times \frac{1}{P} \quad (\text{I-18})$$

	$D_{i-He} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$t_m \text{ (ms)}$
CH₃O	427	0,5
C₂H₅O	355	0,6

Tableau I-3 : Coefficients de diffusion et temps de mélange à 373 K et 1,5 Torr

$$\text{A } 298 \text{ K et } 1 \text{ Torr, } D_{\text{CH}_3\text{O-He}}(298\text{K}, 1\text{Torr}) = 457 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O-He}}(298\text{K}, 1\text{Torr}) = 380 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces valeurs de t_m sont très inférieures aux temps de réaction utilisés. Par conséquent, on peut considérer que le temps d'homogénéisation des divers gaz du réacteur est négligeable devant les temps caractéristiques de réaction chimique ; un régime stationnaire est donc établi avant la mesure cinétique.

CONCLUSION

Lorsque l'ensemble de ces conditions (distance d'entrée, temps de mélange, critère de Damkhöler) est respecté avant la zone "cinétique", on peut considérer que l'écoulement possède les propriétés d'un écoulement piston.

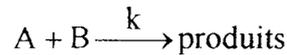
Ainsi dans l'équation I-11 on peut négliger le terme de diffusion radiale en $\frac{\partial[A]}{\partial r}$ et adopter une vitesse moyenne \bar{v} pour l'écoulement gazeux. Ceci conduit à la forme simplifiée de l'équation de continuité suivante :

$$\bar{v} \times \frac{d[A]}{dz} = D \times \frac{d^2[A]}{dz^2} - k \times [A] \quad (\text{I-19})$$

I-2 DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE

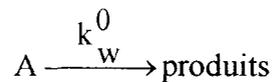
I-2-1 ETABLISSEMENT DE L'EQUATION DE VITESSE D'UNE REACTION ELEMENTAIRE EN PHASE GAZEUSE

Nous examinons le principe général de mesure d'une constante de vitesse élémentaire k en phase gazeuse pour une réaction bimoléculaire du type :



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

En général, le radical A est sensible à la nature de la paroi du réacteur et peut y disparaître avec une constante de vitesse de premier ordre k_w^0 telle que :



Nous avons adopté la notation k_w^0 pour signifier que cette constante de vitesse régit la disparition hétérogène de A sur la paroi (w pour "wall") et en l'absence de réactif B ($[B] = 0$).

D'après la théorie cinétique des gaz, *Langhaar, 1942, Melville, 1964, Howard, 1979* et *Keyser, 1984* montrent qu'en réacteur cylindrique, cette constante de vitesse hétérogène peut être exprimée par la relation suivante :

$$k_w^0 = \frac{\gamma \times \bar{c} \times S}{4 \times V} = \frac{\gamma \times \bar{c}}{2 \times R} \quad \text{(I-20)}$$

avec γ : probabilité de collision réactive de A avec la paroi

\bar{c} : vitesse d'agitation thermique de l'espèce A (m.s^{-1})

S : surface interne du réacteur cylindrique (m^2)

V : volume occupé par l'écoulement gazeux contenant A (m^3)

R : rayon du réacteur cylindrique

Quant à la vitesse d'agitation thermique (en m.s^{-1}), elle est donnée par la théorie cinétique des gaz :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \times R' \times T}{\pi \times M}} = 1,45 \times 10^2 \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{(I-21)}$$

avec T : température dans le réacteur (K)
 M : masse molaire de l'espèce A ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 R^* : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

L'équation de vitesse de disparition de l'espèce A peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -R_A = k \times [A] \times [B] + k_w^0 \times [A] \quad (\text{I-22})$$

En opérant dans des conditions de pseudo-premier ordre par rapport à l'espèce labile A (soit $[A]_0 \ll [B]_0$), la concentration de l'espèce réactive B peut être assimilée à une constante égale à $[B]_0$.

Dans ce cas, on obtient : $-R_A = k_{\text{obs}} \times [A]$ (I-23)

avec : $k_{\text{obs}} = K + k_w^0$ et $K = k \times [B]_0$ (k_{obs} est donc une constante de vitesse de pseudo-premier ordre).

La relation I-22 introduit la concentration de l'espèce minoritaire A mais celle-ci est issue d'une approximation due à la forte dilution des gaz dans l'hélium. Réalisée dans un réacteur tubulaire, isotherme, à écoulement piston, la réaction étudiée admet en toute rigueur, R_A comme expression de vitesse (*Sawerysyn et al., 1987*) :

$$R_A = \frac{dF_A}{dV} \quad (\text{I-24})$$

$$\text{et } F_A = Q \times [A] \quad (\text{I-25})$$

avec F_A : débit moléculaire de l'espèce minoritaire A ($\text{molécule}\cdot\text{s}^{-1}$)

Q : débit volumique total ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)

En dérivant l'équation I-25 par rapport au volume réactionnel V mis en jeu et en l'identifiant à l'équation I-23, nous obtenons l'expression rigoureuse de la vitesse de réaction :

$$Q \times \frac{d[A]}{dV} + [A] \times \frac{dQ}{dV} = -k_{\text{obs}} \times [A] \quad (\text{I-26})$$

$$\text{avec } \frac{dV}{Q} = dt$$

En raison d'une forte dilution des réactifs utilisés, le terme correctif dû à la variation du débit volumique total en fonction du volume gazeux réactionnel demeure généralement négligeable

devant la variation de $[A]$ en fonction du temps. Dans ce cas, l'équation I-26 prend la forme simplifiée de l'équation I-22. Par intégration, elle devient :

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

Pour déterminer k_{obs} , il suffit donc de suivre l'évolution de la concentration de A en fonction du temps de réaction ; k_{obs} représente la valeur absolue de la pente de la droite $\text{Ln}[A]=f(t)$.

I-2-2 CALCUL DES DIVERS PARAMETRES PHYSIQUES

I-2-2-a Vitesse moyenne d'écoulement \bar{v}

La vitesse moyenne d'écoulement \bar{v} est définie comme le rapport du débit volumique total des espèces gazeuses Q ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) sur la section droite du réacteur S (cm^2).

Le débit volumique de chaque espèce i ($Q_{i,0}$ en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) est donné, dans les Conditions Normales de Température et de Pression ($T_0 = 273 \text{ K}$ et $P_0 = 101325 \text{ Pa}$), par des débitmètres massiques régulateurs.

Le débit volumique total (Q_0 en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans les CNTP) est la somme des débits volumiques $Q_{i,0}$ de chaque espèce i . Il est ensuite ramené à la pression P (en Pa) et la température T (en K) du réacteur, il vient donc l'expression :

$$Q = Q_0 \times \frac{P_0}{P} \times \frac{T}{T_0} = \sum_i Q_{i,0} \times \frac{P_0}{P} \times \frac{T}{T_0} \quad (\text{I-28})$$

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

$$\bar{v} = \frac{Q}{S} = Q_0 \times \frac{760}{P} \times \frac{T}{273} \times \frac{1}{\pi \times R^2} \times \frac{1}{60} \quad (\text{I-29})$$

avec P : pression dans le réacteur (Torr)

I-2-2-b Concentrations

Toutes les espèces i sont gazeuses et la concentration de chacune d'elle est calculée à partir de sa fraction molaire X_i et de la concentration totale des espèces mises en jeu aux pression et température du réacteur. On a donc l'expression suivante :

$$[i] = \gamma_i \times X_i \times [M] \quad (\text{I-30})$$

avec $[i]$: concentration de l'espèce i dans le réacteur (molécule.cm⁻³)

γ_i : facteur de dilution de l'espèce i stockée

X_i : fraction molaire de l'espèce i dans le réacteur

$[M]$: concentration totale dans le réacteur (molécule.cm⁻³)

La fraction molaire X_i est déduite du débit de l'espèce i et du débit total d'où la relation :

$$X_i = \frac{Q_{i,0}}{\sum_i Q_{i,0}} = \frac{Q_{i,0}}{Q_0} = \frac{P_i}{\sum_i P_i} = \frac{P_i}{P} \quad (\text{I-31})$$

avec P_i : pression partielle de l'espèce i dans le réacteur (Torr)

P : pression totale dans le réacteur (Torr)

Comme on suppose que les gaz sont régis par la loi des gaz parfaits, on exprime la concentration totale dans le réacteur par la formule suivante :

$$[M] = \frac{P}{R \times T} \quad (\text{I-32})$$

avec R : constante des gaz parfaits ($1,036 \times 10^{-19}$ Torr.cm³.K⁻¹)

On exprime donc la concentration d'une espèce i par la formule suivante :

$$[i] = \gamma_i \times \frac{Q_{i,0}}{Q_0} \times \frac{P}{T} \times 9,66 \times 10^{18} \quad (\text{I-33})$$

I-2-2-c Valeurs corrigées de la pression (P_c), de la vitesse moyenne d'écoulement (v_c) et des concentrations ($[i]_c$)

L'approximation de l'écoulement piston suppose que la pression (et donc la vitesse moyenne d'écoulement) est constante tout le long du réacteur tubulaire. Comme nous mesurons la pression au niveau de la détection (P_{mes}), la loi de Poiseuille nous permet de

calculer la pression "corrigée" (P_c) régnant réellement dans la zone de travail. Comme le suggère *Howard, 1979*, nous choisissons comme valeur moyenne pour le calcul de P_c , v_c et $[i]_c$, la pression régnant au milieu de cette zone de travail soit environ 20 cm en amont de la mesure de P_{mes} . A partir du gradient de pression déterminé expérimentalement (I-1-2-b) et du point de mesure de la pression, P_c est calculée par l'expression suivante :

$$P_c = P_{mes} + \left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right| \times \frac{z_{max}}{2} \quad (\text{I-34})$$

avec P_c : pression au milieu de la zone réactionnelle (Torr)

P_{mes} : pression mesurée au niveau de la détection (Torr)

z_{max} : distance réactionnelle maximale (cm)

$\left| \frac{\Delta P}{\Delta z} \right|$: gradient de pression (Torr.cm⁻¹) calculé à l'aide de l'équation I-10 dans laquelle on remplace Φ_{th} par $1,15 \times 10^{-6}$ Torr.s

La vitesse moyenne d'écoulement est elle aussi corrigée selon :

$$v_c = Q_0 \times \frac{760}{P_c} \times \frac{T}{273} \times \frac{1}{\pi \times R^2} \times \frac{1}{60} = \bar{v} \times \frac{P}{P_c} \quad (\text{I-35})$$

De même, les concentrations sont corrigées selon :

$$[i]_c = \gamma_i \times \frac{Q_i}{Q} \times \frac{P_c}{T} \times 9,66 \times 10^{18} = [i]_k \times \frac{P_c}{P} \quad (\text{I-36})$$

I-2-3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Pour la réaction chimique $A + B \xrightarrow{k} \text{produits}$, la variation de la concentration de l'espèce minoritaire A en fonction du temps est donnée par l'expression I-23 avec $k_{obs} = K_{app} + k_{w,app}$ et $K_{app} = k_{app} \times [B]_0$. A température et pression fixées dans le réacteur, les concentrations peuvent être calculées ainsi que le temps de réaction par l'intermédiaire de v_c et de la distance réactionnelle.

I-2-3-a Mesure de $k_{w,app}$ (s^{-1})

En l'absence de réactif ($[B]_0=0$), la loi de vitesse devient :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{w,app} \times [A] \quad (\text{I-37})$$

$$\text{Soit} \quad k_{w,app} = -v_c \times \left(\frac{d \ln[A]}{dz} \right)_{[B]=0} \quad (\text{I-38})$$

La constante de recombinaison à la paroi $k_{w,app}$ est donc la valeur absolue du coefficient directeur de la droite $\ln[A]=f(z)$ multipliée par la vitesse corrigée v_c .

I-2-3-b Mesure de K_{app} (s^{-1})

On procède comme précédemment mais en envoyant un débit connu de réactif ; on a ainsi la loi de vitesse suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K_{app} + k_{w,app}) \times [A] \quad (\text{I-39})$$

$$\text{et} \quad K_{app} + k_{w,app} = -v_c \times \left(\frac{d \ln[A]}{dz} \right)_{[B]} \quad (\text{I-40})$$

La constante de pseudo-premier ordre $K_{app} + k_{w,app} = k_{obs}$ est la valeur absolue du coefficient directeur de la droite $\ln[A]=f(z)$ multipliée par la vitesse corrigée v_c .

Les coefficients directeurs des droites $\ln[A]=f(z)$ sont calculés par régression linéaire pondérée.

I-2-3-c Calcul de k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

La mesure de k_{obs} en présence de réactif est répétée pour différentes concentrations initiales de B (typiquement 5 à 8). Après avoir corrigé k_{obs} des effets de diffusion (décrit en I-2-3-d), nous obtenons la constante de vitesse de pseudo-premier ordre $k^{(1)}$ ($k^{(1)} = k \times [B]_0 +$

k_w^0). Ainsi le coefficient directeur de la droite $k^{(1)} = f([B]_0)$ correspond à la constante de vitesse bimoléculaire k recherchée. Le calcul de k se fait par régression linéaire des moindres carrés à l'aide du logiciel Prism2.

L'ordonnée à l'origine k_w de cette droite donne, en principe, la valeur de la constante de recombinaison à la paroi k_w^0 de l'espèce A en l'absence de réactif B ; si les pertes aux parois de A ne sont pas modifiées par la présence de B alors $k_w = k_w^0$.

I-2-3-d Influence de la diffusion

Dans le cas d'un écoulement de type "piston", de vitesse v_c , on a vu (I-19) que la valeur moyenne de [A] dans une section droite obéit à l'équation :

$$D \times \frac{d^2[A]}{dz^2} - v_c \times \frac{d[A]}{dz} - k^{(1)} \times [A] = 0 \quad (\text{I-41})$$

avec $k^{(1)}$: constante k_{obs} corrigée des effets de diffusion

Taylor, 1953 et 1954 a montré que l'action combinée du profil linéaire de l'écoulement et de la diffusion radiale conduit le composé A, dilué dans le gaz inerte, à se disperser axialement comme un écoulement de vitesse moyenne v_c avec un coefficient de diffusion G' tel que :

$$G' = \frac{R^2 \times v_c^2}{48 \times D} \quad (\text{I-42})$$

L'analyse de Taylor a ensuite été élargie par *Aris, 1956* : pour prendre en compte l'effet de la diffusion radiale, le terme G' de Taylor est simplement augmenté du coefficient de diffusion de A (D) dans le gaz diluant. Le nouveau coefficient de diffusion de A devient donc :

$$G = D + G' = D + \frac{R^2 \times v_c^2}{48 \times D} \quad (\text{I-43})$$

L'équation I-41 devient ainsi :

$$G \times \frac{d^2[A]}{dz^2} - v_c \times \frac{d[A]}{dz} - k^{(1)} \times [A] = 0 \quad (\text{I-44})$$

Cette équation est une équation différentielle du second ordre à coefficients constants et avec second membre qui admet pour solution générale :

$$[A] = C \times \exp(-\alpha \times z) \quad (\text{I-45})$$

où C est une constante d'intégration et α est la racine positive (seule solution physiquement acceptable) de l'équation caractéristique suivante :

$$G \times \alpha^2 + v_c \times \alpha - k^{(1)} = 0$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{-v_c + \sqrt{v_c^2 + 4 \times G \times k^{(1)}}}{2 \times G}$$

$$\alpha = \frac{v_c}{2 \times G} \times \left(\sqrt{1 + \frac{4 \times G \times k^{(1)}}{v_c^2}} - 1 \right)$$

Expérimentalement, la constante de vitesse de pseudo-premier d'ordre est directement déterminée comme suit :

$$k_{\text{obs}} = -v_c \times \frac{d(\text{Ln}[A])}{dz} \quad (\text{I-46})$$

Dans l'équation I-46 on remplace [A] par son expression donnée en I-45, et après dérivation, nous obtenons : $k_{\text{obs}} = v_c \times \alpha$ (I-47)

La valeur de la constante de vitesse $k^{(1)}$ de l'équation I-41 est obtenue à partir de la constante de vitesse k_{obs} corrigée des effets de la diffusion radiale et axiale : en remplaçant α par son expression dans l'équation I-47, nous avons l'expression suivante recommandée par d'autres auteurs (*Mulcahy et Pethard, 1963 ; Brown, 1978 ; Howard, 1979 et Keyser, 1984*) :

$$k^{(1)} = k_{\text{obs}} \times \left(1 + \frac{k_{\text{obs}} \times D}{v_c^2} + \frac{k_{\text{obs}} \times R^2}{48 \times D} \right) \quad (\text{I-48})$$

CONCLUSION

La constante de vitesse de pseudo-premier ordre recherchée s'exprime :

$$k^{(1)} = k_{\text{obs}} \times \left(1 + \frac{G \times k_{\text{obs}}}{v_c^2} \right) \quad (\text{I-49})$$

$$\text{avec } G = D + \frac{R^2 \times v_c^2}{48 \times D}$$

Le terme $\frac{G \times k_{\text{obs}}}{v_c^2}$ représente le pourcentage de correction, dû aux différentes diffusions, à appliquer à la constante de vitesse observée k_{obs} . Le tableau I-4 présente quelques valeurs de

D, G et du pourcentage de correction pour CH_3O et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ calculées dans diverses conditions expérimentales à l'aide des équations I-18, I-49 et avec $k_{\text{obs}} = 500 \text{ s}^{-1}$:

	T (K)	P_c (Torr)	v_c ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	G ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	$\frac{G \times k_{\text{obs}}}{v_c^2} \times 100$
CH_3O	248	5	1500	69	745	16 %
CH_3O	423	1	5000	773	1445	3 %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	473	1,5	3000	506	877	5 %

Tableau I-4 : Valeurs de D, G et du pourcentage de correction dû à la diffusion

Dans certains cas (par exemple CH_3O à basse température), le pourcentage de correction peut atteindre 16 %, mais reste souvent très inférieur à 10 % (de l'ordre de 5 % et moins). Cette correction sera toutefois toujours prise en compte lors des calculs de constante de vitesse.

Pour la suite, nous donnons directement les constantes de vitesse (s^{-1}) corrigées de la diffusion et nous notons :

- $k^{(1)}$: constante de vitesse de pseudo-premier ordre corrigée des effets de diffusion
- k_w^0 : constante de recombinaison à la paroi corrigée des effets de diffusion

Ainsi nous avons : $k^{(1)} = k \times [\text{B}]_0 + k_w^0$

I-3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I-3-1 ALIMENTATION EN GAZ DU REACTEUR A ECOULEMENT

Chaque connexion du réacteur est reliée à un distributeur en Pyrex, qui est constitué de plusieurs entrées de gaz et d'une seule sortie vers le réacteur ; ainsi nous pouvons alimenter le réacteur en différents gaz sans avoir à le remettre à pression atmosphérique. Ces distributeurs peuvent être alimentés soit par une bouteille de gaz comprimé, soit par un gaz

contenu dans un ballon de stockage, soit par un gaz directement évaporé d'une ampoule en verre contenant le liquide correspondant ou encore par un gaz bullant dans un liquide.

Pour réaliser les mélanges de gaz dilués dans l'hélium, on utilise la méthode des pressions partielles à l'aide de plusieurs capteurs absolus de pression de type capacitifs (MKS Baratron) dont les gammes de mesures sont : 0-10 Torr, 0-100 Torr, 0-1000 Torr.

Les composés employés ainsi que leurs puretés annoncées par le fournisseur sont rassemblés dans le tableau I-5.

I-3-1-a Purification des gaz

L'hélium utilisé pour l'écoulement rapide du réacteur est purifié en amont du débitmètre pour éliminer les éventuelles traces d'eau grâce à un piège contenant un tamis moléculaire qui est refroidi à la température de l'azote liquide (77 K).

Les produits liquides sont purifiés par dégazages successifs à 77 K.

Le dioxyde d'azote (NO_2) est débarrassé des autres oxydes d'azote selon la procédure suivante : il est extrait de la bouteille d'acier puis condensé à 77 K dans un réservoir. Après réchauffement de ce dernier à 193 K (mélange éthanol / azote liquide), on y ajoute de l'oxygène sous une pression de quelques centaines de Torr. On laisse reposer 24 heures à température ambiante pour permettre l'oxydation des traces de NO et N_2O_3 . Après dégazage de l'oxygène excédentaire, la couleur bleue de N_2O_3 a disparu et le NO_2 solide obtenu est blanc à 77 K. Le NO_2 gazeux est stocké dans des ballons noircis pour éviter toute photolyse.

Le monoxyde d'azote (NO) est débarrassé de ses traces en NO_2 par passage à très faible débit dans un piège à 193 K (*Cazier, 1990*).

Le méthylnitrite est synthétisé à partir du méthanol et de l'acide nitreux à froid et en milieu acide sulfurique dont le protocole de synthèse est décrit en annexe C. Le liquide obtenu est dégazé avant d'être stocké (dilué) dans un ballon noirci.

En ce qui concerne le formaldéhyde gazeux, il a été synthétisé à partir du polymère paraformaldéhyde à l'aide du montage décrit en annexe C. Le formaldéhyde monomère est utilisé directement pour les expériences.

Réactif chimique	Fournisseur	Pureté (en %)	Utilisation
He (N55)	Air Liquide	99,9995	dilution des réactifs pour stockage
He U	Air Liquide	99,9995	écoulement du réacteur
F ₂ (5%)-He	Air Liquide	5% ± 0,25%	décharge micro-onde, 0,05 à 2%
CF ₄ (R14)	Alphagaz	99,995	décharge micro-onde, 0,05 à 2%
CH ₄ (N30)	Alphagaz	99,9	précurseur, 100%
NO ₂ (N20)	Air Liquide	99	réactif, 0,6 à 10%
O ₂ (N45)	Air Liquide	99,995	réactif, 100% et purification NO ₂
NO (N20)	Air Liquide	99	réactif, 5 à 50%
C ₂ H ₆ (N45)	Alphagaz	99,995	précurseur, 100%
CH ₃ ONO	Synthétisé par nos soins		précurseur, 4%
CH ₃ OH	SDS	>99,8%	précurseur, 10%
C ₂ H ₅ OH	SDS	>99,8%	précurseur, 10%
CD ₃ OD	Fluka	> 99,5 %	précurseur, 100%
C ₂ D ₅ OD	Aldrich	>99,8%	précurseur, 15%
CH ₃ CHO	Aldrich	99,5%	réactif, 50%
1,4-c-C ₆ H ₈	Aldrich	97%	réactif, 100%
c-C ₆ H ₁₀	Fluka	≥ 99%	réactif, 5 et 100%
c-C ₆ H ₁₂	Fluka	≥ 99,5%	réactif, 100%
HCHO polymère	Aldrich	95%	réactif, 100%

Tableau I-5 : Réactifs utilisés

I-3-1-b Mesure des débits gazeux

Pour mesurer le débit volumique d'un gaz, deux techniques peuvent être utilisées :

- * le débitmètre massique régulateur qui délivre un débit connu à partir de la courbe d'étalonnage fournie pour chaque gaz par le fabricant
- * la méthode Pression/Temps qui est indépendante de la nature du gaz

Tous les débits de gaz sont régulés par des débitmètres massiques régulateurs de type Tylan FC-260 de diverses gammes (débit d'hélium en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans les CNTP) : 0-10, 0-20, 0-50, 0-100, 0-500 et un type ASM 0-2000 pour l'hélium du réacteur à écoulement. Le principe de fonctionnement et le calcul théorique du facteur de calibration de ces débitmètres est explicité en annexe D. Il est de toute façon préférable d'étalonner régulièrement les débitmètres massiques avec le gaz qui sera utilisé.

En ce qui concerne les liquides auxquels on prélève la vapeur saturante par simple pompage, le débit est ajusté à l'aide d'une vanne à aiguille et il est mesuré avec la méthode Pression/Temps. Cette méthode est une mesure absolue des débits dont le principe est décrit en annexe D.

I-3-2 MESURES PAR ABSORPTION U.V.

Lors de l'étude de la réaction de CH_3O avec NO , nous avons contrôlé le pourcentage de NO_2 contenu dans le ballon de NO . Typiquement, un mélange équimolaire de NO dans l'hélium contient moins de 1 % de NO_2 .

Pour les besoins de la technique de photolyse laser du Laboratoire, nous avons été amené à déterminer la section efficace d'absorption du formaldéhyde monomère gazeux dans certaines conditions expérimentales.

Le montage optique comprend une cellule d'absorption, une lampe spectrale à mercure (Ankersmit modèle SCT-1) ou à deutérium (Hamamatsu modèle C1518), un monochromateur

à réseau (Huet modèle M25), un photomultiplicateur (Hamamatsu) et une jauge de pression de gamme appropriée. On utilise la loi de Beer Lambert :

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma_i \times l \times \frac{P_i}{R \times T} \quad (\text{I-50})$$

- avec I_0 : flux lumineux en sortie de la cellule vide
 I : flux lumineux en sortie de la cellule remplie
 σ_i : section efficace d'absorption de i ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$)
 l : longueur de la cellule d'absorption (50 cm)
 P_i : pression partielle de i (Torr)
 R : constante des gaz parfaits soit $1,036 \times 10^{-19} \text{ Torr} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T : température de la pièce (K)

Pour le dosage du NO_2 présent dans le mélange NO / He et pour la détermination de la section efficace d'absorption de CH_2O , le traitement de l'équation I-50 et des courbes expérimentales sont présentés en annexe E.

I-3-3 LE REACTEUR A ECOULEMENT

La technique du réacteur à écoulement permet une mesure absolue de constante de vitesse élémentaire. Cette technique consiste à créer des radicaux à partir d'une décharge micro-ondes ou par pyrolyse, lesquels sont ensuite mélangés à un réactif en large excès ; l'ensemble est fortement dilué dans un gaz inerte (l'hélium) et pompé à grande vitesse. Les conditions d'écoulement doivent être choisies de façon à respecter l'approximation de l'écoulement piston.

Par une technique spectroscopique, on suit l'évolution de la concentration du radical à différents temps de réaction (ou distance réactionnelle).

I-3-3-a Description du réacteur

Le réacteur utilisé, présenté sur la figure I-3, est un tube cylindrique en Pyrex (ou Quartz) de longueur $L=70$ cm et de diamètre intérieur $2R=2$ cm. Il est placé dans un four électrique constitué d'un manchon en laiton de forme cylindrique et de longueur $L'=55$ cm. Ce four permet de faire varier la température des gaz de la température ambiante jusqu'à 700 K. L'injecteur mobile, lui aussi en Pyrex, est équipé d'un thermocouple chromel-alumel, fixé sur son extrémité ; il commande la régulation de la température du four et mesure la température réelle des gaz du réacteur. Le profil de température du four a été déterminé au préalable ; cette opération nous 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). Pour les réactions de CH_3O avec NO à basse température (de 248 K à 293 K), nous avons aussi utilisé une jaquette en Pyrex dans laquelle circule de l'éthanol refroidi par un cryostat. La figure I-3 décrit le réacteur ; tout ce qui est mobile est en bleu.

L'ensemble des gaz est pompé par un système de deux pompes placées en série : une pompe Leybold de débit nominal $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sert à atteindre le vide primaire et une pompe Roots de débit nominal $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ permet l'obtention de grandes vitesses d'écoulement. La pression moyenne dans le réacteur est ajustée par une vanne Alcatel et sa valeur exacte est mesurée au niveau de la cellule de détection.

Les espèces radicalaires sont produites par décharge micro-ondes. Le tube de décharge par lequel passe le précurseur d'espèces radicalaires, est constitué d'un tube d'alumine perpendiculaire à l'axe du réacteur et inséré dans un tube en Pyrex refroidi par un flux d'air comprimé ; il traverse la cavité résonante micro-ondes, laquelle est alimentée par un générateur micro-ondes de fréquence 2450 MHz, avec une puissance maximale de 200 Watts.

Les réactifs moléculaires peuvent être introduits dans le réacteur par l'intermédiaire du réacteur lui-même ou de l'injecteur mobile. La réaction chimique est alors initiée par le mélange du réactif et de l'espèce radicalaire ; ce mélange est quasi-immédiat puisque la diffusion des gaz à basse pression est rapide. La zone de réaction est définie par la distance de réaction séparant la zone de mélange des réactifs de celle où se fait la détection de l'espèce

minoritaire. Cette distance de réaction z est rendue variable grâce au déplacement de l'injecteur central le long de l'axe du réacteur.

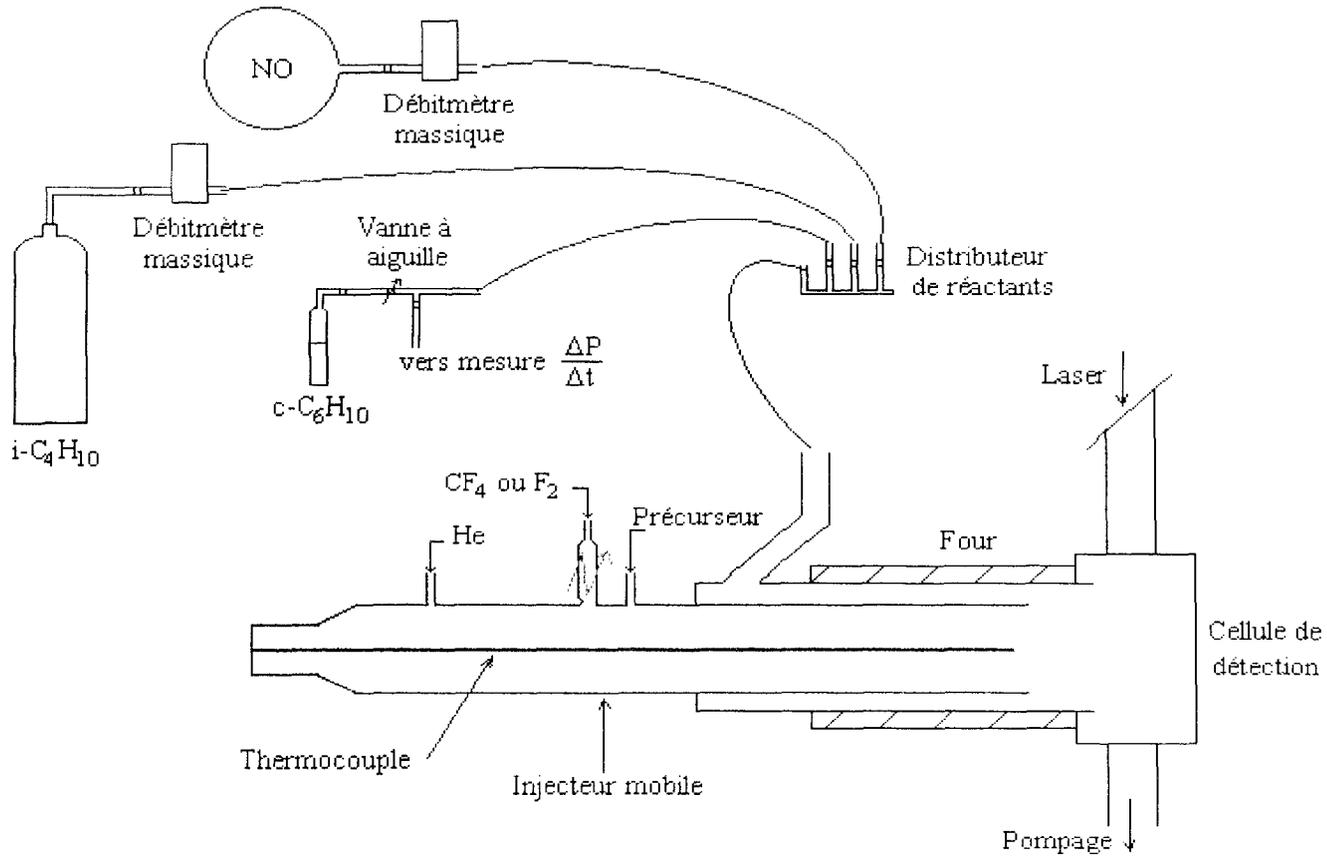


Figure I-3 : Dispositif expérimental global

I-3-3-b Différents dispositifs expérimentaux

Plusieurs configurations de réacteur peuvent exister, et nous avons utilisé deux protocoles expérimentaux distincts :

- le réacteur à décharge fixe (figures I-4 et I-5)
- le réacteur à décharge mobile (figures I-6 et I-7)

Quant à l'injecteur mobile, il peut être "simple" ou "double". Divers dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour les études cinétiques de ce mémoire. Ils sont représentés sur les figures I-4 à I-7 (le thermocouple est en rouge, la décharge est une flèche brisée et les parties mobiles sont en bleu). Ces figures montrent que toutes les parois qui sont en contact avec l'extérieur restent sous vide lors du déplacement de l'injecteur. Dans le cas de la décharge mobile, l'injecteur possède un diamètre intérieur voisin de 1 cm ; dans le cas de la décharge fixe, il est variable de 0,3 à 0,8 cm et est équipé d'un mélangeur (bout de Téflon fermé et percé de petits trous sur sa circonférence). Ce dernier est sensé améliorer le mélange des réactifs.

Afin de limiter les pertes aux parois des espèces radicalaires créées, chaque surface exposée peut être traitée soit de cire halogénée (Série 1500 de KMZ Chemicals Ltd), soit d'acide orthophosphorique (H_3PO_4 R.P. Prolabo > 84%), soit de Téflon (tube Téflon ou feuille Téflon insérés dans le réacteur ou l'injecteur).

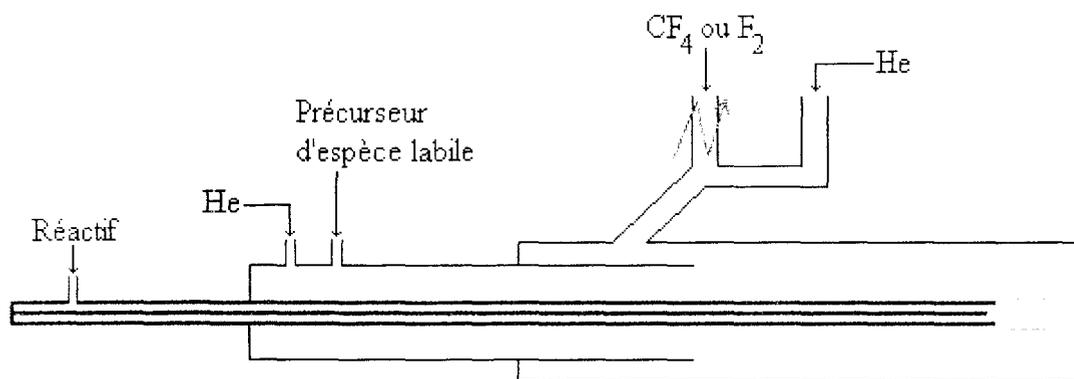


Figure I-4 : Schéma d'un réacteur à décharge fixe et injecteur simple

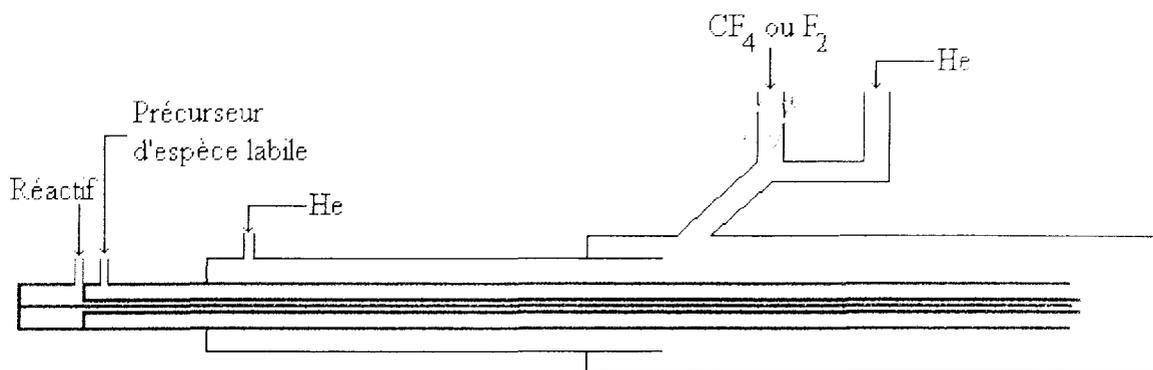


Figure I-5 : Schéma d'un réacteur à décharge fixe et injecteur double

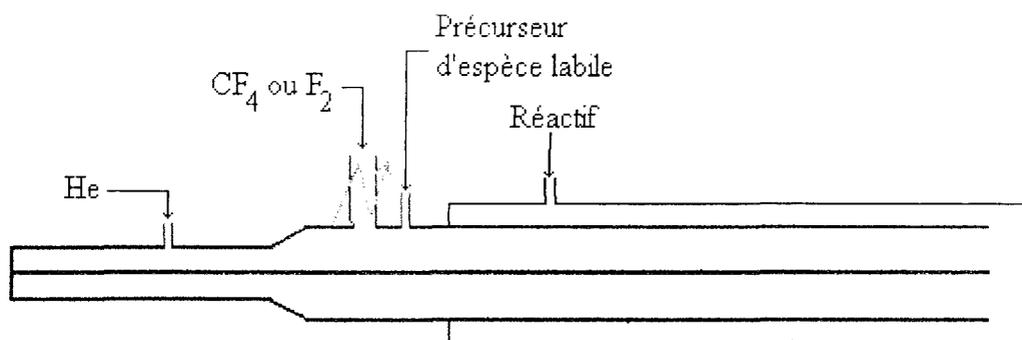


Figure I-6 : Schéma d'un réacteur à décharge mobile et injecteur simple

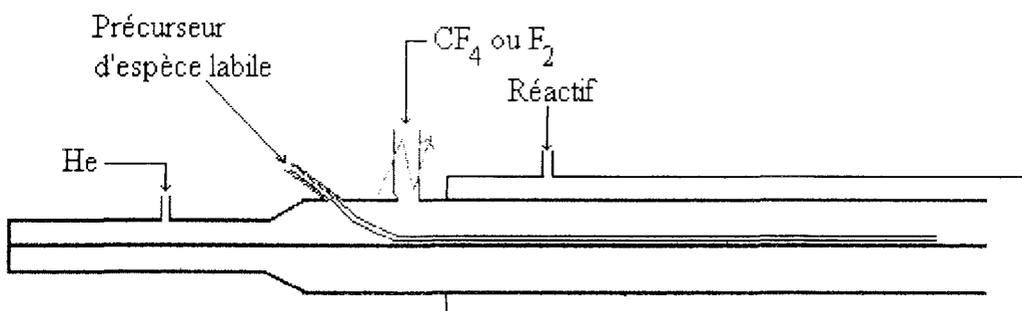


Figure I-7 : Schéma d'un réacteur à décharge mobile et injecteur double

I-3-3-c Différents régimes dans l'écoulement gazeux

On peut qualitativement distinguer plusieurs zones au sein de l'écoulement, ces différentes zones sont décrites sur la figure I-8 dans le cas du réacteur à décharge fixe équipé d'un injecteur simple :

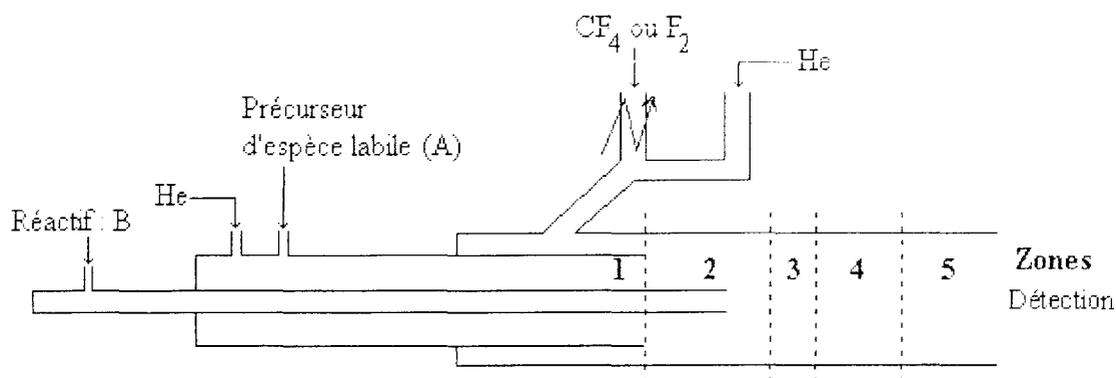


Figure I-8 : Zones caractérisant un changement de régime dans l'écoulement gazeux

- Zone 1 : Développement du profil parabolique de l'écoulement d'hélium
- Zone 2 : Formation et recombinaison de A en phase homogène et/ou hétérogène
- Zone 3 : Mélange des réactifs A et B ($[B]_0$ non uniforme)
- Zone 4 : Rétablissement du profil radial de concentration de A
- Zone 5 : A en écoulement piston et $[B]_0$ uniforme \Rightarrow Zone d'étude cinétique

Nous n'avons pas du tout étudié ces phénomènes ; toutefois nous avons constaté des déviations du signal aux faibles temps de réaction : problèmes de temps de mélange, d'homogénéisation des réactifs, etc... Dans ce cas nous ajustons nos conditions expérimentales afin d'obtenir un signal bien exponentiel.

I-4 DETECTION PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER (FIL)

Les techniques spectroscopiques nous permettent de suivre une espèce minoritaire présente dans le réacteur, à condition de trouver une fréquence spécifique de celle-ci qui ne soit pas perturbée par d'autres espèces du réacteur. La fluorescence induite par laser (FIL) est

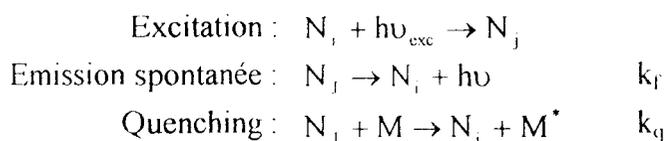
le moyen spectroscopique de détection qui a été choisi dans ce travail ; c'est une technique non intrusive qui nous permet de suivre une espèce sans que le milieu réactionnel soit perturbé : le réacteur est terminé par une cellule de fluorescence en laiton traversée par l'axe optique du faisceau laser excitateur du radical suivi.

I-4-1 PRINCIPE DE LA FIL

La fluorescence est une émission lumineuse qui correspond à un phénomène radiatif de désactivation d'une espèce d'un état électronique excité vers l'état électronique fondamental. Les photons réémis sont d'énergie inférieure ou égale à celle des photons absorbés. En effet, les molécules de l'état électronique fondamental $i,0$ sont excitées électroniquement sur un état électronique j ; mais ces molécules peuvent aussi être vibrationnellement excitées dans un état j,n avec $n \neq 0$. Il peut ensuite se produire une relaxation vibrationnelle qui amène les molécules de l'état j,n dans l'état vibrationnel j,n' avec $n' < n$. Ces molécules réémettent ensuite un photon de longueur d'onde supérieure au photon excitateur initial en redescendant sur l'état électronique fondamental $i,0$.

En fait, il existe plusieurs phénomènes spectroscopiques, nous en avons rassemblés quelques uns sur la figure I-9 dans le cas d'un schéma à deux niveaux d'énergie : il y a d'abord un phénomène d'absorption d'un photon puis plusieurs phénomènes vont coexister. La phosphorescence n'a pas été représentée sur cette figure puisqu'elle est équivalente à la fluorescence, si ce n'est que la relaxation vibrationnelle (ou quenching vibrationnel) a lieu, dans ce cas, entre deux niveaux électroniques de multiplicité de spin $(2S+1)$ différente.

Cette technique spectroscopique nous permet de relier l'intensité de fluorescence (I_{flu}) à la concentration en A et de mesurer la durée de vie de fluorescence (τ_0) de cette espèce. Cette intensité est le nombre de photons émis par fluorescence de l'espèce A par unité de temps ; dans ce travail, elle est proportionnelle au signal électrique du photomultiplicateur. Nous pouvons schématiser de façon simple les processus intervenants lors d'une détection par fluorescence induite par laser :



Ce nombre de photons, ou I_{fluo} , est proportionnel au nombre de transitions et par suite, au nombre d'espèces présentes dans un état excité.

Le laser est utilisé en régime stationnaire dans le temps ; cela signifie que la durée de l'impulsion laser est assez grande pour que la quantité d'espèces excitées atteigne 63% de leur valeur stationnaire. Dans ce cas, le nombre de molécules présentes dans l'état excité (N_j) juste après l'impulsion laser est une valeur stationnaire ($N_{j,\text{stat}}$) et est proportionnel au nombre de molécules dans l'état fondamental (N_i). N_i étant lui aussi proportionnel à la concentration de l'espèce A, I_{fluo} est proportionnelle à la concentration de l'espèce A dans le réacteur.

Nous avons donc les relations suivantes :

$$I_{\text{fluo}} = -\frac{dN_j}{dt} = k_f \times N_{j,\text{stat}} \times \exp[-(k_f + k_q[M]) \times t] \quad (\text{I-51})$$

Pratiquement, nous mesurons l'intensité de fluorescence de A toujours au même instant t et comme étant la différence entre le signal obtenu avec décharge micro-ondes (S) et celui obtenu sans décharge micro-ondes (S_0) afin de s'affranchir du bruit de fond. Nous avons donc les relations suivantes : $I_{\text{fluo}} \% [A]$ et $I_{\text{fluo}} = S - S_0$ (I-52)

Dans la suite de ce travail, nous assimilons donc concentration en radicaux et intensité de fluorescence.

La détermination expérimentale de la durée de vie de l'état j (τ_0) sera décrite dans le paragraphe (I-4-3-a) mais nous pouvons déjà souligner qu'elle peut être très variable puisqu'elle dépend de phénomènes non radiatifs tels que la désactivation par collisions (k_q). Cette dernière est en général due aux divers gaz présents au sein du réacteur, et à pression élevée, peut engendrer une diminution du signal de fluorescence. Toutefois, aux basses pressions d'hélium que nous utilisons, τ_0 est proche de la durée de fluorescence ($1/k_f$) et nous assimilons ces deux quantités.

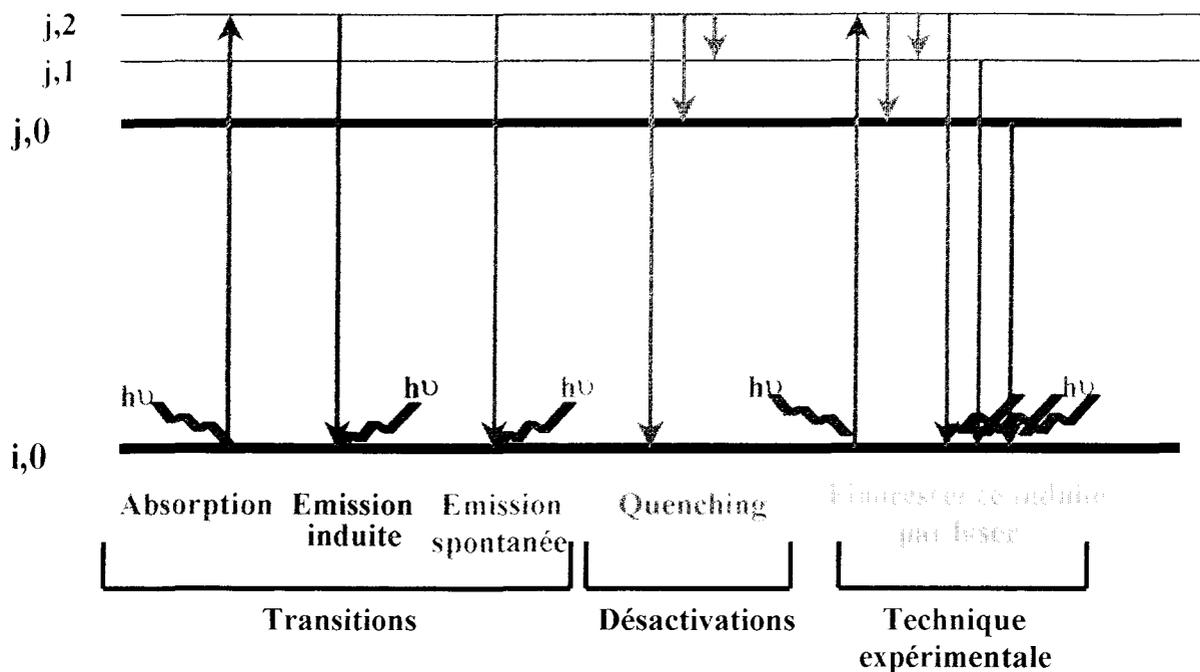


Figure I-9 : Schéma à deux niveaux représentant quelques phénomènes spectroscopiques

I-4-2 SYSTEME LASER

Afin d'obtenir une longueur d'onde monochromatique, nous utilisons un laser à colorant (TDL 50) pompé par un laser YAG (481C) tous deux pulsés à 10 Hz.

I-4-2-a Laser YAG

Nous avons utilisé un laser à solide Quantel (type 481C) : un barreau de YAG (Yttrium-Aluminium-Germanium). Le laser YAG comporte deux parties solides : un oscillateur et un amplificateur. Il délivre un faisceau infra-rouge à 1064 nm dont l'énergie est d'environ 800 mJ par impulsion, avec une durée d'impulsion d'environ 10 ns. La fréquence de ce faisceau est ensuite doublée par un cristal KDP et l'énergie du faisceau visible obtenu à 532 nm est voisine de 340 mJ par impulsion. C'est ce faisceau doublé qui va servir de laser de pompe au laser à colorant ; le faisceau a un diamètre d'environ 9,5 mm. Un schéma très simplifié est présenté sur la figure I-10.

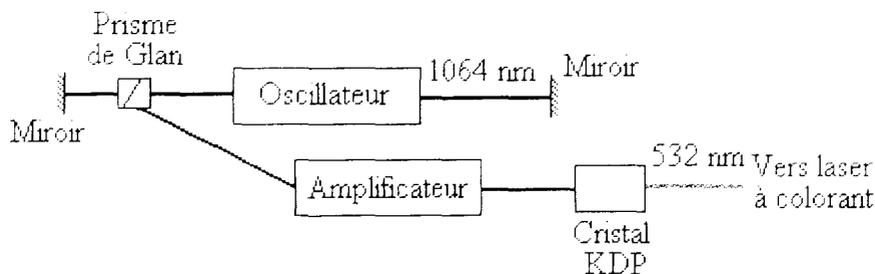


Figure I-10 : Schéma simplifié du laser YAG

I-4-2-b Laser à colorant

Nous avons utilisé un laser à colorant Quantel (type Tunable Dye Laser 50) schématisé sur la figure I-11. Ce laser comporte trois cuves remplies de colorant : l'oscillateur, le préamplificateur et l'amplificateur. Une fraction du faisceau de pompage à 532 nm irradie la cuve de l'oscillateur ; ainsi le colorant (poudre diluée dans du méthanol) émet par fluorescence une gamme de longueurs d'onde dont une seule (λ_{col}) est sélectionnée par un réseau. Cette émission laser et le faisceau de pompage du YAG vont exciter les cuves préamplificateur et amplificateur afin d'amplifier l'énergie de l'impulsion laser à λ_{col} . En sortie, l'énergie par impulsion dépend du type de colorant utilisé mais varie de 30 à 50 mJ. La fréquence du faisceau laser est enfin doublée une dernière fois par un cristal doubleur KDP afin d'obtenir la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = (\lambda_{\text{col}} / 2)$) qui servira à sonder le radical. A la sortie du cristal doubleur du laser à colorant, les deux longueurs d'onde λ_{col} et λ_{exc} sont séparées par un prisme Pellin Broca comme le montre la figure I-12.

Le faisceau excitateur est ensuite envoyé dans la cellule de détection du réacteur par un prisme à réflexion totale après avoir traversé deux collimateurs (figure I-13) qui limitent la lumière parasite (*Butler, 1982 ; Mazur, 1986*) et permettent l'obtention d'un faisceau sphérique. Ce faisceau excitateur a une énergie moyenne de 5 mJ par impulsion et son diamètre est d'environ 5 mm.

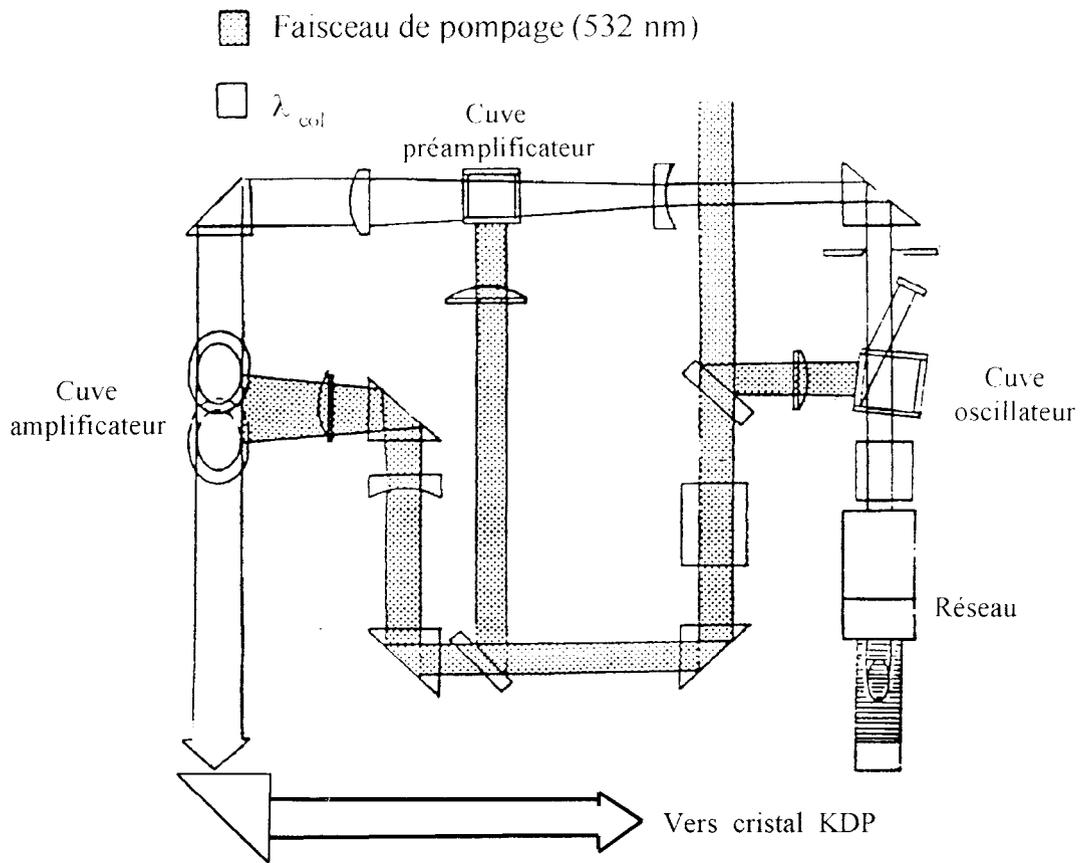


Figure I-11 : Schéma simplifié du laser à colorant

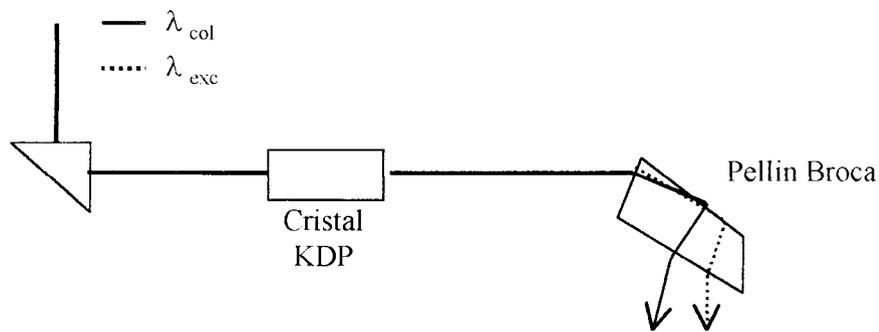


Figure I-12 : Séparation des longueurs d'ondes par un prisme Pellin Broca

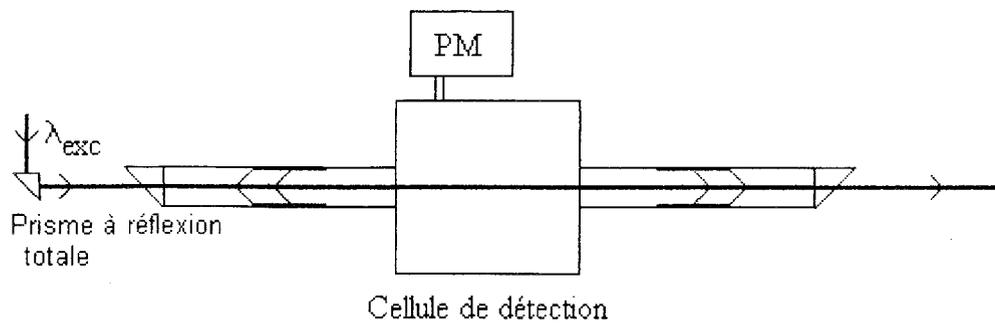


Figure I-13 : Cellule de détection avec collimateurs

L'avantage de ce type de laser est son accordabilité de quelques nanomètres autour d'une plage de fluorescence de chaque colorant.

Suivant la longueur d'onde désirée, plusieurs colorants peuvent être employés ; le tableau suivant regroupe les trois colorants que nous avons été amenés à utiliser pour chaque espèce étudiée dans ce mémoire :

Colorant	Plage d'accordabilité (nm)	Maximum d'émission (nm)	Espèce	λ_{exc} (nm)
Rhodamine 610	575 à 600	581	CH ₃ O	293
DCM	618 à 660	640	C ₂ H ₅ O	323
LDS 698	685 à 725	700	HCHO	353

Tableau I-6 : Colorants employés lors de ce travail

I-4-3 ACQUISITION ET TRAITEMENT DU SIGNAL

I-4-3-a Acquisition de la fluorescence

La fluorescence du radical est collectée à 90° par rapport à l'axe du laser puis est focalisée sur la photocathode du photomultiplicateur par deux lentilles : une bifocale ($f=2,5$ cm) puis une lentille convexe ($f=6$ cm) en Suprasil. Elle est filtrée spectralement par un ou plusieurs filtres (passe-haut et interférentiels) dont les caractéristiques sont présentées ci-dessous :

Espèce	Filtres
CH ₃ O	Oriel 305FG01-50 ($\lambda > 305$ nm) UG11 ($250 < \lambda < 400$ et $670 < \lambda < 780$ nm)
C ₂ H ₅ O	WG 360 ou 345 ($\lambda > 360$ ou 345 nm)
HCHO	Oriel 400FG03-25 ($\lambda > 400$ nm)

Tableau I-7 : Filtres utilisés pour la détection des espèces détectées lors de ce travail

Deux photomultiplicateurs Hamamatsu à fenêtre latérale ont été utilisés, le R212UH et le R928 dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Photomultiplicateur	$< \lambda \text{ (nm)} <$	λ maximum de sensibilité
R212UH	185-650	340 nm
R928	185-900	400 nm

Tableau I-8 : Photomultiplicateurs

Le courant débité par le photomultiplicateur, proportionnel au flux lumineux initial, est ensuite amplifié par un préamplificateur rapide (9301) puis est envoyé soit sur un oscilloscope pour visualiser le signal de fluorescence et la position de la porte du moyennneur Boxcar, soit sur le Boxcar pour être quantifié.

Pour visualiser le signal de fluorescence, nous utilisons un oscilloscope Philips de type PM3320, de fréquence d'échantillonnage 250 MHz et de bande passante 200 MHz. Ceci nous permet de vérifier que le signal de fluorescence n'est pas saturé et que sa décroissance est bien exponentielle. Comme la courbe visualisée à l'oscilloscope est $dN_j/dt = f(t)$, en traçant $\text{Ln}(dN_j/dt)$ en fonction du temps, l'équation I-51 montre que nous devons obtenir une droite et la durée de vie de fluorescence (τ_0) se calcule à l'aide du coefficient directeur selon :

$$\tau_0 = - \left[\frac{d(\text{Ln}(dN_j/dt))}{dt} \right]^{-1} = (k_r + k_q \times [M])^{-1} \quad \text{(I-53)}$$

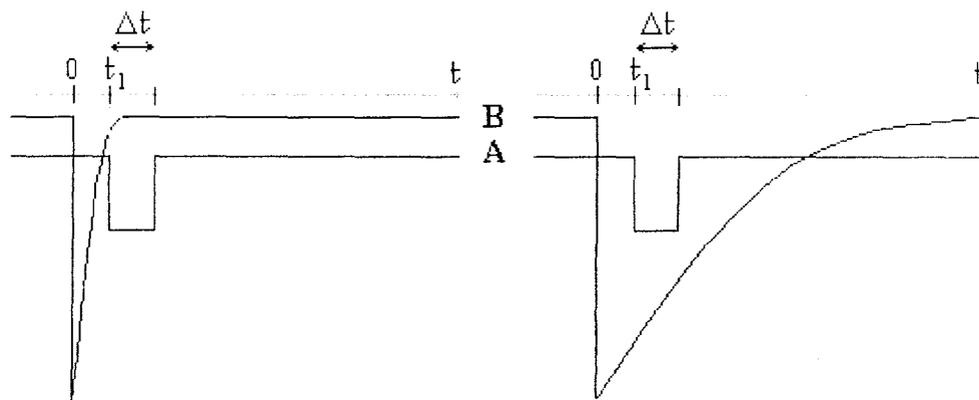
I-4-3-b Traitement du signal

Le courant du photomultiplicateur est envoyé, après amplification, sur un Boxcar moyennneur (EG&G Princeton Applied Research 162/165). Cet appareil permet le moyennage d'un signal rapide à faible taux de répétition qui sera transformer en signal "lent" de façon à réaliser un transfert de données sur un enregistreur ou tout autre dispositif de traitement ou de stockage.

Le Boxcar se comporte comme une porte électronique de largeur réglable Δt (Aperture Duration ; $\Delta t \approx 50$ ns) qui s'ouvre à un instant donné t_1 (Aperture Delay ; $t_1 \geq 150$ ns). A l'entrée du Boxcar, on applique deux signaux : un signal de déclenchement synchrone de l'impulsion laser et le signal du photomultiplicateur. L'impulsion de déclenchement provient

d'une photodiode rapide (temps de montée de quelques ns) qui observe une réflexion du rayonnement doublé du laser YAG (532 nm). Lorsque cette impulsion de déclenchement est reçue par le Boxcar, le commutateur s'ouvre après t_1 et se ferme après Δt . La fermeture du circuit permet au signal de traverser le filtre passe-bas qui fonctionne comme un circuit intégrateur de constante de temps $\tau = RC$. Typiquement nous utilisons une constante d'intégration de 1 μ s.

Les paramètres Aperture Duration et Aperture Delay 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 fluorescence du radical suivi. La visualisation de la porte électronique du Boxcar s'effectue au moyen de l'oscilloscope qui nous permet d'optimiser ces paramètres (Δt et t_1). En pratique, l'écran de l'oscilloscope se présente comme sur la figure I-14 où la voie A représente la porte du Boxcar et la voie B correspond au signal :



sans radicaux : on voit seulement l'impulsion du faisceau laser (réflexions parasites) | **avec radicaux** : on voit la fluorescence du radical

Figure I-14 : Aspect schématique de l'écran de l'oscilloscope : importance de la porte électronique du Boxcar

I-5 TYPES D'ERREURS

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

- * les erreurs systématiques, inhérentes aux instruments utilisés et aux méthodes employées (par exemple : mauvaise calibration des débitmètres ou jauges de pression, utilisation de produits imparfaitement purs, etc...). Ces erreurs sont identifiables et doivent autant que faire se peut être réduites.
- * les erreurs aléatoires, non identifiables, ne peuvent être réduites que par la répétition d'un grand nombre d'expériences dans les mêmes conditions paramétriques et en employant des techniques de traitement statistique.

Pour déterminer l'incertitude ΔX sur les N mesures de X , on peut utiliser la loi statistique de Student ; il suffit d'appliquer la relation suivante :

$$\Delta X = \frac{t \times \sigma_{n-1}}{\sqrt{N}} \quad (\text{I-54})$$

avec t : coefficient de Student qui dépend du niveau de confiance choisi

σ_{n-1} : écart-type au rang $(n-1)$

N : nombre d'expériences

Les valeurs de t (*CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1990, c*) sont reportées dans le tableau suivant :

N	2	3	4	5	8	12
t pour 95% de confiance	12,70	4,30	3,18	2,78	2,38	2,20

Tableau I-9 : Valeurs de t employées pour la méthode de Student

Concrètement, chaque constante de vitesse déterminée par régression linéaire est accompagnée d'une incertitude égale à l'écart-type (σ_{n-1}). Pour les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre $k^{(1)}$, cet écart-type représente bien l'incertitude qui aurait été obtenue par la méthode de Student ; mais en ce qui concerne les constantes de vitesse bimoléculaires k , l'écart-type obtenu par le logiciel Prism2 est souvent trop faible par rapport à la dispersion

des valeurs. Pour que l'incertitude sur k , obtenue à partir de la méthode de Student (déterminée sur plusieurs expériences), corresponde bien à l'incertitude sur une mesure isolée, nous avons choisi de l'exprimer comme étant égale à deux fois l'écart-type de la régression linéaire.

De même, une constante de vitesse moyennée sur plusieurs mesures sera entachée d'une incertitude calculée comme étant deux fois l'écart-type de la moyenne statistique.

Sauf contre-indication, les constantes de vitesse obtenues sont donc présentées comme suit :

$$k^{(1)} \pm \Delta k^{(1)} \quad \text{avec} \quad \Delta k^{(1)} = \sigma_{n-1}$$

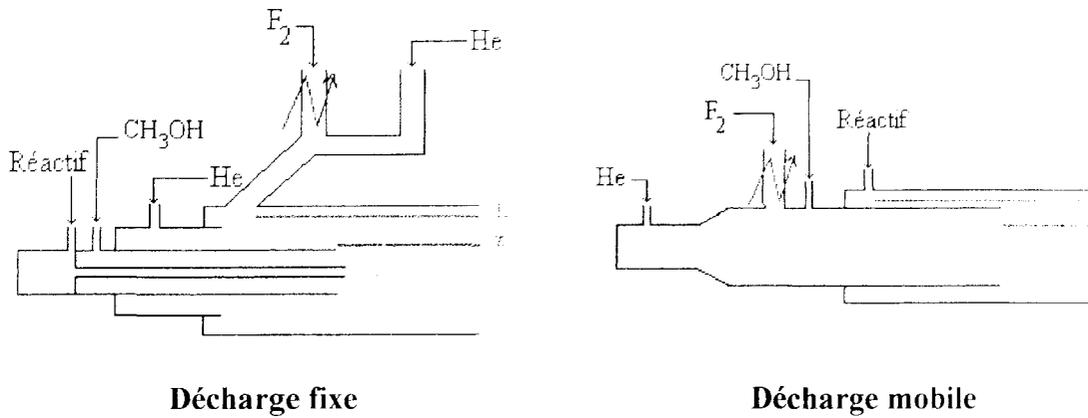
$$k \pm \Delta k \quad \text{avec} \quad \Delta k = 2 \times \sigma_{n-1}$$

I-6 CONTROLE DES REACTIONS HETEROGENES

Comme nous l'avons déjà vu dans ce chapitre au paragraphe I-2-1, la technique du réacteur à écoulement ne peut s'affranchir des réactions de recombinaison à la paroi. Dans un réacteur à écoulement piston, la constante de vitesse de recombinaison à la paroi k_w^0 est mesurée au préalable en l'absence de réactif.

Nous avons utilisé deux configurations de réacteur pour lesquelles le traitement de la constante de vitesse de recombinaison à la paroi est différent. Ces deux types de réacteurs sont : le système de décharge fixe (figures I-4 et I-5) et le système de décharge mobile (figures I-6 et I-7).

Prenons l'exemple de la formation du radical CH_3O (par la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$), dans deux réacteurs (figure I-15).



Décharge fixe

Décharge mobile

L : longueur du réacteur

z : distance de réaction

Figure 1-15 : Deux types de dispositif expérimental

Dans le cas de la décharge fixe, nous voyons que la constante de recombinaison hétérogène mesurée (k_w^0) n'est pas strictement celle de CH_3O mais la combinaison de deux termes. En effet lorsqu'on recule l'injecteur mobile, la distance z augmente et les radicaux CH_3O se perdent plus sur le réacteur, mais la distance $(L-z)$ diminuant, les radicaux F –avant de rencontrer le méthanol– se perdent moins sur l'injecteur. Il en découle le traitement cinétique suivant :

Les lois de vitesses pour F et CH_3O s'écrivent :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{O}]}{dt} = -k_{w,2} \times [\text{CH}_3\text{O}] \quad , \quad \frac{d[\text{F}]}{dt'} = k_{w,1} \times [\text{F}] \quad (\text{I-55})$$

et $dt = \frac{dz}{v}$, $dt' = \frac{dz}{v'}$

avec $k_{w,1}$: constante de vitesse de recombinaison de F sur les parois de l'injecteur et du réacteur

$k_{w,2}$: constante de vitesse de recombinaison de CH_3O sur les parois du réacteur

v : vitesse d'écoulement sur la distance z

v' : vitesse d'écoulement sur la distance $(L-z)$

Par intégration, il vient :

$$[\text{CH}_3\text{O}] = [\text{CH}_3\text{O}]_0 \times \exp\left(-k_{w,2} \times \frac{z}{v}\right)$$

et $[\text{F}] = [\text{F}]_0 \times \exp\left(k_{w,1} \times \frac{(z-L)}{v'}\right)$ (I-56)

La réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$ est supposée instantanée ; ainsi nous pouvons considérer que $[\text{CH}_3\text{O}]_0$ est égale à $[\text{F}]$ au point de mélange des réactifs. Nous avons donc la relation suivante :

$$[\text{CH}_3\text{O}] = [\text{F}]_0 \times \exp\left(-\frac{k_{w,1} \times L}{v'}\right) \times \exp\left[-\left(\frac{k_{w,2}}{v} - \frac{k_{w,1}}{v'}\right) \times z\right] \quad (\text{I-57})$$

Ainsi la constante de recombinaison mesurée dans le cas de la décharge fixe est équivalente à :

$$k_w^0 = k_{w,2} - k_{w,1} \times \frac{v}{v'} \quad (\text{I-58})$$

Nous verrons au chapitre II que cette constante mesurée peut être négative selon les valeurs respectives des constantes de vitesse de recombinaison à la paroi des radicaux F et CH_3O .

Pour le réacteur à décharge mobile, le système est plus simple. En effet, quelque soit z , la concentration en espèce labile est constante en sortie d'injecteur. De ce fait la constante de vitesse mesurée en l'absence de réactif est la recombinaison du radical CH_3O à la paroi du réacteur ; nous avons ainsi : $k_w^0 = k_{w,2}$.

Bibliographie

Aris R., "On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube", Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 235, 67 (1956)

Brown R.L., "Tubular flow reactors with first-order kinetics", Journal of Research of the National Bureau of Standards, 83, 1 (1978)

Brun E.A., Martinot-Lagarde A. et Mathieu J., "Mécanique des fluides", Tome 1, (2^{ème} édition), Dunod, (1968)

Butler J.E., "Efficient baffles for laser light scattering experiments", Applied Optics, 21, 3617 (1982)

Cazier F., "Mise au point de méthodes d'analyse des polluants organiques et azotés de l'atmosphère", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, n°ordre : 556 (1990)

Comolet R. et Bonnin J., "Mécanique expérimentale des fluides", Tome 3, (2^{ème} édition), Masson, (1973)

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71^{ème} édition, Lide D.R. (1990-1991), (a) : 14-19, (b) : 6-140, (c) : A-105

Hippler H., Siefke M., Stark H. et Troe J., "New studies of the unimolecular reaction $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{NO}$. Part I. High pressure range of the $\text{O} + \text{NO}$ recombination between 200 and 400 K", Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 57 (1999)

Howard C.J., "Kinetic measurements using flow tubes", J. Phys. Chem., 83, 3 (1979)

Keyser L.F., "High-pressure flow kinetics. A study of the $\text{OH} + \text{HCl}$ reaction from 2 to 100 Torr", J. Phys. Chem., 88, 4750 (1984)

Langhaar H.L., "Steady flow in the transition length of a straight tube", Am. Soc. Mech. Eng. Trans., 64, A55 (1942)

Mazur E., "Computer-controlled Raman spectrometer for time-resolved measurements in low-pressure gaseous samples", Rev. Sci. Instrum., 57, 2507 (1986)

Melville H. et Gownlock B.G., "Experimental methods in gas reactions", MacMillian & Co LTD, (2^{ème} édition), S^t Martin Press, New-York, p 6 (1964)

Mulcahy M.F.R. et Pethard M.R., "Errors in determining the rate constant of a first-order gaseous reaction by the flow method", Aust. J. Chem., 16, 527 (1963)

Ogren P.J., "Analytical results for first-order kinetics in flow tube reactors with wall reactions", J. Phys. Chem., 79, 1749 (1975)

- Ouziaux R. et Perrier J.**, "Mécanique des fluides appliquée", (3^{ème} édition), Dunod, (1978)
- Poirier R.V. et Carr R.W. Jr.**, "The use of tubular flow reactors for kinetic studies over extended pressure ranges", J. Phys. Chem., 75, 1593 (1971)
- Rieutord M.**, "Une introduction à la dynamique des fluides", Masson, (1997)
- Sawerysyn J.P., Lafage C., Mériaux B. et Tighezza A.**, "Cinétique de la réaction des atomes de chlore avec le méthane à 294 ± 1 K : une nouvelle étude par la technique du réacteur à écoulement rapide et à décharge couplé à un spectromètre de masse", J. Chim. Phys., 84, 1187 (1987)
- Taylor G.**, "Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube", Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 219, 186 (1953)
- Taylor G.**, "Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion", Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 225, 473 (1954)
- Walker R.E.**, "Chemical reaction and diffusion in a catalytic tubular reactor", Phys. Fluids, 4, 1211 (1961)

CHAPITRE II

**ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE
LA REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{He}$**

INTRODUCTION

Afin de valider notre dispositif expérimental, l'objectif initial a été l'étude d'une réaction ayant fait l'objet de nombreux travaux publiés : la réaction de CH_3O avec le monoxyde d'azote (NO), pour laquelle plusieurs déterminations de la constante de vitesse k existent à température ambiante et au voisinage de 1 Torr.

Dans une seconde étape, nous avons étendu nos mesures à un plus grand domaine de pression : en effet, il n'existe que peu de données à basse et haute pression ainsi qu'à diverses températures ; ceci engendre une incertitude sur les constantes de vitesse limites basse et haute pression et sur le mécanisme réactionnel. En pratique, en parallèle avec l'expérience de photolyse laser / FIL de notre Laboratoire, nous avons étendu nos mesures cinétiques sur de plus grandes gammes de pressions et de températures.

Ces données expérimentales ont ensuite été confrontées à des calculs *ab initio* pour être analysées de façon théorique par un modèle statistique de type RRKM multi-voies ; l'objectif est ici de déterminer, si possible, le mécanisme intime de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{k} \text{Produits}$.

L'organisation de ce chapitre est donc la suivante : après avoir présenté les travaux antérieurs, nous exposons la méthode choisie pour produire les radicaux CH_3O ; ensuite nous étudions la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ au voisinage de 1 Torr. Puis nous décrivons l'étude expérimentale en fonction de la pression et de la température, accompagnée de quelques mesures avec le radical méthoxyle deutérié. Dans un dernier paragraphe, nous comparons les dépendances de k en pression et en température avec les prédictions théoriques. Pour simplifier la lecture, les unités de concentrations et de constantes de vitesse bimoléculaires k sont systématiquement omises et sont exprimées respectivement en $\text{molécule}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. D'autre part, sauf contre indication, les incertitudes sur k sont calculées comme deux fois l'écart type statistique.

II-1 BIBLIOGRAPHIE DE LA REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$

La réaction entre le premier alcoyle et le monoxyde d'azote a été étudiée par plusieurs auteurs et dans des conditions expérimentales diverses. Nous allons brièvement rappeler ces travaux.

Cette réaction peut à priori avoir quatre chemins réactionnels (*Frost et Smith, 1990*) :



Au regard des enthalpies de réaction (ΔH_r), la réaction (1d) ne peut jouer un rôle important dans la gamme de température de notre étude, et *Zellner, 1987* a suivi la formation de CH_3ONO par absorption laser résolue dans le temps à 257 nm et en a déduit que la réaction (1c) est aussi négligeable.

En outre, comme les produits de réaction : CH_3ONO , CH_2O et HNO ont été détectés respectivement par *McCaulley et al., 1990*, *Dobé et al., 1994 (b)* et *Sanders et al., 1980*, il est admis que seules les voies (1a) et (1b) interviennent dans le processus. Les mécanismes postulés dans la littérature font intervenir les étapes élémentaires de la figure II-1 ; il est clair que la valeur de k peut dépendre de la pression.

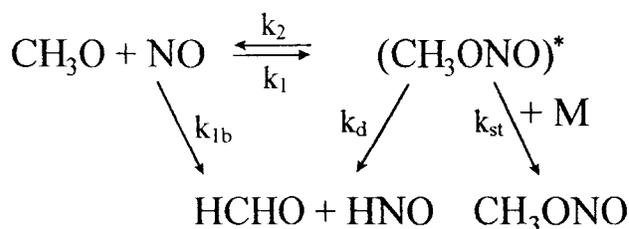


Figure II-1 : Mécanisme réactionnel de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$

Comme le montre la figure II-1, le doute réside dans la voie de formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$: la voie directe (1b) est une abstraction d'un atome d'hydrogène, l'autre voie (d) implique le passage par le même état de transition que la voie d'association formant CH_3ONO . Selon les divers auteurs, trois mécanismes sont avancés dans la littérature :

- la réaction d'abstraction directe d'un atome d'hydrogène (1b) n'existe pas : il y a donc compétition entre la stabilisation (k_{st}) et la dismutation (k_d) de l'espèce activée (CH_3ONO^*).
- la dismutation n'existe pas : il y a donc deux chemins réactionnels indépendants.
- l'abstraction directe d'un atome d'hydrogène et la dismutation coexistent.

Outre la valeur de k , plusieurs auteurs ont également déterminé le rapport de branchement des voies (1a) et (1b).

Etudes à moyenne pression

La première étude cinétique a été accomplie par *Sanders et al.*, 1980 par la technique de photolyse laser / FIL où le méthylnitrite est photolysé à 266 nm. La constante de vitesse k à température ambiante est de $2,08 \times 10^{-11}$ à environ 15 Torr de SF_6 et la formation de HNO a été mise en évidence.

Par la même technique mais dans l'hélium et en photolysant CH_3ONO à 248 ou 351 nm, *Zellner*, 1987 a mesuré k de 3,7 à 375 Torr pour en déduire les constantes de vitesse limites haute et basse pressions à l'aide du formalisme de Troe. Cet auteur considère la formation de CH_2O négligeable et obtient les constantes de vitesse limites suivantes à 298 K : $k_{1a,0} = 3 \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{\infty} = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Comme *Zellner*, *Frost et Smith*, 1990 ont aussi utilisé cette technique expérimentale avec deux gaz vecteurs (Ar et CF_4) pour des pressions variant de 3 à 125 Torr et à quatre températures dans la gamme 296 - 573 K ; la photolyse de CH_3ONO a été conduite à 266 nm. Par une procédure d'ajustement complexe où l'état de transition est commun aux deux voies réactionnelles, ils obtiennent les paramètres suivants : $k_{st,0} = 1,35 \times (T/298)^{-3,8} \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Ar), $k_{d,0} = 5,8 \times (T/298)^{-0,6} \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{\infty} = 3,6 \times (T/298)^{-0,6} \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les valeurs haute pression d'une part de *Frost et Smith*, 1990 et d'autre part de *Zellner*, 1987 sont en net désaccord ; plus récemment, *Ohmori et al.*, 1993 ont entrepris l'étude de la dépendance en pression avec plusieurs gaz tampons dans la zone du falloff de la réaction : 7 à 100 Torr (He), 10 à 70 Torr (N_2), 15 à 50 Torr (CF_4) et 10 à 50 Torr (SF_6). La

technique expérimentale est toujours la même avec photolyse de CH_3ONO à 266 ou 355 nm. Sur la base d'un simple mécanisme de type Lindemann-Hinshelwood et en considérant, comme *Frost et Smith, 1990*, seulement le processus de dismutation pour la formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$, *Ohmori et al., 1993* ont obtenu les valeurs limites à température ambiante suivantes : $k_{\text{st},0} = 0,86 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (He), $k_{\text{d},0} = 7,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{\infty} = (4,5 \pm 1,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Leurs résultats sont en bon accord avec ceux de *Frost et Smith, 1990*.

Etudes à basse pression

McCaulley et al., 1990 ont mené leurs expériences avec la technique du réacteur à écoulement couplé à une détection par Spectrométrie de Masse pour suivre l'espèce intermédiaire CH_3ONO ou une détection par FIL pour suivre les radicaux CH_3O et CD_3O ; les radicaux méthoxyles ont presque toujours été formés par la réaction rapide $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$. La pression varie de 0,7 à 5,1 Torr (hélium) et la température, de 223 à 473 K mais pour CD_3O , les mesures ont uniquement été menées à température ambiante ; les auteurs n'ont d'ailleurs pas constaté d'effet isotopique majeur si ce n'est que la réaction avec CD_3O semble légèrement plus rapide que celle avec CH_3O . Ils ont également mesuré le rapport de branchement de la formation de CH_3ONO dans Ar : $R_{\text{CH}_3\text{ONO}} = 0,11$ à 0,5 Torr et 0,20 à 1 Torr. En supposant que les formations de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ et CH_3ONO ont lieu selon deux chemins réactionnels indépendants, ils ont calculé les constantes de vitesse limites basse pression à partir du formalisme de Troe et de la valeur de k_{∞} déterminée auparavant par *Zellner, 1987* ; ils obtiennent pour CH_3O :

$$k_{0,1a} = (1,8 \pm 1,3) \times 10^{-29} \times (T/300)^{-(3,2 \pm 0,5)} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{1b} = (1,3 \pm 0,4) \times 10^{-12} \times \exp((250 \pm 100)/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces auteurs concluent que la réaction de formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ est prépondérante à basse pression même s'ils n'ont pas réussi à détecter le produit associé HNO. Leurs constantes de vitesse k à 0,7 et 1,1 Torr sont respectivement $(3,14 \pm 0,45) \times 10^{-12}$ et $(3,78 \pm 0,69) \times 10^{-12}$.

Dobé et al., 1994 (b) ont utilisé la même technique expérimentale que la nôtre : le réacteur à écoulement couplé à une détection de CH_3O ou de CH_2O par FIL. La génération du

radical a été menée de deux manières : réaction $\text{F} + \text{CH}_3\text{ONO}$ ou $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$. La réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ a été étudiée à température ambiante de 0,7 à 8,5 Torr d'hélium, et le rapport de branchement de CH_2O a été mesuré ($R_{\text{CH}_2\text{O}} = 0,84$ à 1 Torr et 0,30 à 7 Torr). Cependant, ils admettent que leur incertitude expérimentale sur $R_{\text{CH}_2\text{O}}$ est trop élevée pour différencier les mécanismes réactionnels possibles. Toutefois ces auteurs affirment, comme *McCaulley et al., 1990*, que la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ est un mécanisme à deux chemins réactionnels dont la voie (1b) est majoritaire à basse pression. A partir des valeurs de *Frost et Smith, 1990*, *Dobé et al., 1994 (b)* obtiennent les paramètres suivants :

$$k_{0,1a} = (1,69 \pm 0,69) \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{1b} = (3,15 \pm 0,92) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{\infty} = (2,45 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Leurs constantes de vitesse k à 0,7 et 1,1 Torr sont respectivement $(2,91 \pm 0,29) \times 10^{-12}$ et $(3,57 \pm 0,36) \times 10^{-12}$.

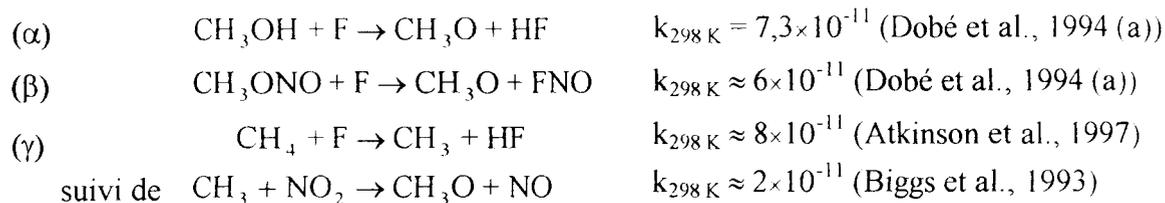
Dobé et al., 1994 (b) et *McCaulley et al., 1990* se rejoignent sur le fait qu'il faut disposer de davantage de mesures à haute pression afin de déterminer précisément la valeur de k_{∞} et de $R_{\text{CH}_2\text{O}}$. D'autre part, la dépendance en température et les rapports de branchements ont été peu étudiés bien qu'ils soient étroitement dépendants du mécanisme réactionnel choisi. Ces auteurs proposent aussi la réaction d'abstraction directe d'un atome d'hydrogène majoritaire à basse pression et une valeur de k extrapolée à pression nulle au moins égale à $2,5 \times 10^{-12}$. Des mesures complémentaires à plus basses pressions ($< 0,7$ Torr) pourraient confirmer ce dernier résultat.

II-2 ETUDE PRELIMINAIRE DU RADICAL CH_3O

Avant toute étude cinétique, il nous faut optimiser la production des radicaux méthoxyles dans le réacteur à écoulement afin d'avoir le minimum de pertes dues aux parois ou aux réactions secondaires.

II-2-1 MODES DE PRODUCTION DE CH_3O EN REACTEUR A ECOULEMENT

Le radical méthoxyle peut être formé par l'une des trois réactions suivantes à partir d'atomes de fluor issus d'une décharge micro-ondes dans des mélanges CF_4 / He ou F_2 / He :



II-2-1-a Sélectivité de la formation de CH_3O : étude bibliographique

La production de CH_3O via (α) ne forme pas uniquement CH_3O mais aussi le radical hydroxyméthyle CH_2OH . Les enthalpies de formations des deux radicaux présentées ci-dessous (Atkinson et al., 1997), ainsi que la proportion relative des hydrogènes des groupements méthyle et hydroxyle montrent que la réaction de formation de CH_2OH devrait être favorisée, ce qui est contredit par l'observation.



En effet, à température ambiante, le rapport de branchement de CH_3O ($R_{\text{CH}_3\text{O}}$) est voisin de 0,6 ; Dobé et al., 1994 (a) ont aussi montré que $R_{\text{CH}_3\text{O}}$ est indépendant de la température. Par ailleurs, Durant, 1991 a montré que lorsque l'on substitue l'hydrogène de l'hydroxyde par un deutérium, le rapport de branchement diminue : $R_{\text{CD}_3\text{O}} = 0,4$. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau II-1.

Les deux autres sources de radicaux méthoxyles sont plus sélectives : le rapport de branchement de la réaction (β) est proche de 1 pour Dobé et al., 1994 (a) ou de 0,8 pour Biggs et al., 1997 ; la réaction (γ) forme sélectivement le radical CH_3O puisque les voies réactionnelles formant CH_3ONO et CH_3NO_2 sont minoritaires aux basses pressions (Biggs et al., 1993).

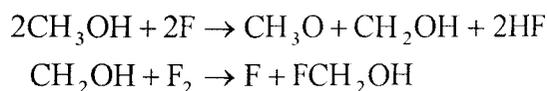
$R_{\text{CH}_3\text{O}}$	T (K) / P (Torr)	Référence
0,60	295 / 1	Khatoun et Hoyermann, 1988
$0,41 \pm 0,09$	298 / 1	Bogan et al., 1990
$0,58 \pm 0,23$	298 / 0,5 à 1	Durant, 1991
$0,59 \pm 0,06$	298 / < 10	Meier et al., 1984
$0,57 \pm 0,05$	298 / < 1,7	Dobé et al., 1994 (a)
$0,62 \pm 0,05$	482 / < 1,7	Dobé et al., 1994 (a)

Tableau II-1 : Rapport de branchement de CH_3O dans la réaction (α)

II-2-1-b Comparaison des mérites de ces trois réactions de formation

➤ Réaction (α)

Le problème majeur de cette méthode de production est la présence simultanée du radical CH_2OH . Afin de s'en affranchir, *Bogan et al., 1990* ont proposé de l'éliminer par ajout de fluor moléculaire en aval de la formation de CH_3O : l'augmentation du signal de CH_3O (I_{fluo}) est interprété par la séquence réactionnelle suivante dans laquelle CH_2OH joue le rôle de propagateur de chaîne si le méthanol est en excès par rapport à F :



Avec le dispositif expérimental de la figure II-2, nous avons effectivement observé une augmentation de I_{fluo} avec la quantité de F_2 ajoutée au mélange $\text{CH}_3\text{OH} / \text{F} / \text{He}$. Quelques expériences ont donc été effectuées en ajoutant un grand excès de fluor moléculaire mais la réaction $\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}_2$ est relativement lente et il faut des quantités trop importantes de fluor ; nous avons donc préféré travaillé sans ajout de fluor moléculaire.

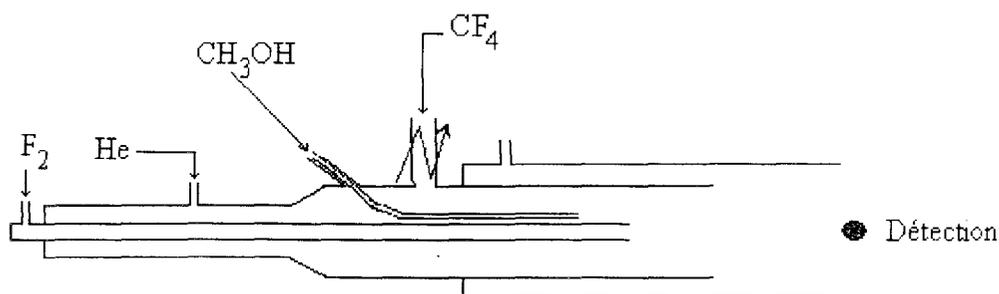


Figure II-2 : Dispositif expérimental pour l'utilisation de fluor moléculaire

➤ Réaction (β)

L'intérêt principal de cette génération de CH_3O est qu'elle est sélective : la synthèse du méthylnitrite est bien connue, elle est décrite en annexe C. Cette réaction forme environ deux fois plus de CH_3O que la réaction avec le méthanol, mais dans les quelques expériences faites avec ce précurseur, nous n'avons pas constaté d'augmentation significative de I_{fluor} avec le méthylnitrite.

➤ Réaction (γ)

Selon la littérature (*Biggs et al., 1993*), cette méthode nous permet également d'obtenir le radical CH_3O seul mais plusieurs réactions secondaires existent :

- | | | | |
|-----|---|-----------------------------|------------------------|
| (1) | $\text{F} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HF}$ | $k_1 = 8 \times 10^{-11}$ | Atkinson et al., 1997 |
| (2) | $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | $k_2 = 4 \times 10^{-11}$ | Slagle et al., 1988 |
| (3) | $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ | $k_3 = 2,3 \times 10^{-11}$ | Biggs et al., 1993 |
| (4) | $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{P}_1$ | $k = 3,3 \times 10^{-12}$ | Dobé et al., 1994 (b) |
| (5) | $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{P}_2$ | $k_5 = 10^{-12}$ | McCaulley et al., 1985 |

(k_i à 298 K et environ 1 Torr)

Afin de réduire la perte des radicaux CH_3 , nous injectons NO_2 juste après le méthane (figure II-3) et en excès par rapport aux radicaux méthyles. Comme les réactions 4 et 5 ne sont pas négligeables, il faut optimiser le temps de réaction des radicaux CH_3 avec NO_2 pour que la formation de CH_3O soit terminée sans qu'il soit fortement consommé par NO_2 .

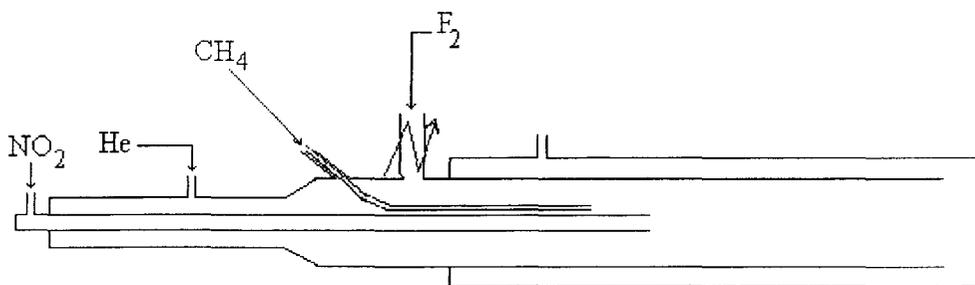
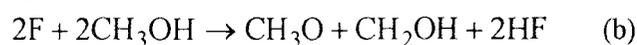


Figure II-3 : Dispositif expérimental pour la formation de CH_3O par la réaction γ

CONCLUSION

La méthode de production des radicaux méthoxyles retenue dans ce travail a surtout été la réaction (α). Malgré tout, quelques expériences ont été effectuées avec les réactions (β) et (γ) pour vérifier que le radical hydroxyméthyle ne perturbait pas les mesures cinétiques.

Dans tous les cas, la séquence réactionnelle simplifiée de production de CH_3O peut être représentée par :



A température ambiante et dans l'hélium, la constante de vitesse de la réaction (d) est d'environ 10^{-10} au voisinage du Torr (*Bogan et al., 1990 ; Biggs et al., 1997*) et ne joue aucun rôle vu l'excès de méthanol employé. En pratique, on augmente l'alcool jusqu'à l'observation d'une légère décroissance du signal liée au "quenching" (*Inoue et al., 1980 ; Lin et al., 1988*) ont d'ailleurs mesuré la constante de vitesse de relaxation de CH_3O (A^2A_1) avec CH_3OH à environ 7×10^{-10} ; typiquement, nous avons travaillé avec $[\text{CH}_3\text{OH}] \approx 10^{14}$.

II-2-2 DETECTION DU RADICAL METHOXYLE PAR FIL

D'après *Inoue et al., 1980*, la longueur d'onde d'excitation de fluorescence se situe dans la zone 280 nm-320 nm pour la transition du niveau fondamental $X^2E_1(v'')$ au premier niveau électroniquement excité $A^2A_1(v')$. Le plus souvent les longueurs d'onde utilisées dans les travaux antérieurs sont 293 et 298 nm (*McCaulley et al., 1985 ; Dobé et al., 1991 ; etc...*) ; elle concernent respectivement les transitions électroniques $v'' = 0$ à $v' = 4$ et $v'' = 0$ à $v' = 3$. Dans la majorité de nos expériences, nous avons excité le radical au voisinage de 293 nm mais nous l'avons parfois excité à 310 nm ($v'' = 0$ à $v' = 1$) lors de quelques expériences concernant la décomposition du radical éthoxyle (Chapitre III).

D'après *Wantuck et al., 1987*, l'émission de fluorescence se situe entre 300 et 400 nm avec un maximum d'émission vers 340 nm lorsque l'excitation a lieu à 293 nm ; le colorant

Rhodamine 610, le photomultiplicateur R212UH et le filtre passe-haut 305FG01-50 (50 % de transmission au-dessus de 305 nm) sont bien adaptés pour récolter le maximum de fluorescence et le minimum de lumière parasite due au laser sonde.

La durée de vie de fluorescence du radical a aussi été mesurée périodiquement : notre valeur moyenne est de $(1,8 \pm 0,5) \mu\text{s}$. Cette valeur est en bon accord avec la littérature : $1,5 \mu\text{s}$ (Inoue et al., 1980), $(2,2 \pm 0,1) \mu\text{s}$ (Wantuck et al., 1987), $(2,2 \pm 0,3) \mu\text{s}$ (Garland et Crosley, 1988), $(1,49 \pm 0,02) \mu\text{s}$ (Lin et al., 1988) et $1,8 \mu\text{s}$ (Daële et al., 1995).

Dans le cas du méthanol deutérié, les longueurs d'onde d'excitation et la durée de vie de fluorescence de CD_3O sont proches de celles de CH_3O (Inoue et al., 1980 ; Bogan et al., 1990).

II-2-3 DOSAGE DE CH_3O

La méthode de dosage du radical méthoxyle utilise la méthode de production (γ) ($\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$) avec le dispositif expérimental de la figure II-3. En travaillant à temps de réaction constant et avec une concentration constante de radicaux méthyles ($[\text{F}_2]$ de la décharge et $[\text{CH}_4]$ sont constants), nous faisons varier la quantité de dioxyde d'azote ajoutée. La figure II-4 présente une courbe du signal de CH_3O en fonction de $[\text{NO}_2]$ obtenue à 298 K et 1 Torr sur un réacteur en Téflon et un injecteur Pyrex :

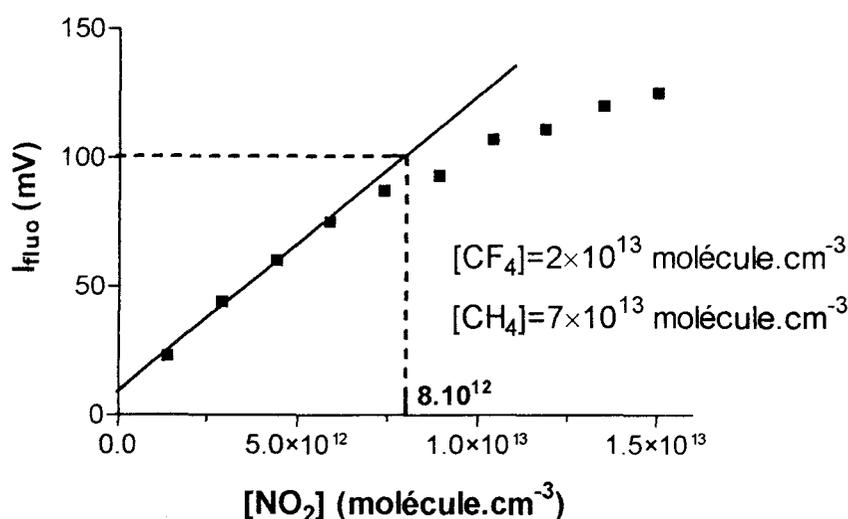


Figure II-4 : Courbe de dosage de CH_3O par le système $\text{CH}_4 / \text{NO}_2$

La partie linéaire de la courbe donne un signal de CH_3O proportionnel à $[\text{NO}_2]$, puis il apparaît une courbure due à la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$.

En supposant la réaction $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ presque totale, la mesure du débit de NO_2 introduit fournit une bonne approximation de $[\text{CH}_3\text{O}]$. Pour la courbe présentée (temps de réaction ≈ 7 ms), la réaction est totale (en reculant l'injecteur, le signal n'augmente pas). La figure II-4 montre que 100 mV de signal correspondent donc à 8×10^{12} radicaux méthoxyles ; et connaissant le signal en mV, nous savons quelle est la concentration approximative de CH_3O utilisée dans le réacteur. Ce jour, lors des mesures cinétiques, nous avons travaillé avec typiquement 20 mV soit $[\text{CH}_3\text{O}] = 1,6 \times 10^{12}$.

II-2-4 REACTIONS SECONDAIRES DE CH_3O

II-2-4-a Comparaison de quelques revêtements

Les études antérieures utilisant la technique du réacteur à écoulement ont été effectuées au voisinage de la température ambiante ; dans ces conditions un recouvrement de cire halogénée (réacteur "ciré") convient. Cependant, nous avons dû tester d'autres revêtements pour les mesures à plus haute température (jusqu'à 523 K) : le Pyrex propre, le Pyrex enduit d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) et le Téflon. Les valeurs de k_w^0 obtenues à température ambiante sont regroupées dans le tableau II-2 :

Revêtement	k_w^0 (s^{-1})
Pyrex	≈ 60
Cire	10 à 30
H_3PO_4	≈ 100
Téflon	20 à 40

Tableau II-2 : Valeurs de k_w^0 à température ambiante pour les revêtements testés

Le Pyrex revêtu d'acide orthophosphorique convient mal aux radicaux méthoxyles et semble se dégrader avec la température. La cire apparaît comme le revêtement idéal mais son

utilisation est limitée en température ($T < 393 \text{ K}$). Le Téflon nous permet d'atteindre des températures allant jusque 523 K tout en conservant une perte aux parois raisonnable à température ambiante et pratiquement constante dans le domaine de température.

Lors de nos études à des températures inférieures à 383 K , la cire a généralement été choisie ; alors que pour des études à températures plus élevées, nous avons utilisé le Téflon. Pratiquement, l'intérieur du réacteur est recouvert soit de cire halogénée soit d'une feuille de Téflon. Quant à l'injecteur, soit il est ciré, soit un tube Téflon est inséré dans ce dernier. Si la décharge est fixe, le recouvrement de l'injecteur est à l'extérieur alors que si la décharge est mobile, il est à l'intérieur de l'injecteur. Le dispositif expérimental le plus exploité lors des études de ce chapitre est représenté sur la figure II-5 :

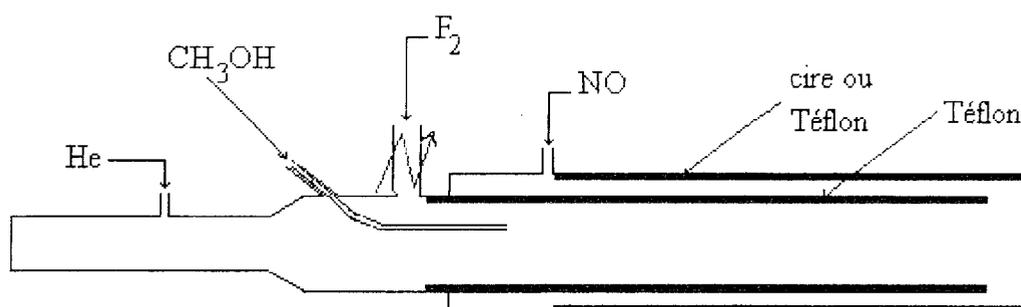


Figure II-5 : Réacteur à décharge mobile employé pour la plupart des études cinétiques

II-2-4-b Réaction homogène : $2\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{Produits}$

Dans toutes nos expériences, la réaction $2\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{Produits}$ peut potentiellement interférer aux hautes concentrations initiales de CH_3O . Son importance dépend de sa constante de vitesse qui est très mal connue (*Pilling et Smith, 1985 ; Meier et al., 1985 ; Tsang et Hampson, 1986 ; Heicklen, 1988 ; Bogan et al., 1990*) et pour laquelle on a adopté la valeur récente de *Biggs et al., 1997* soit : $1,3 \times 10^{-11}$. Des simulations numériques du système simple : $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{paroi}$ (40 s^{-1}) et $2\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{Produits}$ ($1,3 \times 10^{-11}$), sont reproduites sur la figure II-6 (où est également indiqué la constante de vitesse de disparition de CH_3O) pour différentes concentrations initiales en CH_3O . On constate qu'avec $[\text{CH}_3\text{O}]_0 \approx 10^{12}$, cette réaction est au plus équivalente à une recombinaison aux parois d'environ 50 s^{-1} .

Conformément à la figure II-6, pour des valeurs de $[\text{CH}_3\text{O}] \approx 10^{12}$, nous avons effectivement observé des consommations de CH_3O bien supérieures à k_w^0 pendant les premières ms de réaction. De telles concentrations initiales de CH_3O sont obtenues en envoyant le méthanol en bout d'injecteur ; cependant, dans sa configuration standard schématisée figure II-5, il existe une distance d'environ 70 cm (> 5 ms) dans l'injecteur entre la formation de CH_3O et l'addition du réactif NO ; ceci nous assure d'être toujours dans des conditions de pseudo-premier ordre. En outre, nous vérifions systématiquement que le k_w^0 ne dépend pas de la concentration initiale en CH_3O en le mesurant avec deux concentrations initiales de F_2 ou CF_4 .

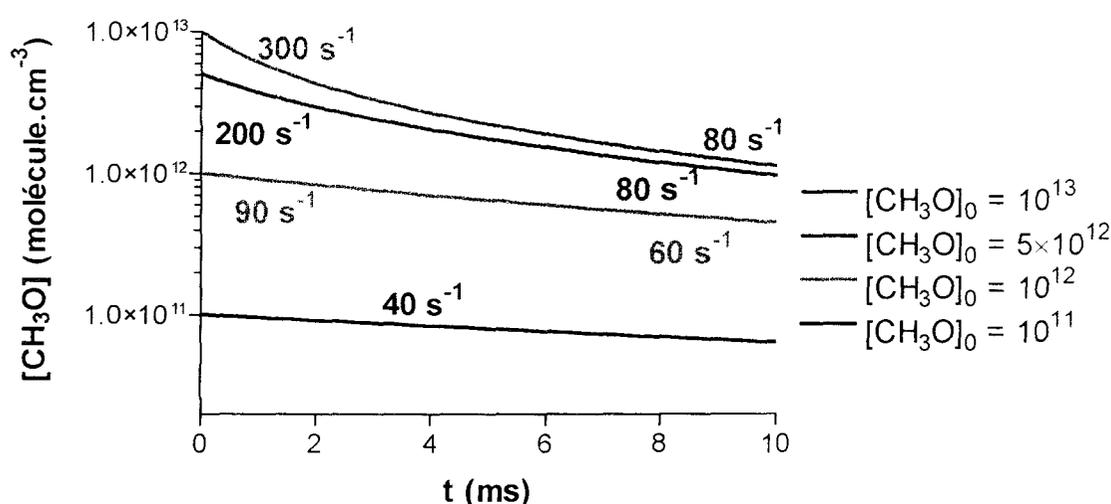


Figure II-6 : Modélisation de la contribution de la réaction $2\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{Produits}$

$$(k_w^0 = 40 \text{ s}^{-1})$$

II-3 VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Comme indiqué dans l'introduction, la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ a été choisie pour valider notre protocole expérimental. Si cet objectif a bien été atteint, il faut mentionner dès à présent que nous avons rencontré une anomalie qui n'est mentionnée dans aucune des études précédentes : il s'agit d'une apparente régénération de CH_3O aux longs temps de réaction. Pour bien caractériser cette singularité pouvant affecter l'interprétation de nos données, nous

avons effectué un grand nombre de mesures à température ambiante et au voisinage de 1 Torr. La démarche suivie dans cette partie est la suivante : après avoir présenté les résultats expérimentaux, nous discutons l'origine de cette anomalie ; dans une première étape nous testons l'influence de nos corrections (de diffusion et de gradient de pression) intrinsèques à notre protocole d'exploitation (ceci permettra également leurs justifications), puis nous abordons le cas de réactions parasites. N'étant pas parvenu à connaître l'origine du phénomène, nous présentons un strict protocole permettant l'accès sans biais à la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{k} \text{Produits}$.

II-3-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS AU VOISINAGE DE 1 TORR

Nous avons travaillé dans les conditions de pseudo-premier ordre, c'est-à-dire que le monoxyde d'azote est introduit en excès par rapport aux radicaux méthoxyles. Pour la détection, nous suivons toujours la consommation du radical par FIL. Divers dispositifs expérimentaux (décharge fixe ou mobile) et revêtements (cire, Pyrex et Téflon) ont été utilisés.

Les diverses conditions expérimentales et les résultats correspondants sont résumés dans le tableau II-3. Pour les expériences du 17 et 18/03 (décharge fixe), nous mesurons des constantes de recombinaison aux parois faiblement négatives. Comme il a été montré au chapitre I (équation I-58 où v' est assimilé à v), ceci montre simplement que les constantes de recombinaison de F (aux parois du réacteur et de l'injecteur) et de CH_3O (aux parois du réacteur) sont voisines.

Dans une première approximation, nous pouvons moyenner les résultats du tableau II-3 pour deux pressions : 0,8 Torr (5 valeurs) et 1,1 Torr (8 valeurs). En éliminant la valeur aberrante de $1,85 \cdot 10^{-12}$, nous obtenons les constantes de réaction k suivantes : $k_{0,8\text{Torr}} = (3,1 \pm 0,8) \times 10^{-12}$ et $k_{1,1\text{Torr}} = (3,0 \pm 1,0) \times 10^{-12}$. Les résultats de *McCaulley et al., 1990* et de *Dobé et*

al., 1994 (b) sont respectivement : $k_{0,7\text{Torr}} = (3,14 \pm 0,45) \times 10^{-12}$, $k_{1,1\text{Torr}} = (3,78 \pm 0,69) \times 10^{-12}$ et $k_{0,7\text{Torr}} = (2,91 \pm 0,29) \times 10^{-12}$, $k_{1,1\text{Torr}} = (3,57 \pm 0,36) \times 10^{-12}$. Nos valeurs sont donc en accord raisonnable avec celles de *McCaulley et al.*, 1990 et de *Dobé et al.*, 1994 (b), quoiqu'un peu plus faibles au voisinage de 1 Torr.

En outre, nous voyons que la reproductibilité n'est pas parfaite ; si l'on compare les constantes de vitesse mesurées le même jour (le 11/03) à 1,06 Torr ; k passe de $2,76 \times 10^{-12}$ (expérience A) à $3,15 \times 10^{-12}$ (expérience B). Certes cette différence est comprise dans l'incertitude de mesure mais si l'on analyse plus finement l'expérience A (figure II-7) alors on constate un faible écart à la linéarité aux longs temps de réaction et k_w est anormalement supérieur à k_w^0 ; on a constaté que ces deux anomalies étaient toujours liées à l'existence d'un signal résiduel qui engendre une sous-estimation des constantes de vitesse $k^{(1)}$ (et donc k).

Date	$[\text{CF}_4] \times 10^{-12}$ (molécule.cm ⁻³)	P_c (Torr)	v_c (cm.s ⁻¹)	$k_w \pm \Delta k_w$ (s ⁻¹)	k_w^0 (s ⁻¹)	$(k \pm \Delta k) \times 10^{12}$ (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
24/10	10	0,80	4400	156 ± 48	118	3,23 ± 0,94
25/10	13	0,80	3300	80 ± 15	74	3,13 ± 0,21
04/11	4	0,80	3700	125 ± 23	127	2,43 ± 0,37
11/03	5	1,06	2900	65 ± 31	26	2,76 ± 0,16 (A)
	5	1,06	2900	32 ± 50	26	3,15 ± 0,29 (B)
	3	1,09	4500	58 ± 30	30	3,55 ± 0,24
17/03	15	1,05	2000	-9 ± 28	-6	1,85 ± 0,27
	10	1,07	2800	13 ± 17	-6	2,50 ± 0,19
	8	1,09	3600	28 ± 10	-6	2,61 ± 0,09
18/03	6	1,11	4400	39 ± 6	-7	2,32 ± 0,05
	6	1,14	5200	5 ± 20	-7	3,35 ± 0,20
10/06	0,4	0,88	4400	40 ± 6	55	3,35 ± 0,11
13/06	0,1	0,87	4400	52 ± 12	50	3,47 ± 0,28
	0,3 (F ₂)	1,09	3500	56 ± 20	70	3,67 ± 0,50

11/03 : décharge mobile, réacteur et injecteur en Téflon

04/11 , 17/03 et 18/03 : décharge fixe, réacteur en Téflon et injecteur en Pyrex

24/10 , 25/10 , 10/06 et 13/06 : décharge fixe, réacteur et injecteur cirés

Tableau II-3 : Mesures de k au voisinage de 1 Torr et à 298 K

Deux séries de courbes représentant la variation du signal de CH_3O en fonction du temps sont présentées sur les figures II-7 (où figure également $k^{(1)}$ obtenue avec les premiers points alignés) et II-8 (où figure la pente du signal résiduel).

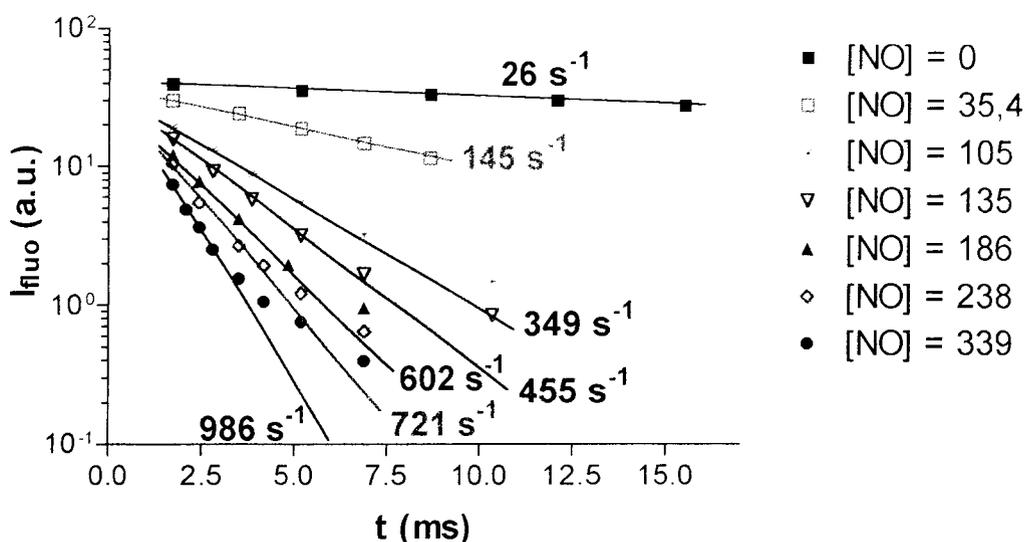


Figure II-7 : Evolution temporelle de $\text{Log}I_{\text{fluo}}$ pour l'expérience A du 11/03
 $[\text{NO}]$ est exprimée en 10^{12}

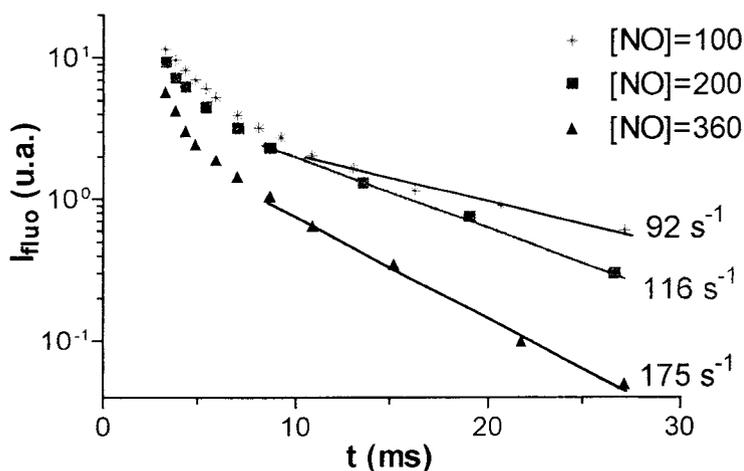


Figure II-8 : Evolution temporelle de $\text{Log}I_{\text{fluo}}$ ($[\text{NO}]$ est exprimée en 10^{12})

Les figures II-7 et II-8 montrent clairement une déviation du signal aux longs temps de réaction qui est d'autant plus nette que la concentration en réactif est grande (si $[\text{NO}]$ augmente alors la courbure commence plus tôt et la pente du signal résiduel augmente).

Toutefois, il existe toujours en début de cinétique, une variation linéaire suffisante du signal permettant la détermination de la pseudo-constante de vitesse $k^{(1)}$.

Nous allons maintenant proposer quelques interprétations pour les écarts à la linéarité avant de présenter le protocole d'analyse des données adopté pour s'affranchir de ce signal résiduel.

II-3-2 DISCUSSION : ORIGINES POSSIBLES DU SIGNAL RESIDUEL

Dans ce paragraphe, nous discutons de deux spécificités de nos résultats expérimentaux :

- l'existence d'une dispersion importante des valeurs de k , ce qui nous a amené à considérer plus en profondeur de la validité des corrections appliquées à la constante de vitesse K_{app} (diffusion et gradient de pression).
- la présence d'un signal résiduel.

Examinons successivement ces deux points.

II-3-2-a Influence des corrections de diffusion et du gradient de pression

Comme indiqué au chapitre I, pour obtenir la constante de vitesse recherchée, les données brutes subissent deux corrections : l'une est liée au coefficient de diffusion de CH_3O dans l'hélium (elle influence $k^{(1)}$), l'autre, au gradient de pression présent au sein du réacteur (elle influence $k^{(1)}$ et les concentrations en réactif).

Les équations I-34 à I-36 et I-49 montrent qu'une vitesse d'écoulement (v_c) différente n'engendre pas la même correction ; ceci peut laisser supposer la création d'un "artefact" : une dépendance de k avec v_c .

La correction due à la diffusion est négligeable ($< 5 \%$) si v_c est de l'ordre de 3500 cm.s^{-1} mais devient importante si v_c diminue (correction de diffusion voisine de 10% si $v_c \approx 2000 \text{ cm.s}^{-1}$ et $P_c < 0,8 \text{ Torr}$). Quant au gradient de pression, la correction induite sur la pression mesurée peut atteindre 15% avec une grande vitesse d'écoulement. Cependant, dans la majorité des cas, nous verrons que ces deux corrections sont inférieures à 10% .

Nous avons donc testé l'influence de ces deux paramètres sur un exemple représentatif : l'expérience du 11/03 ($1,06$ et $1,09 \text{ Torr}$) qui a précisément été menée avec deux vitesses d'écoulement très différentes (2900 et 4500 cm.s^{-1}) et qui conduit à des valeurs de k assez différentes ($3,15 \times 10^{-12}$ et $3,55 \times 10^{-12}$).

➤ Effet de la correction de diffusion

Les pressions ne sont pas strictement égales mais cet écart n'explique pas la différence entre les constantes de vitesse ni leur sous-estimation par rapport à la littérature. Le tableau II-4 compare les valeurs de k obtenues avec et sans correction de diffusion ($D_{\text{CH}_3\text{O-He}}$ (298 K, 1 Torr) = 457 ou $0 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) :

		1,06 Torr	1,09 Torr
$(k \pm \Delta k) \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	appliquée	$3,15 \pm 0,29$	$3,55 \pm 0,24$
	absente	$3,02 \pm 0,29$	$3,42 \pm 0,24$

Tableau II-4 : Rôle de la correction de diffusion sur la valeur de k

On voit que la correction due à la diffusion augmente faiblement la valeur de k (< 5 %) mais que l'on tienne compte ou non de cette correction, l'écart entre les constantes de vitesse des deux expériences reste le même (≈ 12 %). Cette correction est d'ailleurs minime et ne peut pas expliquer les variations apparentes de k avec v_c .

➤ Effet du gradient de pression

Pour ces mêmes expériences du 11/03, la pression lue sur la jauge de pression est de 1 Torr mais la vitesse d'écoulement étant différente, nous calculons des pressions corrigées différentes : $P_c = 1,06$ ($v_c = 2900 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) et $1,09$ Torr ($v_c = 4500 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Le tableau II-5 compare les constantes de vitesse k obtenues dans le cas où la correction est appliquée ($z_{\text{max}} / 2 = 18 \text{ cm}$) et dans le cas où elle est négligée ($z_{\text{max}} / 2 = 0 \text{ cm}$).

		1,06 Torr	1,09 Torr
$(k \pm \Delta k) \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	appliquée	$3,15 \pm 0,29$	$3,55 \pm 0,24$
	absente	$3,42 \pm 0,28$	$3,96 \pm 0,24$

Tableau II-5 : Rôle de la correction de pression sur la valeur de k

On constate que la correction due au gradient de pression est plus importante que celle due à la diffusion puisqu'elle atteint 9 % à 1,06 Torr et 12 % à 1,09 Torr. Cependant l'écart entre les deux constantes de vitesse k reste grosso modo inchangé (12 % avec correction et 15 % sans correction). La correction de Poiseuille, voisine de 10 %, est nécessaire puisque sans cette correction, l'écart entre les constantes de vitesse k sera d'autant plus grand que les vitesses d'écoulement dans le réacteur seront différentes.

CONCLUSION

En aucun cas, l'abandon des corrections (diffusion et Poiseuille) ne permet d'atteindre les valeurs de constante de vitesse plus élevées données dans la littérature. En outre, ces corrections sont fondées et n'expliquent pas les valeurs différentes de k observées avec deux vitesses d'écoulement différentes. On a donc recherché ailleurs l'origine de ces particularités, par exemple en observant que la valeur de la constante de pseudo-premier ordre $k^{(1)}$ dépend fortement de la valeur choisie pour le signal à temps de réaction infini (assimilable à S_0), et par conséquent une éventuelle régénération de CH_3O (voire un équilibre) peut affecter la valeur de la constante de vitesse k .

II-3-2-b Origine de la non-linéarité du signal de CH_3O : quelques hypothèses

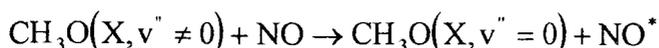
L'absence de linéarité observée dans ce travail est à rapprocher des deux remarques de *McCaulley et al., 1990* qui mentionnent :

- l'existence de "curved plots", dont ils s'affranchissent en mesurant $S_{[\text{NO}]} / S_{[\text{NO}] = 0}$ pour chaque position de l'injecteur. Toutefois, ces auteurs affirment que les courbes $\text{Log}(S_{[\text{NO}]} / S_{[\text{NO}] = 0}) = f(t)$ sont suffisamment linéaires jusque $S_{[\text{NO}]} / S_{[\text{NO}] = 0} \approx 5\%$.
- la présence d'un signal résiduel de CH_3O (décharge éteinte) qu'ils attribuent à une réaction hétérogène impliquant F_2 et NO .

Nous avons également observé cette dernière particularité en présence d'ajout de quantités importantes de F_2 . Cependant, il faut rappeler ici que nos écarts à la linéarité sont observés tant en l'absence de F_2 (décharge dans CF_4) que lorsque le précurseur de CH_3O est CH_3ONO (source β). Des observations analogues sont faites avec la réaction $\text{CD}_3\text{O} + \text{NO}$.

Il nous a donc fallu rechercher une interprétation plus générale. Nous avons à priori retenu deux hypothèses :

- soit la réaction lente $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$
- soit la relaxation vibrationnelle de CH_3O dans son état fondamental :



➤ Réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$

Les atomes d'oxygène O^3P sont toujours formés lors de décharges micro-ondes de composés fluorés dans des tubes de Pyrex. Toutefois pour réduire la quantité de O^3P , nous insérons très souvent au niveau de la décharge, un tube d'alumine dans le tube Pyrex afin de limiter le contact des atomes de fluor avec celui-ci, sans réduction significative du signal résiduel. Le système réactionnel suivant a été modélisé pour différentes $[\text{NO}]$ (figure II-9) :

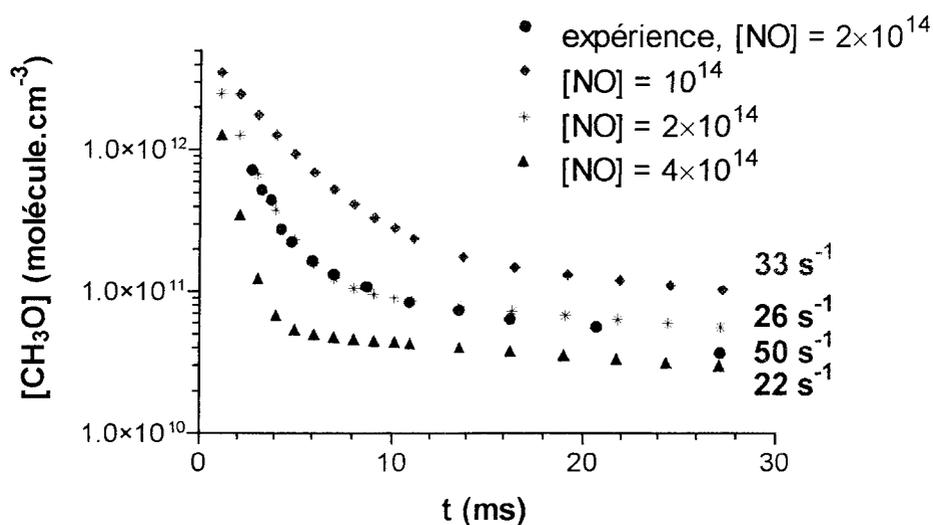
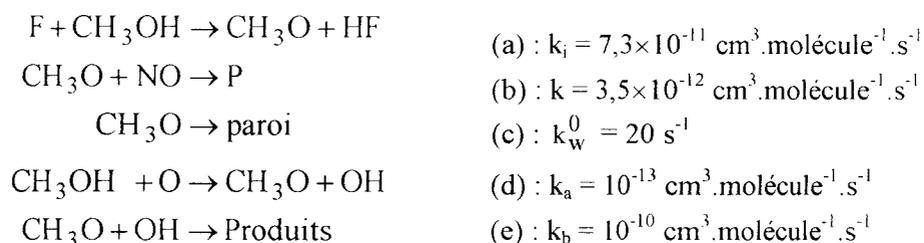


Figure II-9 : Influence de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}$ et $\text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ à diverses $[\text{NO}]$

$$[\text{F}] \approx 5 \times 10^{12}, [\text{CH}_3\text{OH}] = 2 \times 10^{14}, [\text{O}] = 4 \times 10^{12}, k_a = 10^{-13} \text{ et } k_b = 10^{-10}$$

On constate que même si on augmente les constantes k_a et k_b par rapport à la littérature ($k_a = 6 \times 10^{-14}$ *LeFevre et al., 1972* et $k_b = 3 \times 10^{-11}$ *Tsang et Hampson, 1986*), il faut des concentrations très élevées de O pour simuler les phénomènes observés. Ces fortes concentrations en oxygène signifient que l'on forme autant, voire plus, de radicaux O issus du Pyrex que de F issus du CF_4 gazeux. D'autre part, un plus faible excès de méthanol devrait diminuer la non-linéarité du signal ; ce qui n'a pas été confirmé par l'expérience.

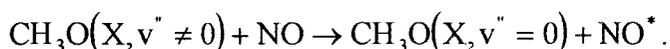
En outre, le signal résiduel expérimental diminue (figure II-8) plus rapidement que dans ces simulations.

En outre, le signal résiduel expérimental diminue (figure II-8) plus rapidement que dans ces simulations.

En conséquence, bien que séduisante, cette réaction lente ne peut rendre compte de nos observations ; et pour que le phénomène observé s'accroisse quand $[\text{NO}]$ augmente, il faut que NO joue un rôle dans la réaction parasite.

➤ Réaction de relaxation vibrationnelle

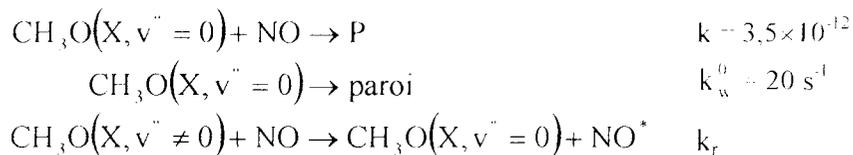
La régénération de CH_3O pourrait aussi être due à un phénomène de relaxation du radical dans un état vibrationnellement excité $\text{CH}_3\text{O} (v'' \neq 1)$ vers l'état fondamental $\text{CH}_3\text{O} (v'' = 0)$ (celui qui est sondé pour la fluorescence). Puisque la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$ est énergétiquement favorable ($\Delta H_r(298 \text{ K}) = -125,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$), elle pourrait former le radical dans un état autre que l'état vibrationnel fondamental. Les parois du réacteur seraient alors susceptibles de catalyser une relaxation lente de $\text{CH}_3\text{O} (v'' \neq 1)$; cependant, quels que soient les revêtements utilisés (cire, Téflon, Pyrex), le phénomène est toujours présent. Par conséquent, s'il y a une relaxation, ce n'est pas dû au revêtement mais plutôt la relaxation collisionnelle suivante :



Signalons que *Agrawalla et Setser, 1986* ont déterminé les populations relatives des états vibrationnels $v'' = 0, 1$ et 2 de l'état électronique fondamental de CH_3O formé par $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$ en réacteur à écoulement ; elles sont respectivement égales à 1, 0,24 et 0,04.

Malheureusement, il n'y a aucune valeur de la constante de vitesse de la désactivation vibrationnelle par collisions de $\text{CH}_3\text{O} (X, v'' \neq 0)$. Au contraire, il existe quelques données concernant les désactivations vibrationnelles de l'état électronique fondamental de OH (*Rensberger et al., 1989 ; Silvente et al., 1997*) et les désactivations électroniques du premier état électronique excité de $\text{CH}_3\text{O} (\text{A})$ (*Wantuck et al., 1987 ; Garland et Crosley, 1988 ; Lin et al., 1988*) ; par exemple, la constante de vitesse de relaxation électronique de $\text{CH}_3\text{O} (\text{A})$ avec NO a été mesurée à 7×10^{-11} (*Wantuck et al., 1987*) et avec NO_2 à 6×10^{-10} (*Lin et al., 1988*).

Pour voir l'effet de cette relaxation, nous effectuons une simulation numérique avec le schéma réactionnel suivant :



La figure II-10 montre les résultats des simulations I, II et III du tableau II-6.

	k_r ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$[\text{CH}_3\text{O}(X, v'' = 0)]_0$ molécule. cm^{-3}	$[\text{CH}_3\text{O}(X, v'' \neq 0)]_0$ molécule. cm^{-3}
I	5×10^{-13}	$4,5 \times 10^{12}$	5×10^{11}
II	$2,5 \times 10^{-13}$	$4,5 \times 10^{12}$	5×10^{11}
III	$2,5 \times 10^{-13}$	2×10^{12}	3×10^{12}

Tableau II-6 : Conditions initiales des simulations I, II et III

En comparant les diverses simulations, nous voyons qu'il est possible de reproduire qualitativement nos observations expérimentales ; toutefois, il est nécessaire de postuler qu'il y a 60 % de CH_3O dans un état excité et que la valeur de k_r est de l'ordre de 10^{-13} , c'est-à-dire que la relaxation vibrationnelle (physique) est plus lente que la réaction avec NO (chimie).

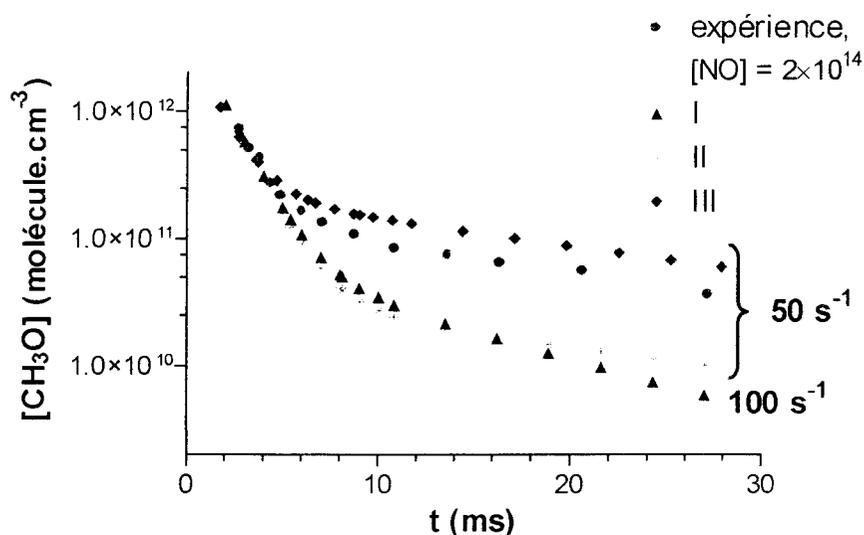


Figure II-10 : Influence de la relaxation de CH_3O

Cette faible valeur de k_r est en désaccord avec les mesures concernant les constantes de vitesse de relaxation d'autres radicaux tels que OH. En outre, quelques études récentes ont montré que les constantes de vitesse de relaxation vibrationnelle peuvent être aussi rapides

que la constante de vitesse de recombinaison chimique à haute pression (*Smith, 1997*). Ainsi nous devrions supposer k_r au voisinage de 4×10^{-11} , ce qui est bien plus rapide que la valeur déduite des simulations numériques.

CONCLUSION

La correspondance entre les profils simulés et expérimentaux, nous permet de voir qualitativement, que : de part sa faible constante de vitesse, la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}$ ne peut être à l'origine du signal résiduel ; quant à la relaxation vibrationnelle, tout semble correspondre mais nous devons sous-estimer la constante de vitesse de relaxation du radical et sur-estimer la population des radicaux dans un état excité.

II-3-2-c Analyse finale des données

Comme nous l'avons souligné au paragraphe II-3-1, la détermination de k peut être affectée par la présence du signal résiduel. Sur la base d'un grand nombre d'expériences, plusieurs constatations ont pu être établies : plus la concentration en réactif est élevée, plus le temps de réaction doit être court pour obtenir des signaux linéaires ; sur le plan qualitatif, on constate que le taux d'avancement de la réaction ne doit pas dépasser 98 %. Dans le cas contraire, on sous-estime $k^{(1)}$ donc k , et k_w est supérieur à k_w^0 . En résumé, on a pu déterminer k sans erreur en appliquant les critères empiriques suivants :

- les concentrations en NO ne doivent pas être trop élevées, inférieures à environ $2,5 \times 10^{14}$
- la vitesse d'écoulement ne doit pas être trop faible, supérieure à environ 3000 cm.s^{-1} à 1 Torr
- k_w et k_w^0 représentent la même grandeur physique et il n'y a aucune raison pour que ces valeurs soient statistiquement différentes. Nous choisissons de considérer l'expérience valable dans le cas où k_w^0 sera dans l'intervalle $(k_w \pm \Delta k_w)$.

II-3-3 CONCLUSION

Il faut reconnaître qu'aucune interprétation satisfaisante n'a pu être trouvée à l'existence de ce signal résiduel aux longs temps de réaction (c'est-à-dire pour de faibles valeurs de $[\text{CH}_3\text{O}]$). Hormis le travail de *McCaulley et al., 1990*, l'absence de ce phénomène dans les autres études pourrait être attribuée à une sensibilité de détection inférieure à la notre.

Avec les critères énoncés ci-dessus, nous nous affranchissons de ce signal résiduel mais certaines expériences du tableau II-3 ont dû être éliminées (17/03 toutes pressions et 18/03 à 1,11 Torr). Les constantes de vitesse k obtenues pour des pressions voisines sont maintenant plus reproductibles d'une expérience à une autre et nous pouvons désormais moyenniser nos résultats ; notre valeur de k recommandée à (1,0 \pm 0,1) Torr d'hélium est de : $(3,2 \pm 0,7) \times 10^{-12}$ (10 expériences).

Notre valeur est en excellent accord avec le travail de *Dobé et al., 1994 (b)* ($(3,32 \pm 0,33) \times 10^{-12}$) mais elle reste un peu faible par rapport à *McCaulley et al., 1990* ($(3,78 \pm 0,69) \times 10^{-12}$) et surtout celle de *Daële et al., 1995* ($(4,80 \pm 0,40) \times 10^{-12}$).

Il est à noter que l'incertitude sur k du tableau II-3 ($\Delta k = 2 \times \sigma_{n-1} \approx 10\%$) ne rend pas bien compte de nos diverses mesures de k ; pour l'étude en pression de cette réaction, nous prendrons systématiquement une incertitude de 15 % lorsque la valeur de k est déterminée par régression linéaire.

Le dispositif expérimental, la génération des radicaux méthoxyyles et le protocole d'analyse sont établis, nous pouvons désormais entreprendre l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{k} \text{Produits}$ sur un plus grand domaine de pression et de température.

II-4 REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$: ETUDE EXPERIMENTALE A PRESSION ET TEMPERATURE VARIABLES

Pour compléter les mesures effectuées à pression plus élevée dans ce même Laboratoire, nous avons décidé d'étendre les mesures de la littérature vers les basses pressions. La réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{k} \text{Produits}$ a été étudiée à température ambiante de 0,47 à 2,04 Torr et de 248 à 483 K pour quelques pressions allant de 0,80 à 5,03 Torr.

Nous présentons d'abord les expériences menées à température ambiante, y compris celles avec CD_3O , puis les résultats obtenus à diverses températures. Quant aux résultats de la photolyse laser, ils ne sont présentés que lors de l'étude théorique.

II-4-1 MESURE CINETIQUE A PRESSION VARIABLE ET A 298 K

II-4-1-a Conditions expérimentales et résultats

Les conditions expérimentales généralement utilisées sont les suivantes : $[\text{CF}_4] = (0,5 \text{ à } 1) \times 10^{12}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] \approx 10^{14}$, $[\text{NO}] < 2 \times 10^{14}$ et $v_c = 2400 \text{ à } 5600 \text{ cm.s}^{-1}$

Quant au réacteur, nous nous sommes servi de plusieurs configurations décrites en I-3-3-b dont les plus usitées sont celles des figures I-5 et I-7. Dans ce dernier cas, nous verrons au II-4-2-a que le tube qui amène le méthanol doit être court (figure II-5).

Quelques exemples de courbes de variation du signal de fluorescence en fonction du temps obtenus à 298 K et 0,47 Torr sont présentés figure II-11 (où est aussi indiqué $k^{(1)}$). La droite $k^{(1)} = f([\text{NO}])$ correspondante est présentée figure II-12 accompagnée de deux autres pressions (0,80 et 1,28 Torr) ; le tableau II-7 regroupe les résultats de ces trois expériences. La figure II-11 montre que la variation de signal est conséquente sur la gamme de temps de mesure de la cinétique, et que la linéarité est respectée jusqu'au temps de réaction maximal (voisin de 12 ms). Les points expérimentaux des droites $k^{(1)} = f([\text{NO}])$ étant bien alignés,

l'incertitude statistique Δk est toujours très faible (tableau II-7) mais pas représentative : comme nous l'avons dit, nous adoptons une incertitude de 15 %.

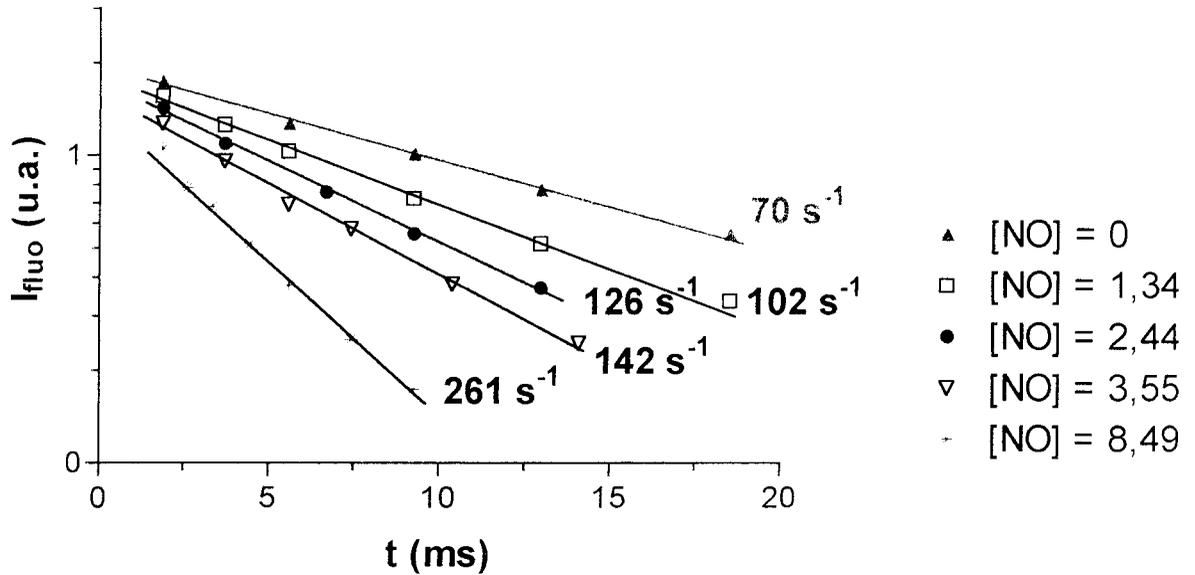


Figure II-11 : Evolution temporelle de $\text{Log}I_{\text{fluo}}$: $P_c = 0,47 \text{ Torr}$, $T = 298 \text{ K}$, $v_c = 2700 \text{ cm.s}^{-1}$
 $[\text{NO}]$ est exprimée en 10^{13}

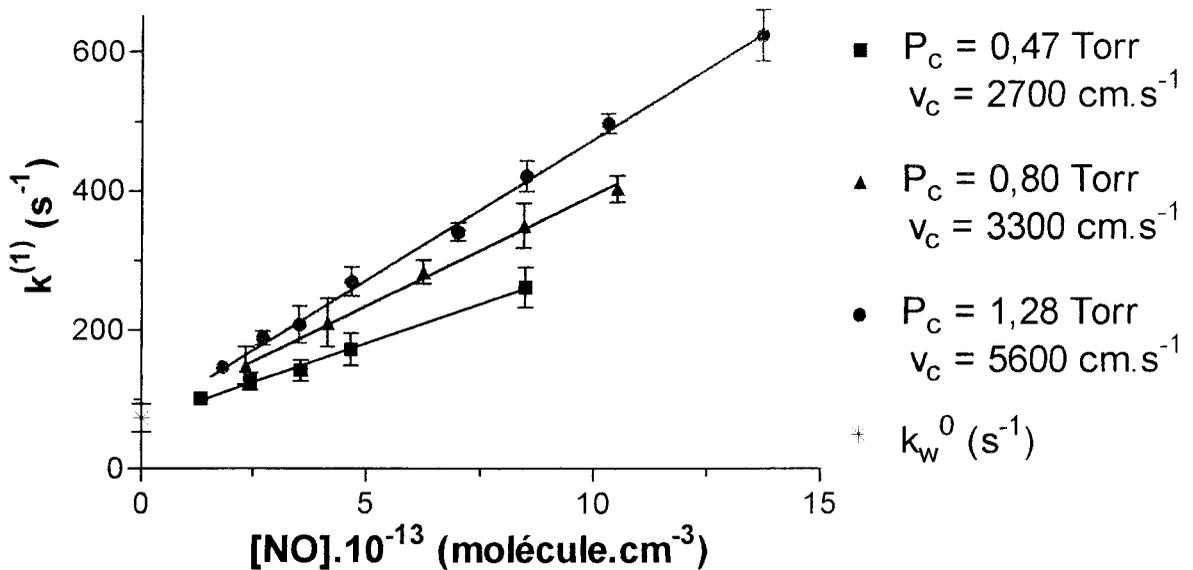


Figure II-12 : Variation de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de $[\text{NO}]$, à 298 K et à trois pressions

Pression	$(k \pm \Delta k) \times 10^{12} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_w \pm \Delta k_w \text{ (s}^{-1})$	$k_w^0 \pm \Delta k_w^0 \text{ (s}^{-1})$
0,47 Torr	$2,24 \pm 0,16$	69 ± 8	71 ± 9
0,80 Torr	$3,13 \pm 0,21$	80 ± 15	74 ± 20
1,28 Torr	$4,03 \pm 0,16$	74 ± 10	77 ± 8

Tableau II-7 : Constante de vitesse k à 298 K et à trois pressions ;

l'incertitude est uniquement statistique ($2 \times \sigma_{n-1}$)

Les résultats obtenus à différentes pressions et à température ambiante sont rassemblés dans le tableau II-8. Nous voyons bien que quelque soit la vitesse d'écoulement, le revêtement ou le type de décharge, la valeur de k n'est pas influencée. D'autre part, l'incertitude sur k est relativement élevée par rapport à la "précision" de la pression, nous décidons donc de regrouper les pressions voisines et de moyenniser les constantes de vitesse : le tableau II-8 inclus donc également cette moyenne (l'incertitude est égale à $2 \times \sigma_{n-1}$). Les variations de k en fonction de la concentration d'hélium dans le réacteur sont présentées figure II-13 pour trois études : *McCaulley et al., 1990*, *Dobé et al., 1994 (b)* et ce travail. Il est à noter que lorsque l'on étudie la dépendance en température d'une réaction dépendante de la pression il est préférable de parler de $[M]$ (ou $[\text{He}]$) plutôt que de P_c (même si ces deux paramètres sont reliés simplement par la relation I-32) ; c'est pourquoi nous avons tracé la figure II-13 en fonction de cette grandeur et non pas en fonction de P_c .

Comme *McCaulley et al., 1990* nous avons aussi mené des expériences avec le radical deutérié CD_3O dans des conditions expérimentales similaires à celles de CH_3O et essentiellement avec le dispositif de décharge mobile et un revêtement Téflon. Le précurseur de radicaux est le méthanol- d_4 auquel on prélève la vapeur saturante. Pour les corrections de diffusion, nous avons assimilé le coefficient de diffusion de CD_3O à celui de CH_3O . Toutefois, les résultats sont trop peu nombreux pour être moyennés et l'incertitude a donc été choisie à 20 % ; ils sont présentés dans le tableau II-9 avec les résultats de *McCaulley et al., 1990*.

v_c (cm.s^{-1})	P_c (Torr)	Décharge utilisée	Revêtement		k	(k \pm Δ k) moyennée
			réacteur	injecteur		
2700	0,46	mobile	Téflon	Téflon	1,71	0,47 Torr 1,80 \pm 0,61
3100	0,46	mobile	Téflon	Téflon	1,70	
2700	0,47	mobile	Téflon	Téflon	1,53	
2700	0,47	fixe	cire	cire	2,24	0,57 Torr 2,26 \pm 1,26
3500	0,57	mobile	Téflon	Téflon	1,81	
3600	0,57	mobile	Téflon	Téflon	2,71	0,68 Torr 2,90 \pm 1,29
3200	0,66	mobile	Téflon	Téflon	2,16	
3700	0,70	fixe	cire	cire	3,19	
3700	0,70	fixe	cire	cire	3,35	
3300	0,80	fixe	cire	cire	3,13	0,80 Torr 2,93 \pm 0,87
3700	0,80	fixe	Téflon	Pyrex	2,43	
4400	0,80	fixe	cire	cire	3,23	
4400	0,87	fixe	cire	cire	3,47	0,88 Torr 3,41 \pm 0,17
4400	0,88	fixe	cire	cire	3,35	
2900	1,06	mobile	Téflon	Téflon	2,76	1,08 Torr 3,28 \pm 0,83
2900	1,06	mobile	Téflon	Téflon	3,15	
3500	1,09	fixe	cire	cire	3,67	
4500	1,09	mobile	Téflon	Téflon	3,55	
5200	1,14	fixe	Téflon	Pyrex	3,35	1,14 Torr : 3,35 \pm 0,50
3200	1,28	fixe	cire	Pyrex	3,39	1,28 Torr 3,79 \pm 0,60
5600	1,28	fixe	cire	Pyrex	3,91	
5600	1,28	fixe	cire	Pyrex	4,03	
5600	1,28	fixe	cire	Pyrex	4,19	
3700	1,29	fixe	cire	Pyrex	3,59	
5100	1,30	fixe	cire	cire	3,64	2,04 Torr 4,11 \pm 0,44
2400	2,04	mobile	Téflon	Téflon	3,92	
2400	2,04	mobile	Téflon	Téflon	4,06	
2400	2,04	mobile	Téflon	Téflon	4,35	

Tableau II-8 : Valeurs de k (en 10^{-12}) à 298 K et à pression variable

v_c (cm.s^{-1})	P_c (Torr)	[M]	k Ce travail
2700	0,46	1,49	1,93
3600	0,57	1,85	2,83
3100	0,66	3,14	2,61
2900	1,04	3,37	3,48
4600	1,07	3,47	3,94
3600	1,09	3,53	3,24*
5100	1,13	3,66	3,94*

P_c (Torr)	[M]	k \pm Δ k
		McCaulley et al., 1990
0,75	2,48	3,20 \pm 0,15
1,06	3,51	3,77 \pm 0,11
1,06	3,51	3,79 \pm 0,17
1,07	3,54	4,13 \pm 0,13
1,07	3,54	3,66 \pm 0,22
1,56	5,16	4,16 \pm 0,09

* : décharge fixe et réacteur en Téflon et injecteur en Pyrex

Tableau II-9 : Constante de vitesse de $\text{CD}_3\text{O} + \text{NO}$ à 298 K et à pression variable

[M] est exprimée en 10^{16} , et k en 10^{-12} .

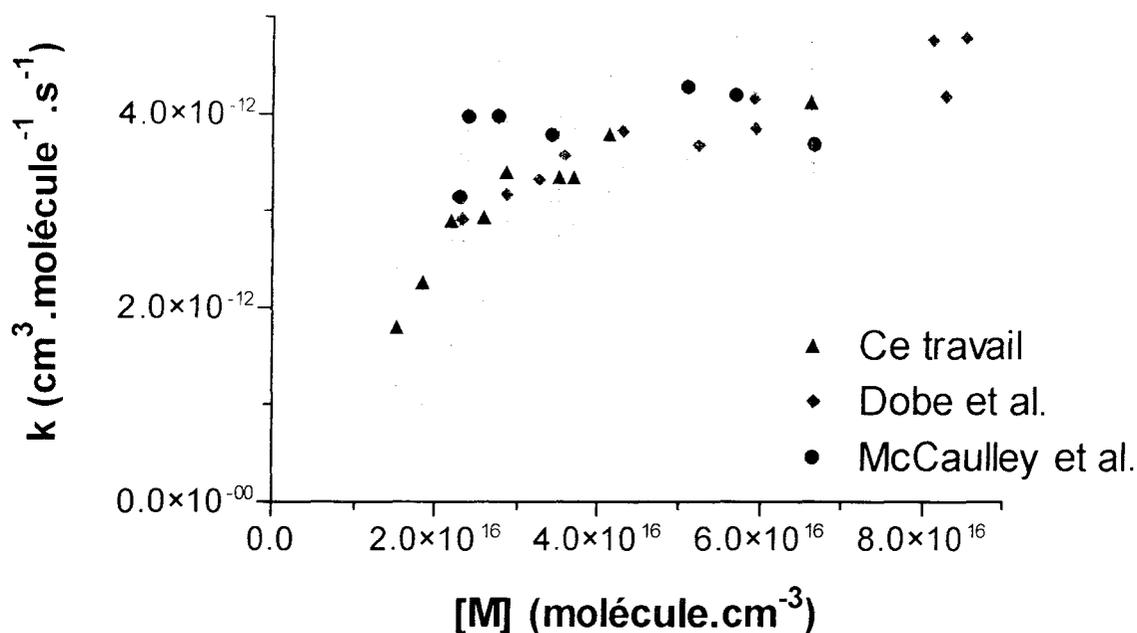


Figure II-13 : Valeurs de k de ce travail, moyennées et comparées à deux études :
à 298 K et pour $P < 2$ Torr (soit $[M] < 6,5 \times 10^{16}$ molécule.cm⁻³)

II-4-1-b Discussion

Dans ce paragraphe, nous discutons principalement des valeurs des constantes de vitesse en les comparant à la littérature, et tout ce qui concerne le mécanisme et l'analyse théorique des données sera discuté en II-5-2.

Seuls *McCaulley et al.*, 1990 et *Dobé et al.*, 1994 (b) ont effectué des mesures au voisinage du Torr ; comparées à leurs résultats, nos valeurs expérimentales sont entachées d'incertitudes, certes plus élevées mais justifiées et en accord raisonnable pour des pressions supérieures à 0,7 Torr ($[M] = 2,2 \times 10^{16}$). Nous pouvons souligner à nouveau que l'accord est meilleur avec les valeurs de *Dobé et al.*, 1994 (b) qu'avec celles de *McCaulley et al.*, 1990. Pour les pressions inférieures à 0,7 Torr, nos valeurs continuent à décroître, ce qui n'est pas incompatible avec un comportement classique de falloff (à pression nulle, k tend vers 0). L'analyse détaillée du mécanisme réactionnel à partir du formalisme RRKM sera développée au paragraphe II-5-2 ; cependant, sans anticiper sur ses conclusions, nous pouvons déjà signaler que le modèle retenu conduit à une valeur de k à pression nulle d'environ $2,5 \times 10^{-12}$,

donc au-dessus de nos valeurs mesurées à 0,47 Torr. La figure II-11 montre pourtant qu'à 0,47 Torr, $\text{Log}I_{\text{fluo}}$ varie bien linéairement en fonction du temps. En fait, dans ces conditions de basse pression, le nombre de Knudsen augmente jusqu'à être voisin de 10^{-2} ($P < 0,6$ Torr) et il se peut que nous nous trouvions à la limite des conditions de l'écoulement visqueux ; ceci pourrait expliquer d'une part, la sous-estimation de la constante de vitesse à ces faibles pressions et d'autre part, les incertitudes statistiques élevées (tableau II-8). Il est reconnu que ces expériences à basses pressions ne sont pas faciles à mener et que les problèmes augmentent pour des pressions inférieures à 0,7 Torr même si *Oser et al., 1991* ont montré l'applicabilité du réacteur à écoulement piston pour des pressions de l'ordre de 0,2 Torr. En tous cas, il n'y a pas de raison objective de rejeter nos expériences aux très basses pressions.

En ce qui concerne le radical CD_3O , *McCaulley et al., 1990* ont entrepris l'étude de sa réaction avec NO pour des pressions plus élevées ($0,75 < P < 5$ Torr) que les nôtres. Dans le domaine de pression commun, nous constatons un bon accord entre ces auteurs et notre travail. Les différences entre CH_3O et CD_3O sont comprises dans l'incertitude de mesure et il nous est difficile d'établir un effet isotopique. Malgré tout, comme pour *McCaulley et al., 1990*, la réaction avec CD_3O semble légèrement plus rapide qu'avec CH_3O .

Finalement, compte tenu des incertitudes, nous notons que pour $0,7 < P_c < 2$ Torr, nos valeurs expérimentales, celles de *McCaulley et al., 1990* et celles de *Dobé et al., 1994 (b)* sont consistantes entre elles.

II-4-2 MESURES CINÉTIQUE A TEMPÉRATURE VARIABLE

II-4-2-a Résultats

Pour ces expériences à haute température, nous avons essentiellement utilisé un revêtement de Téflon avec le dispositif de décharge mobile de la figure II-5 avec une contrainte supplémentaire : la constante de vitesse de recombinaison hétérogène des F augmente avec la température jusqu'à devenir supérieure à celle de CH_3O (indépendante de T). Ainsi pour avoir le maximum de signal, les atomes F sont créés en dehors du four.

Des exemples à différentes pressions et températures sont présentés figure II-14 et reportés dans le tableau II-10.

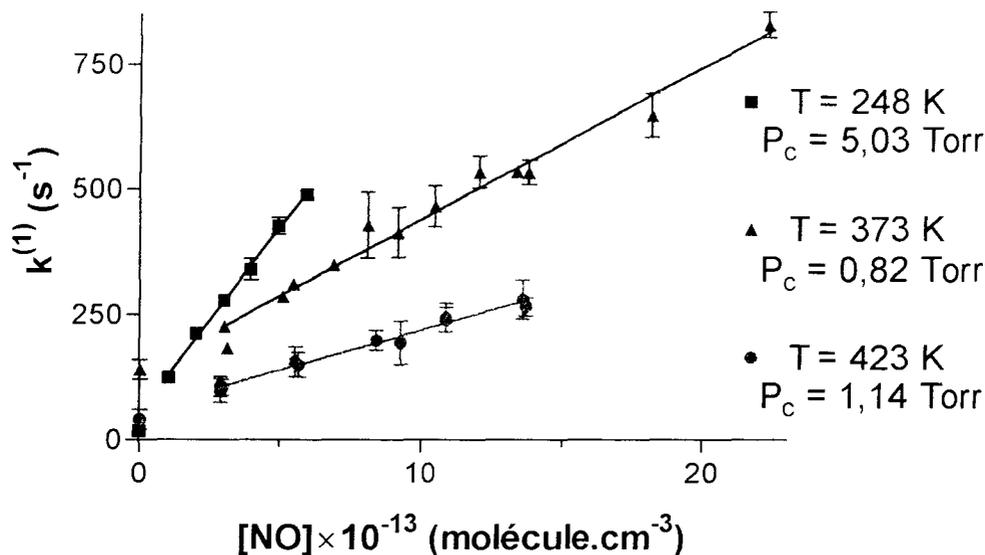


Figure II-14 : Variation de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre

en fonction de $[\text{NO}]$: $T = 248 \text{ K}$, $v_c = 1500 \text{ cm.s}^{-1}$
 $T = 373 \text{ K}$, $v_c = 4500 \text{ cm.s}^{-1}$
 $T = 423 \text{ K}$, $v_c = 5300 \text{ cm.s}^{-1}$

	$(k \pm \Delta k) \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_w \pm \Delta k_w$ (s^{-1})	$k_w^0 \pm \Delta k_w^0$ (s^{-1})
248 K, 5,03 Torr	$7,3 \pm 0,4$	58 ± 15	18 ± 2
373 K, 0,82 Torr	$3,0 \pm 0,2$	134 ± 28	140 ± 20
423 K, 1,14 Torr	$1,6 \pm 0,1$	59 ± 11	40 ± 20

Tableau II-10 : Constantes de vitesse correspondant à la figure II-14

L'ensemble de nos résultats est rassemblé dans le tableau II-11 où l'incertitude sur k présentée est purement statistique mais comme pour CD_3O , nous avons préféré prendre une incertitude de 20 % ; c'est ce qui a été adopté dans le tableau II-12 qui compare nos valeurs à celles de McCaulley *et al.*, 1990. Les constantes de vitesse k à trois températures sont représentées sur la figure II-14.

v_c (cm.s^{-1})	P_c (Torr)	T (K)	$[M] \times 10^{-16}$ (molécule. cm^{-3})	$k_w \pm \Delta k_w$ (s^{-1})	$k_w^0 \pm \Delta k_w^0$ (s^{-1})	$(k \pm \Delta k) \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
3300	0,89	248	3,5	53 ± 12	20 ± 5	$6,1 \pm 0,4$
2700	1,07	248	4,2	32 ± 64	37 ± 20	$6,4 \pm 0,2$
2200	2,05	248	7,9	57 ± 29	38 ± 20	$6,7 \pm 0,9$
1500	5,03	248	19,6	58 ± 15	18 ± 2	$7,3 \pm 0,4$
2200	2,11	273	7,5	80 ± 40	43 ± 10	$5,6 \pm 1,1$
4500	0,82	373	2,1	134 ± 28	140 ± 20	$3,0 \pm 0,2^*$
5300	1,14	423	2,6	59 ± 11	40 ± 20	$1,6 \pm 0,1$
3400	3,08	423	7,0	31 ± 5	37 ± 13	$2,0 \pm 0,2$
2400	5,02	423	11,5	44 ± 10	31 ± 6	$1,7 \pm 0,3$
5600	0,85	473	1,7	131 ± 45	156 ± 20	$2,4 \pm 0,3^*$
3700	1,20	473	2,5	105 ± 50	105 ± 20	$1,5 \pm 0,6$

* : k obtenue sur réacteur en Téflon et injecteur ciré équipé d'une décharge fixe

Tableau II-11 : Valeurs de k en fonction de la température et de la pression

Les seules autres mesures ont encore été effectuées par *McCaulley et al., 1990* : nous les avons rassemblées à côté des nôtres dans le tableau II-12. Ces auteurs ont assez de températures à des pressions voisines des nôtres pour pouvoir être comparées. Nous avons donc représenté sur la figure II-16 les points $k = f(T)$ obtenues lors de ce travail et par ces auteurs, pour une concentration d'hélium dans le réacteur de 3×10^{16} .

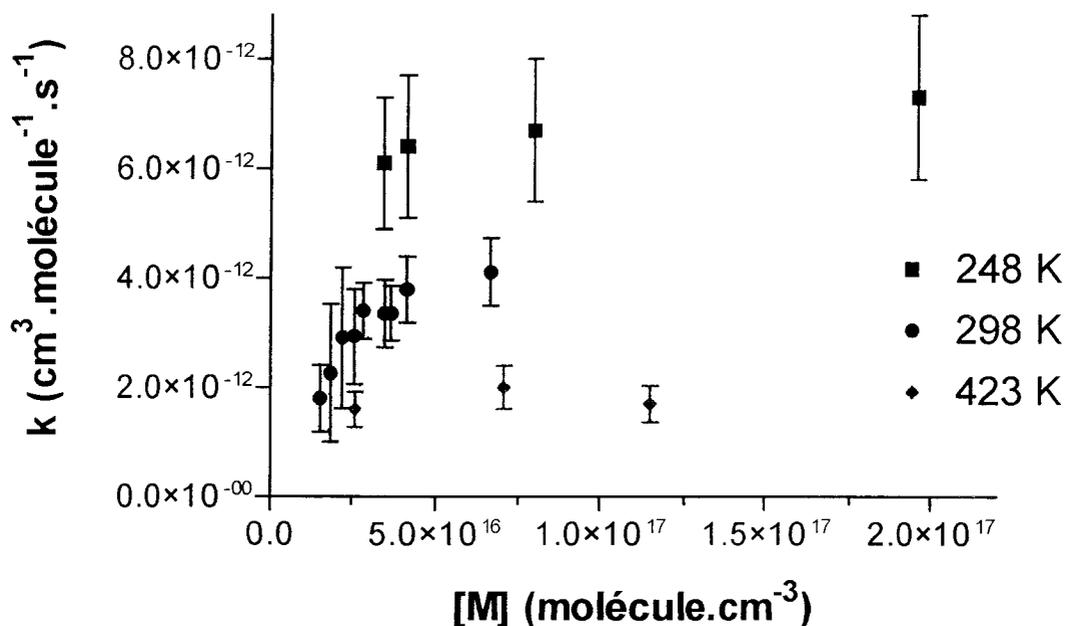


Figure II-15 : Variation de k en fonction de [M] à trois températures : ce travail

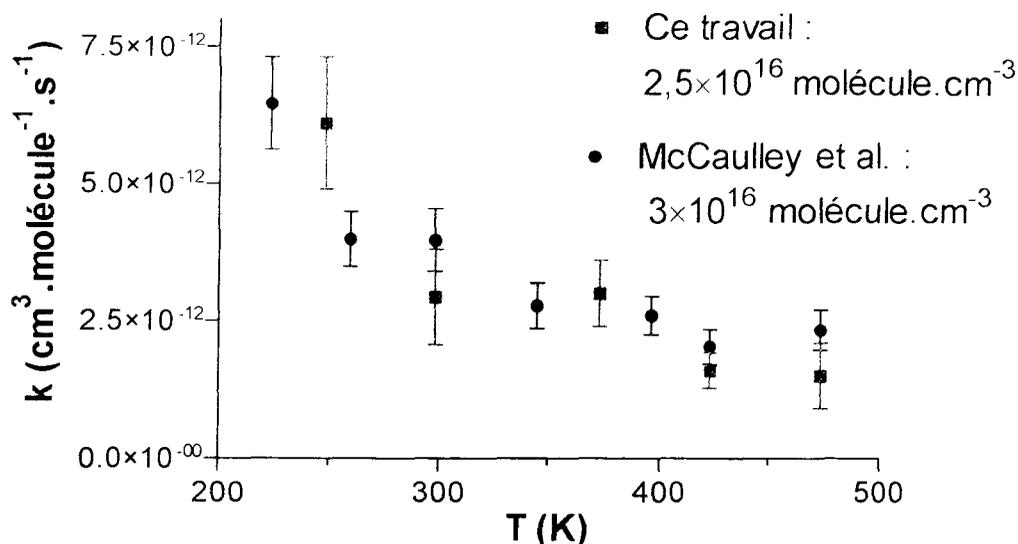


Figure II-16 : Variation de k en fonction de la températures vers 3×10^{16} molécule.cm⁻³

P _c (Torr)	T (K)	[M] × 10 ⁻¹⁶ (molécule.cm ⁻³)	(k ± Δk) × 10 ¹² (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	
			Ce travail	McCaulley et al., 1990
1,05	223	4,55		6,46 ± 0,84
2,04	223	8,84		7,4 ± 1,0
3,01	223	13,04		7,92 ± 0,96
5,04	223	21,83		7,8 ± 1,7
0,89	248	3,47	6,1 ± 1,2	
1,07	248	4,17	6,4 ± 1,3	
2,05	248	7,99	6,7 ± 1,3	
5,03	248	19,59	7,3 ± 1,5	
1,01	260	3,75		3,99 ± 0,5
2,99	260	11,11		5,13 ± 0,63
5,01	260	18,61		7,76 ± 0,92
2,11	273	7,47	5,6 ± 1,1	
1,07	345	3,00		2,78 ± 0,41
5,06	345	14,17		4,06 ± 0,57
0,82	373	2,12	3,0 ± 0,6	
1,07	396	2,61		2,60 ± 0,35
5,06	396	12,34		3,29 ± 0,57
1,07	423	2,44		2,03 ± 0,32
1,14	423	2,60	1,6 ± 0,3	
3,08	423	7,03	2,0 ± 0,4	
5,02	423	11,46	1,7 ± 0,3	
5,06	423	11,56		2,50 ± 0,49
0,85	473	1,74	2,4 ± 0,5	
1,20	473	2,45	1,5 ± 0,3	
1,45	473	2,96		2,34 ± 0,37
5,09	473	10,40		2,32 ± 0,42

Tableau II-12 : Valeurs de k comparées à diverses températures et pressions

II-4-2-b Discussion

La réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ à température variable n'a été étudiée à basse pression que par *McCaulley et al., 1990* (de 0,7 à 5,1 Torr et de 223 K à 473 K). Dans cette discussion, nous comparons nos résultats aux leurs et tirons quelques informations de ces constantes de vitesse. L'analyse de ces données en fonction du modèle choisi est reporté au paragraphe II-5-2.

La figure II-16 montre qu'il y a un accord raisonnable entre nos résultats et ceux de *McCaulley et al., 1990*. En outre, cette figure montre un coefficient négatif de température ; celui-ci a été observé pour plusieurs pressions par *McCaulley et al., 1990* et *Frost et Smith, 1990* et il est l'indice d'une contribution importante de la voie d'association : $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO} + \text{M}$. *McCaulley et al., 1990* ont souligné que entre 1 et 5 Torr, la dépendance en température s'amenuisait vers 400 K ; mais à ces températures, les faibles variations de k sont comprises dans notre incertitude de mesure et le minimum de réactivité (figure II-16) n'est pas clairement visible.

II-5 REACTION $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{He}$: ETUDE THEORIQUE ET MECANISTIQUE

L'étude expérimentale de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ a été menée par plusieurs auteurs dans diverses conditions de température et de pression. Sur la base de cet ensemble relativement important de résultats expérimentaux (ceux des travaux antérieurs et du travail du Laboratoire), il nous est apparu possible et judicieux d'établir un modèle rigoureux de mécanisme réactionnel. Ceci a été accompli grâce à une collaboration avec Françoise Caralp et Marie-Thérèse Rayez du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Bordeaux. Ces dernières avaient déjà conçu et appliqué avec succès un modèle de mécanisme réactionnel pour la réaction $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{He}$ (*Caralp et al., 1997*). Dans un premier temps nous présentons les résultats obtenus au Laboratoire par Christa Fittschen avec la technique de

photolyse laser / FIL ; puis nous enchaînons sur le modèle RRKM en explicitant les conclusions de l'article déjà publié (*Caralp et al., 1998*).

II-5-1 RESULTATS MOYENNE PRESSION

Nous avons déjà passé en revue les résultats antérieurs des mesures à moyenne pression dans le paragraphe II-1 mais la pression maximale des diverses études est voisine de 125 Torr d'hélium ; toutefois *Zellner, 1987* a étendu les mesures jusqu'à 375 Torr mais ses résultats sont en désaccord avec la littérature dès 50 Torr. L'expérience de photolyse laser du Laboratoire avait deux objectifs : confirmer les mesures existantes et les compléter à plus haute pression. L'étude a donc été menée de 25 à 675 Torr d'hélium à température ambiante et de 150 à 675 Torr d'hélium de 286 à 364 K.

Cette technique utilise comme précurseur de radicaux méthoxyles la photolyse U.V. du méthylnitrite à l'aide d'un laser à excimère à 248 ou 351 nm, en détectant la consommation de CH_3O par FIL à 293 nm.

L'ensemble des mesures disponibles à température ambiante dans la gamme des moyennes pressions (*Zellner, 1987 ; Frost et Smith, 1990 ; Ohmori et al., 1993 et Fittschen*) est présenté sur la figure II-17.

Il est à noter que certaines expériences ont été menées avec un autre diluant que l'hélium, et dans ce cas, il faut tenir compte des différences d'efficacité collisionnelle des divers gaz. Pour se ramener à l'hélium, les concentrations du gaz vecteur X sont corrigées par un facteur multiplicatif dont la valeur est calculée selon :

$$\frac{Z_{L-J}(X) \times \beta_c(X)}{Z_{L-J}(\text{He}) \times \beta_c(\text{He})}$$
 où Z_{L-J} est la fréquence de

collision de Lennard-Jones et β_c est l'efficacité collisionnelle. Dans le cas de l'argon, la valeur de ce facteur est de 1,3 (*Dobé, 1994 (b)*).

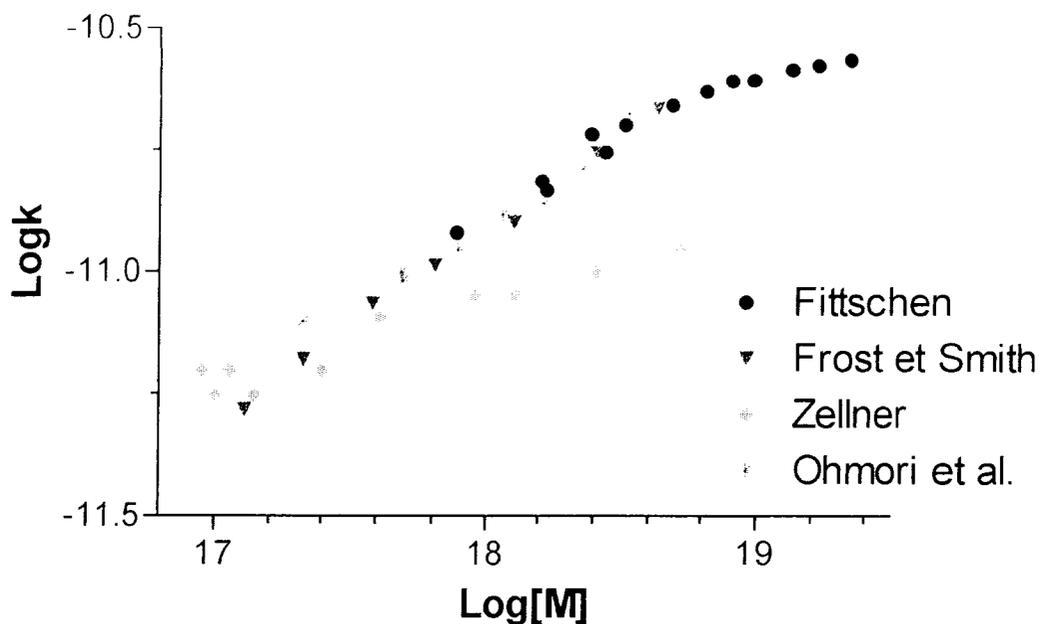


Figure II-17 : $\text{Log}k = f(\text{Log}[M])$ à température ambiante et aux pressions moyennes

II-5-2 ANALYSE THEORIQUE : CALCULS *AB INITIO* ET RRKM

II-5-2-a Calculs *ab initio* préliminaires

L'analyse de l'ensemble des données expérimentales disponibles dans la littérature a été effectuée par l'équipe du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Bordeaux. Pour calculer la constante de vitesse globale de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{M}$ par le formalisme RRKM, plusieurs paramètres tels que les énergies des réactifs, produits et états de transition (E.T.), les moments d'inertie, les fréquences de vibrations, doivent être connus. Ce sont les calculs quantiques *ab initio* qui fournissent ces données d'entrée ; ils ont été effectués par plusieurs méthodes (BAC-MP4, DFT : B3LYP) mais ce sont les résultats BAC-MP4 qui ont servi au calcul RRKM. L'objet de ce mémoire n'étant pas théorique, nous nous contentons de présenter sur la figure II-18 quelques résultats importants obtenus par la méthode BAC-MP4.

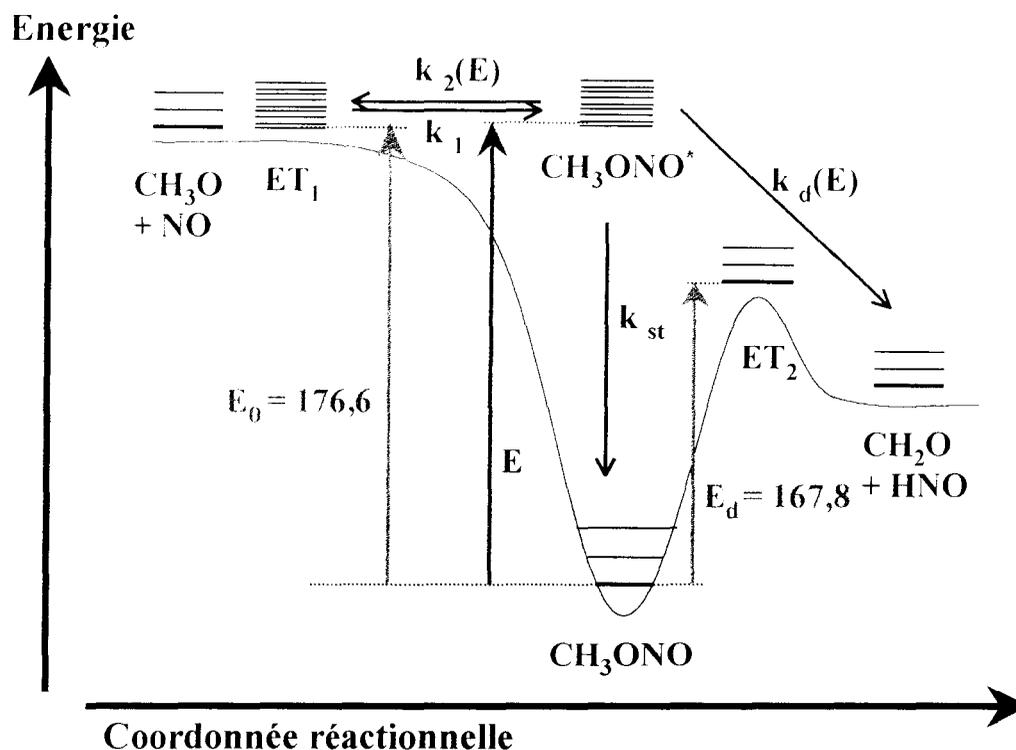
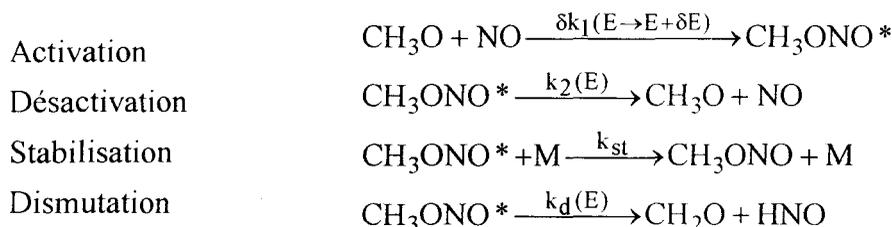


Figure II-18 : Diagramme d'énergie potentielle de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{He} \rightarrow \text{Produits}$ (énergies en kJ.mol⁻¹)

II-5-2-b Analyse RRKM

➤ Fondement du calcul

L'analyse RRKM engagée suppose que l'E.T. est un intermédiaire commun aux deux voies réactionnelles, elle décrit donc la compétition entre la réaction de stabilisation (k_{st}) et les réactions de dissociations : celle qui reforme les produits de départ ($k_2(E)$) et celle qui conduit à la formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ ($k_d(E)$: dismutation). Le schéma réactionnel postulé se compose de toutes les réactions de la figure II-1 excepté la réaction (1b) soit :



Le principe du calcul RRKM appliqué à la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ est explicité en annexe F (paragraphe III) ; nous rappelons ici quelques points essentiels : le rotateur en K est

couplé aux vibrations (paragraphe II-1) et les rotateurs en J sont pris en compte en intégrant les constantes de vitesse microcanoniques ($k_d(E)$ et $k_2(E)$) sur E et sur J (paragraphe III). La constante de vitesse k s'écrit (annexe F, équation XI) : $k = k_{\text{loss}} = k_{\text{loss, st}} + k_{\text{loss, d}}$

avec $k_{\text{loss, st}}$: constante de vitesse de stabilisation

$k_{\text{loss, d}}$: constante de vitesse de dismutation

Très schématiquement, pour chaque pression, la détermination RRKM de k consiste en un calcul d'intégrale sur la variable énergie ; ce calcul s'appuie sur les programmes FALLOFF (pour $k_d(E)$) : E.T. "serré") et INTERVAR (pour $k_2(E)$) : E.T. "lâche") de *Forst, 1993 (a et b)*.

Pour la suite, nous introduisons ici la constante de vitesse limite basse pression $k_{d,0}$ qui correspond à la valeur extrapolée de k à pression nulle.

➤ Analyse des résultats obtenus à température ambiante

Le rendement de la voie de dismutation dépend fortement de la différence $\Delta E = E_0 - E_d$ et il faut augmenter d'environ 10 kJ.mol^{-1} la valeur ΔE déduite du calcul BAC-MP4 pour rendre compte des résultats expérimentaux à basse pression. Cette valeur de ΔE optimisée à $19,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspond à $k_{d,0} = 2,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La constante limite basse pression a donc une limite finie non nulle qui conduit à une courbe de falloff sigmoïde. La constante de vitesse limite haute pression k_∞ est facilement obtenue grâce aux expériences menées à moyenne pression ; elle est de $3,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'ensemble des résultats de la littérature est présenté sur la figure II-19 avec la courbe RRKM calculée avec les paramètres suivants :

$$- k_{d,0} = 2,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$- k_\infty = 3,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$- \text{efficacité collisionnelle} : \beta_c = 0,28 \text{ dans l'hélium}$$

On constate que la constante de vitesse est correctement prédite excepté pour nos deux valeurs aux plus basses pressions.

Le modèle théorique permet également de prédire le rapports de branchement de CH_2O en fonction de la pression (annexe F, équation XII) ; la figure II-20 montre que le calcul reproduit les observations expérimentales de *Dobé et al., 1994 (b)* et de *McCaulley et al., 1990*.

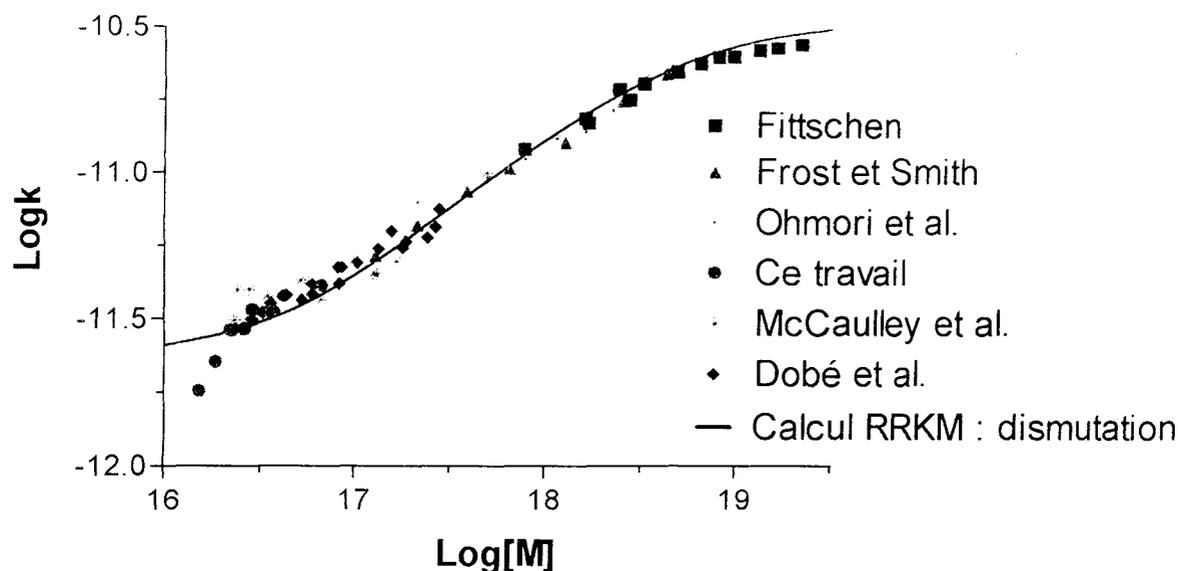


Figure II-19 : Variation de $\text{Log}k$ en fonction de $\text{Log}M$ à 298 K : ensemble des mesures de la littérature et courbe RRKM calculée

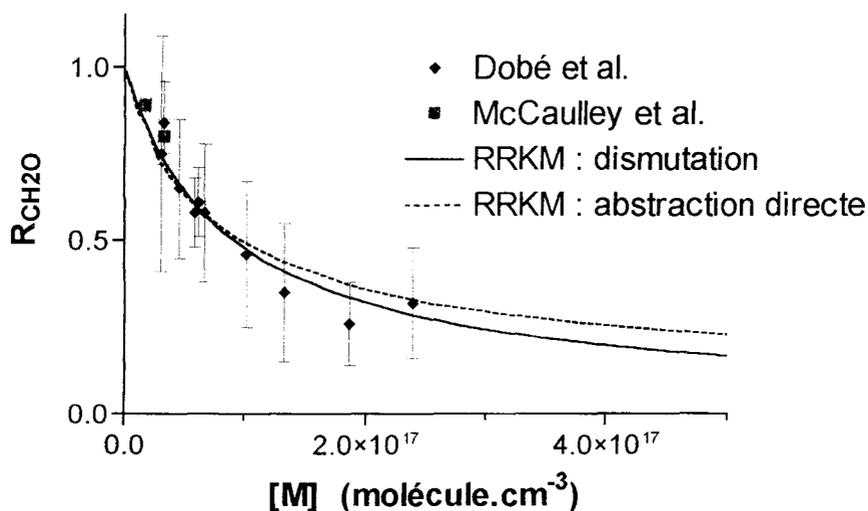


Figure II-20 : Rapport de branchement de CH_2O à 298 K

La disparition de CH_3O peut aussi avoir lieu selon deux voies parallèles indépendantes : formation de CH_3ONO par stabilisation de l'E.T. et formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ par abstraction directe d'un atome H. Afin d'examiner cette hypothèse, une constante de vitesse k_{lb} (supposée indépendante de la pression) a été ajoutée à la constante de vitesse $k_{\text{loss, st}}$ calculée par le modèle précédent. Dans ces conditions, la courbe RRKM calculée est quasi-identique ; et en ce qui concerne les rapports de branchement (figure II-20), l'accord est un peu moins bon mais toujours très satisfaisant.

La similitude des courbes calculées en considérant la formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ issue de l'E.T. ou de la réaction d'abstraction directe, nous empêche de trancher pour la réaction prédominante du mécanisme réactionnel : abstraction directe ou dismutation. Les résultats à température ambiante seuls ne peuvent valider l'un ou l'autre mécanisme et nous allons désormais considérer la dépendance de k avec la température.

➤ Analyse de la dépendance de k avec la température

Cette dépendance est reproduite sous forme Arrhénius sur la figure II-21 pour une concentration d'hélium de $3,5 \times 10^{16}$ avec trois calculs RRKM basés chacun sur une hypothèse concernant la réaction de formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$:

- mécanisme α : $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ est formé uniquement par la réaction abstraction directe d'un atome d'hydrogène
- mécanisme β : $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ est formé uniquement par passage par l'E.T. ($k_{1b} = 0$)
- mécanisme γ : les deux voies réactionnelles coexistent

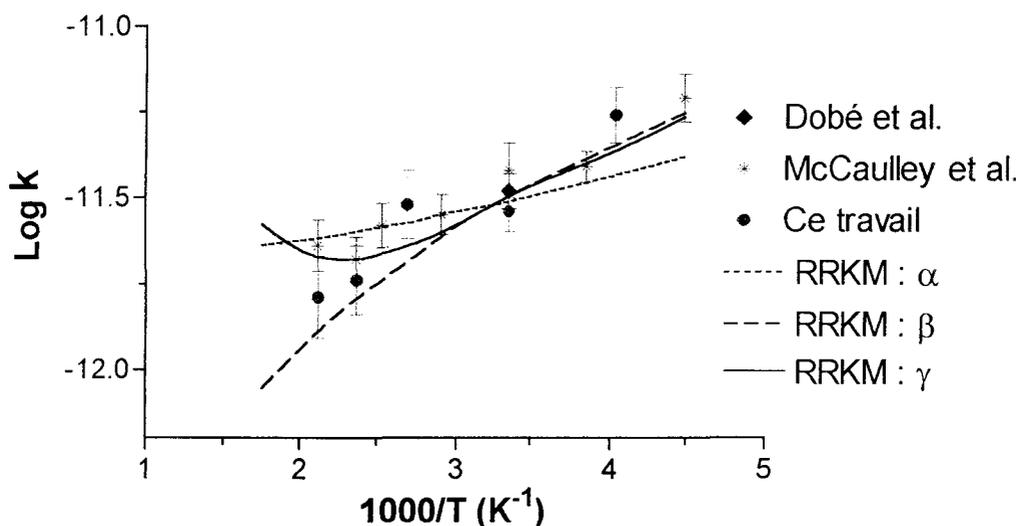


Figure II-21 : Valeur de k : représentation d'Arrhénius pour $[\text{He}] = 3,5 \times 10^{16}$

L'examen de la figure II-21 permet de dégager les conclusions suivantes qui restent identiques aux autres concentrations d'hélium :

- le mécanisme α sous-estime k pour des températures inférieures à 298 K et les sur-estime au-dessus ; par conséquent, la réaction d'abstraction directe d'un atome H seule ne semble pas pouvoir rendre compte de la dépendance en température expérimentale.

- pour le mécanisme β , l'accord est bon à $T < 350$ K, mais le minimum de réactivité observé vers 400 K (*McCaulley et al., 1990* et *Frost et Smith, 1990*) n'est pas reproduit. Ce minimum est l'indice que la réaction d'abstraction directe d'un atome H (énergie d'activation positive) joue un rôle dans le mécanisme pour des températures supérieures à 350 K.
- le mécanisme γ ajoute k_{1b} , (supposée dépendante de la température), à la constante de vitesse k calculée par le mécanisme β . Un accord satisfaisant est obtenu avec $k_{1b} = 4 \times 10^{-11} \times \exp(-1760 \text{ K} / T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et le minimum de réactivité est maintenant bien reproduit. Cependant, étant donné la disparité des mesures, il faut rester très prudent pour la dépendance en température de k_{1b} .

En conclusion, le mécanisme γ proposant deux voies simultanées pour la formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$, reproduit le mieux les observations expérimentales sur la base des constantes

cinétiques suivantes :

$$k_{d,0} = 2,5 \times 10^{-12} \times (T / 298)^{-1,85} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{1b} = 4 \times 10^{-11} \times \exp(-1760 \text{ K} / T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{\infty} = 3,4 \times 10^{-11} \times (T / 298)^{-0,75} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\beta_c \approx 0,28 \times (T / 298)^{-0,5}$$

Puisque la représentation de Troe constitue une paramétrisation simple et universelle de k , nous avons également présenté nos résultats sous cette forme à l'aide d'une procédure d'ajustement des moindres carrés. L'expression est la suivante :

$$k = C(T) + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + k_0(T) \cdot [M] / k_{\infty}(T)} \cdot F\{F_c(T), [M]\}.$$

Les valeurs obtenues pour l'hélium dans la gamme 1 à 760 Torr et 220 à 600 K sont les suivantes :

$$k_0(T) = 2,65 \times 10^{-29} \times (T / 298 \text{ K})^{-2,8} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{\infty}(T) = 3,26 \times 10^{-11} \times (T / 298 \text{ K})^{-0,6} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$C(T) = 1,25 \times 10^{-11} \times \exp(-1015 / T) + 1,92 \times 10^{-12} \times (T / 298 \text{ K})^{-2,56} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$F_c(T) = \exp(-T / 900)$$

➤ Discussion

Le calcul RRKM basé sur deux chemins parallèles pour la formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ reproduit assez bien l'ensemble des données expérimentales (constante de vitesse k et rapport de branchement). Cependant, il est difficile de comparer notre analyse détaillée aux déterminations antérieures pour deux raisons :

- les études précédentes n'étaient effectuées que dans un domaine limité de pression, soit à basse pression (quelques Torr), soit aux moyennes pressions (plusieurs centaines de Torr), d'où des extrapolations incertaines.
- seule l'étude antérieure de *He et al., 1988* a fait appel au formalisme rigoureux de la théorie RRKM ; cependant ces auteurs ne bénéficiaient pas des données expérimentales récentes.

Toutefois, nous pouvons dire que les résultats expérimentaux aux pressions les plus élevées confirment notre valeur calculée de k_∞ qui est aussi en accord raisonnable avec les estimations de *Frost et Smith, 1990* ($3,6 \times 10^{-11}$) et *Ohmori et al., 1993* ($4,5 \times 10^{-11}$).

Pour les valeurs à basse pression, la comparaison est moins significative vu la diversité des modèles adoptés par *McCaulley et al., 1990* ; *Dobé et al., 1994 (b)* et ce travail ; mais notre valeur de $k_{d,0}$ est en accord avec les déterminations de ces auteurs à température ambiante (respectivement 3×10^{-12} et $(3,15 \pm 0,92) \times 10^{-12}$).

Il a aussi été montré que, quelle que soit la pression, le rapport de branchement de CH_2O augmente avec la température (à pression atmosphérique $R_{\text{CH}_2\text{O}} \approx 0,01$ à 298 K et 0,2 à 573 K). Ceci s'explique simplement par l'augmentation de la contribution de la réaction d'abstraction directe d'un atome d'hydrogène avec la température. Toutefois, la dispersion des quelques mesures à haute température ($T > 300$ K) nous empêche de déterminer précisément les contributions des deux voies réactionnelles de formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$.

II-6 CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons présenté une série de mesures de la constante de vitesse k de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{He}$. Les mesures ont été menées en réacteur à écoulement, dans les conditions de pseudo-premier ordre ($[\text{CH}_3\text{O}] \ll [\text{NO}]$) en suivant la consommation du radical à différents temps de réaction par Fluorescence Induite par Laser.

Dans une première étape, nous avons étudié cette réaction à température ambiante et au voisinage de 1 Torr afin de valider notre dispositif expérimental, ce qui nous a permis de définir un protocole d'analyse des données pour accéder à la constante de vitesse k . La valeur recommandée à $(1,0 \pm 0,1)$ Torr (He) et 298 K est : $k = (3,2 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ensuite, dans le but d'étendre les données déjà disponibles, des mesures à température variable et à basse ou moyenne pression ont été engagées en collaboration avec l'équipe de photolyse laser.

Pour interpréter l'ensemble des résultats disponibles et déterminer le mécanisme réactionnel élémentaire, une collaboration a été établie avec le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Bordeaux pour construire un modèle théorique basé sur des calculs *ab initio* et RRKM. En considérant les diverses hypothèses possibles, le meilleur accord entre expériences et calcul théorique a été établi pour le mécanisme multi-voies avec formation de $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ selon deux voies réactionnelles indépendantes. La constante de vitesse k est exprimée ci-dessous par le formalisme de Troe ; cette équation est valable dans l'hélium de 1 à 760 Torr et de 220 à 600 K :

$$k_0(T) = 2,65 \times 10^{-29} \times (T / 298 \text{ K})^{-2,8} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_\infty(T) = 3,26 \times 10^{-11} \times (T / 298 \text{ K})^{-0,6} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$C(T) = 1,25 \times 10^{-11} \times \exp(-1015 / T) + 1,92 \times 10^{-12} \times (T / 298 \text{ K})^{-2,56} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$F_c(T) = \exp(-T / 900)$$

A température ambiante, la large gamme de pression nous rend confiants dans la fiabilité des conclusions. Cependant, à température plus élevée, les mesures de k sont trop peu cohérentes pour permettre de déterminer la voie réactionnelle majoritaire à basse pression. Des mesures de rapport de branchement permettraient sans doute de trancher.

Bibliographie

Agrawalla B.S. et Setser D.W., "Infrared Chemiluminescence and Laser-Induced Fluorescence Studies of Energy Disposal by Reactions of F and Cl Atoms with H₂S (D₂S), H₂Se, H₂O (D₂O) and CH₃OH", *J. Phys. Chem.*, 90, 2450 (1986)

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A. Jr, Rossi M.J. et Troe J., "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521 - 1011 (1997)

Biggs P., Canosa-Mas C.E., Fracheboud J.M., Parr A.D., Shallcross D.E., Wayne R.P. et Caralp F., "Investigation into the Pressure Dependence between 1 and 10 Torr of the Reaction of NO₂ with CH₃ and CH₃O", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 4163 (1993)

Biggs P., Canosa-Mas C.E., Fracheboud J.M., Shallcross D.E. et Wayne R.P., "Kinetics of the reaction of F atoms with CH₃ONO and CH₃O, and the reaction of CH₃O with a number of hydrocarbons", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2481 (1997)

Bogan D.J., Kaufman M., Hand C.W., Sanders W.A. et Brauer B.E., "Laser-Induced Fluorescence Study of Methoxy Radical Formation from the Reactions of F(²P) Atoms with CH₃OH, CD₃OH and CH₃OD", *J. Phys. Chem.*, 94, 8128 (1990)

Caralp F., Rayez M.T., Forst W., Bourbon C., Brioukov M. et Devolder P., "Kinetic study of the pressure dependence of the reaction CF₃O + NO₂ at 298 K", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 3751 (1997)

Caralp F., Rayez M.T., Forst W., Gomez N., Delcroix B., Fittschen C. et Devolder P., "Kinetic and mecanistic study of the pressure and temperature dependence of the reaction CH₃O + NO", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, 3321 (1998)

Daële V., Laverdet G., Lebras G. et Poulet G., "Kinetics of the Reactions CH₃O + NO, CH₃O + NO₃ and CH₃O₂ + NO₃", *J. Phys. Chem.*, 99, 1470 (1995)

Dobé S., Berces T. et Szilagyí I., "Kinetics of the Reaction between Methoxyl Radicals and Hydrogen Atoms", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 2331 (1991)

Dobé S. Berces T., Temps F., Wagner H.Gg. et Ziemer H., "Formation of methoxy and hydroxymethyl free radicals in selected elementary reactions", Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg USA, 775 (1994) (a)

Dobé S., Lendvay G., Szilagyí I. et Berces T., "Kinetics and Mecanism of the Reaction of CH₃O with NO", *Int. J. Chem. Kin.*, 26, 887 (1994) (b)

Durant J.L. Jr, "Anomaleous Methoxy Radical Yields in the Fluorine + Methanol Reaction. 1. Experiment", *J. Phys. Chem.*, 95, 10701 (1991)

Forst W., Programm FALLOFF, QCMP, 119, *Quantum Chem. Program. Exch.*, 13, 21 (1993) (a)

Forst W., Programm INTERVAR, QCMP, 121, *Quantum Chem. Program. Exch.*, 13, 21 (1993) (b)

Frost M.J. et Smith I.W.M., "Rate Constants for the Reactions of CH₃O and C₂H₅O with NO over a Range of Temperature and Total Pressure", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 1757 (1990)

Garland N.I. et Crosley D.R., "Laser-Induced Fluorescence Studies of Methoxy Radicals", *J. Phys. Chem.*, 92, 5322 (1988)

He Y., Sanders W.A. et Lin M.C., "Thermal Decomposition of Methyl Nitrite : Kinetic Modeling of Detailed Product Measurements by Gas-Liquid Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, 92, 5474 (1988)

Heicklen J., "The decomposition of alkyl nitrites and the reactions of alkoxy Radicals", *Adv. Photochem.*, 14, 177 (1988)

Inoue G., Akimoto H. et Okuda M., "Spectroscopy of the CH₃O A²A₁ -X²E system by laser-excited fluorescence method", *J. Chem. Phys.*, 72, 1769 (1980)

Khatoon T. et Hoyermann K., "The Reactions of Fluorine Atoms with Normal and Deuterated Methanols", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 669 (1988)

LeFevre H.F., Meagher J.F. et Timmons R.B., "The Kinetics of the reaction of O(³P) atoms with dimethylether and Methanol", *Int. J. Chem. Kinet.*, 4, 103 (1972)

Lin S.R., Lee Y.P et Nee J.B., "Radiative lifetime and quenching of the \tilde{A}^2A_1 state of the CH₃O radical", *J. Chem. Phys.*, 88, 171 (1988)

McCaulley J.A., Anderson S.M., Jeffries J.B. et Kaufman F., "Kinetics of the reaction of CH₃O with NO₂", *Chem. Phys. Lett.*, 115, 180 (1985)

McCaulley J.A., Moyle A.M., Golde M.F., Anderson S.M. et Kaufman F., "Kinetics of the reaction of CH₃O and CD₃O with NO", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 4001 (1990)

Meier U., Grotheer H.H. et Just Th., "Temperature dependence and branching ratio of the CH₃OH + OH reaction", *Chem. Phys. Lett.*, 106, 97 (1984)

Meier U., Grotheer H.H., Riekert G et Just Th., "Study of Hydroxyl Reactions with Methanol and Ethanol by Laser-induced Fluorescence", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89, 325 (1985)

Ohmori K., Yamasaki K. et Matsui H., "Pressure Dependence of the Rate Constant for the Reaction CH₃O + NO", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 51 (1993)

Oser H. Walter D., Stothard N.D., Grotheer O. et Grotheer H.H., "Application of flow reactors to very low pressures by using $\text{CH}_3 + \text{O}(^3\text{P})$ as a test reaction", *Chem. Phys. Lett.*, 181, 521 (1991)

Pilling M.J. et Smith M.J.C., "A Laser Flash Photolysis Study of the Reaction $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ at 298 K", *J. Phys. Chem.*, 89, 4713 (1985)

Rensberger K.J., Jeffries J.B. et Crosley D.R., "Vibrational relaxation of OH ($X\ ^2\Pi_1, v = 2$)", *J. Chem. Phys.*, 90, 2174 (1989)

Sanders N., Butler J.E., Pasternack L.R. et McDonald J.R., " CH_3O ($\tilde{X}^2\text{E}$) production from 266 nm photolysis of methyl nitrite and reaction with NO" *Chem. Phys.*, 48, 203 (1980)

Silvente E., Richter R.C. et Hynes A.J., "Kinetics of the vibrational desactivation of OH X $^2\Pi$ ($v = 3, 2, 1$) with hydrides and reduced sulfites", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2821 (1997)

Slagle I.R., Gutman D., Davies J.W. et Pilling M.J., "Study of the Recombination $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. 1. Experiment", *J. Phys. Chem.*, 92, 2455 (1988)

Smith I.W.M., "Collisional energy transfer, intramolecular vibrational relaxation and unimolecular reactions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 3741 (1997)

Tsang W. et Hampson R.F., "Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1087 (1986)

Tyndall G.S., Staffelbach T.A., Orlando J.J. et Calvert J.G., "Rate Coefficient for the Reaction of OH Radicals with Methylglyoxal and Acetaldehyde", *Int. J. Chem. Kin.*, 27, 1009 (1995)

Wantuck P.J., Oldenberg R.C., Baughcum S.L. et Winn K.R., "Collisional quenching of $\text{CH}_3\text{O } A^2A_1$ ", *J. Phys., Chem.*, 91, 3253 (1987)

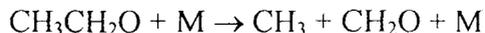
Zellner R., "Recent advances in free radical kinetics of oxygenated hydrocarbon radicals", *J. Chim. Phys.*, 84, 403 (1987)

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA DECOMPOSITION DE C_2H_5O

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude de la réaction de décomposition unimoléculaire du radical éthoxyle C₂H₅O, de constante de vitesse k (s⁻¹) :



A priori, k doit dépendre à la fois de la température et de la pression (ou la concentration) de M (ou He).

Nos mesures ont été effectuées par la technique du réacteur à écoulement à plusieurs températures et dans une gamme de pression de quelques Torr. En parallèle, des mesures à plus haute pression ont été accomplies au Laboratoire (C. Fittschen) avec le réacteur à photolyse. Enfin, par le biais d'une collaboration avec l'équipe de Karlsruhe (H. Hippler, F. Striebel, B. Visckolz), l'ensemble des résultats a été confronté à des prédictions théoriques sur la base du formalisme de Troe, en adoptant la même démarche que pour notre étude antérieure de la réaction de décomposition unimoléculaire du radical isopropoxyle (*Devolder et al., 1999*). L'équipe de Bordeaux (F. Caralp et M.T. Rayez) a simultanément conduit une analyse par la théorie RRKM. Les résultats obtenus par ces deux techniques de calcul sont similaires ; nous n'exposons donc que les résultats du formalisme de Troe et ne présentons que les résultats du formalisme RRKM obtenus à pression infinie.

En conséquence, ce chapitre est organisé de la manière suivante : après une étude bibliographique de la réaction de décomposition, nous présentons les conditions expérimentales puis leurs résultats ; dans une dernière étape, les résultats théoriques sont synthétisés puis discutés.

III-1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA DECOMPOSITION DE C₂H₅O

Selon *Atkinson, 1997*, les réactions de décomposition et d'isomérisation de la plupart des radicaux alcoxyloxy sont très mal définies.

Voyons ce qu'il en est pour l'éthoxyle ; sa constante de vitesse de réaction bimoléculaire avec l'oxygène est connue, elle est de l'ordre de 10^{-14} cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ à 298 K ; l'expression d'Arrhénius recommandée par *Atkinson et al., 1997* est $k = 6 \times 10^{-14} \cdot \exp(-550 / T)$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, de 295 à 425 K. L'isomérisation (CH₃CH₂O[•] → [•]CH₂CH₂OH) est clairement défavorisée, en particulier par la nécessité de passer par un état de transition très "tendu" (cycle à 4 centres) ; en étudiant les chemins réactionnels de la réaction de décomposition en fonction de l'énergie interne de C₂H₅O, *Hoyermann et al., 1999* ont confirmé que l'isomérisation est minoritaire. Pour la décomposition de C₂H₅O, la valeur de k est peu fiable d'une part parce que ses mesures sont essentiellement menées à pression atmosphérique et d'autre part parce que les quelques valeurs publiées sont très dispersées. Il faut aussi souligner que ces valeurs de k sont mesurées indirectement ou estimées à partir de la thermochimie, et aucune étude directe de la dépendance en pression n'a été menée à ce jour. Sur la base d'une comparaison des enthalpies de réaction, il existe un consensus pour considérer que la réaction la plus rapide est la formation de formaldéhyde (CH₂O) et du radical méthyle (CH₃) (*Batt, 1987*) :



Batt et Milne, 1977 ont déterminé expérimentalement les paramètres d'Arrhénius de la décomposition en étudiant la pyrolyse des alkylnitrites (RONO). Pour l'éthoxyle, de 435 à 491 K et ≈ 760 Torr de CF₄, ces auteurs obtiennent les facteur préexponentiel et énergie d'activation suivants : $A = 10^{15}$ s⁻¹ et $E = 90,3$ kJ.mol⁻¹. Cependant la variation de k avec la pression n'a pu être distinguée de celle de la décomposition de RONO dans leurs systèmes chimiques complexes puisque la décomposition de l'alkylnitrite se situe également dans la zone du falloff.

La détermination de *Batt, 1987* (révision de *Batt et Milne, 1977*) est en accord avec les estimations théoriques de *Choo et Benson, 1981* ; la valeur de A obtenue est plus faible que dans l'article de 1977 : 8×10^{13} s⁻¹ ; la valeur de E est inchangée.

Pour exploiter leurs expériences en chambre de simulation, *Baldwin et al., 1977* avaient souligné le manque de données sur les réactions élémentaires ; ils ont donc estimé les paramètres d'Arrhénius de la décomposition des alcoxyles. Le facteur préexponentiel est évalué par analogie avec les réactions alkyle + oléfine et l'énergie d'activation est fonction de l'enthalpie de réaction (ΔH_r) : E (kJ.mol⁻¹) = $53,5 + 0,71 \times \Delta H_r$ (kJ.mol⁻¹) ; ces auteurs estiment

leur incertitude sur k à un facteur 8. Pour l'éthoxyle, les paramètres proposés sont : $A = 5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ et $E = 92,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

En accord avec *Choo et Benson, 1981, Atkinson, 1997* considère que la nature du groupement alkyle expulsé (ici CH_3) doit influencer l'énergie d'activation de décomposition. La valeur de E est alors fonction de l'enthalpie de réaction et du potentiel d'ionisation (PI en eV) de l'alkyle partant : $E (\text{kJ.mol}^{-1}) = (10,0 \times PI - 33,9) + 0,36 \times \Delta H_f (\text{kJ.mol}^{-1})$. Dans le cas de C_2H_5O , ces estimations donnent : $E = 84,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

En étudiant la réaction homogène de l'éthylpéroxyde avec lui-même, *Fenter et al., 1993* ont été amenés à estimer la constante de vitesse de décomposition de l'éthoxyle ; ces auteurs affirment que la décomposition devient importante pour 760 Torr d'air et des températures supérieures à 430 K ; à 490 K et 760 Torr d'air, ils proposent que k soit de l'ordre de $7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, cette valeur est en accord avec les estimations de *Atkinson, 1997*.

Pour clore cette brève étude bibliographique, il faut remarquer que les recommandations d'Atkinson ne sont basées que sur les quelques travaux de Batt et collaborateurs dont l'objectif central concernait la décomposition des alkylnitrites (et non celle des radicaux alcoxyles). D'autre part, les incertitudes sur la dépendance en pression et sur la valeur absolue de k dans les conditions troposphériques nous ont conduits à engager des mesures en fonction de la température et de la pression sur une large gamme ; ceci avait aussi pour but d'analyser théoriquement les résultats pour procéder à des extrapolations fiables de k .



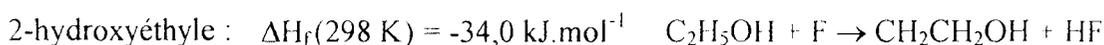
III-2 CONDITIONS GENERALES DE L'ETUDE

III-2-1 GENERATION ET DETECTION DU RADICAL

III-2-1-a Source du radical

Comme pour CH_3O , nous avons surtout utilisé la réaction des atomes F avec l'éthanol ; cette réaction produit simultanément trois radicaux présentés ci-dessous avec les

enthalpies de formation de chaque radical (Atkinson *et al.*, 1997) :



Si l'on examine les enthalpies de formation et le nombre d'atomes d'hydrogène disponibles dans chaque voie réactionnelle, la formation de l'éthoxyle devrait être très défavorisée. Cependant, quelques mesures de rapports de branchement à basse pression (Meier *et al.*, 1985, Khatoon *et al.*, 1989 et Bogan et Nesbitt, 1994) montrent l'inverse. Le tableau III-1 nous indique que le rapport de branchement de C₂H₅O (R_{C₂H₅O}) est de l'ordre de 0,5 à température ambiante avec une diminution lorsque la température augmente.

Réaction	R _{C₂H₅O} ou C ₂ D ₅ O	T (K)	Référence
C ₂ H ₅ OH (et C ₂ H ₅ OD + F	0,42 ± 0,04	298	Meier <i>et al.</i> , 1985
C ₂ H ₅ OD + F	0,48	298	Khatoon <i>et al.</i> , 1989
C ₂ D ₅ OH + F	0,62 ± 0,08	223	Bogan et Nesbitt, 1994
	0,55 ± 0,06	300	
	0,39 ± 0,02	423	

Tableau III-1 : Rapport de branchement de formation de l'éthoxyle

Dans la très grande majorité des expériences, nous avons utilisé la réaction C₂H₅OH + F en faisant barboter un courant d'hélium dans l'éthanol. La pression d'hélium est voisine de 760 Torr et la tension de vapeur de l'éthanol est de 40 Torr à 292 K ; soit une fraction molaire d'éthanol dans l'hélium de l'ordre de 5 %. La décomposition du radical éthoxyle-d₅ (formé par la réaction C₂D₅OD + F) a aussi été étudiée mais dans ce cas nous débitons directement la vapeur saturante de l'alcool deutérié.

Il est à noter que lors des expériences avec C₂D₅O, le signal du radical deutérié (à 323 nm) est plus important que celui de C₂H₅O. Comme les constantes de vitesse de réaction F + alcool (h₆ ou d₆) sont les mêmes ($\approx 1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour C₂H₅OH et $\approx 1,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour C₂D₅OD, Khatoon *et al.*, 1989), ce phénomène peut être dû à un meilleur rendement de fluorescence de C₂D₅O ou à un rapport de branchement plus élevé avec C₂D₅OD.

Nous avons toujours travaillé avec un large excès d'alcool par rapport aux radicaux F. En effet, dans le cas contraire, aux pressions de l'ordre du Torr, *Inoue et al., 1981 (a)* ont détecté par FIL la présence du radical vinoxyle (CH₂ = CHO°); ce radical est formé par l'attaque successive de trois atomes F :



Il est caractérisé par une durée de vie de fluorescence plus courte que celle de l'éthoxyle, environ 0,8 μs. En réduisant fortement l'excès d'éthanol, nous avons vu, sur une longueur d'onde d'excitation commune aux deux radicaux (aux environs de 335 nm), la durée de vie de fluorescence du signal diminuer, ce qui suggère la présence du vinoxyle lorsque [F] >> [C₂H₅OH].

III-2-1-b Revêtement et réacteur appropriés

Le choix du revêtement et du réacteur s'est avéré très important. En effet, la décomposition de l'éthoxyle commence aux températures où l'utilisation de la cire est exclue (≈ 383 K) ; il fallait donc un revêtement capable de résister à de hautes températures et susceptible de donner une constante de recombinaison aux parois raisonnable à température ambiante.

Nous avons déjà vu (chapitre II) que le Téflon est idéal pour sa tenue en température et c'est lui qui a été adopté pour la plupart des expériences. Malgré tout, certaines expériences ont été menées avec la cire halogénée pour s'assurer de la constance de k_w^0 de 298 K à 373 K, températures auxquelles la décomposition reste négligeable. Afin d'atteindre les températures supérieures à 513 K, quelques mesures sur réacteur Pyrex et Quartz ont aussi été effectuées. Les valeurs typiques de k_w^0 à température ambiante pour C₂H₅O sont résumées dans le tableau III-2 pour chaque revêtement testé.

Contrairement au méthoxyle, la valeur de k_w^0 dépend fortement du revêtement du réacteur ; elle est toutefois reproductible sur plusieurs expériences successives mais change lors du renouvellement de ce revêtement : par exemple, avec un autre recouvrement de cire halogénée (pourtant de même origine), on a observé des valeurs allant de 10 à 70 s⁻¹ ; avec une autre feuille Téflon, la valeur de k_w^0 peut augmenter de 40 à 200 s⁻¹. En général, les constantes de

recombinaison sur cire et Téflon sont respectivement de l'ordre de 40 s^{-1} et 70 s^{-1} , y compris pour C_2D_5O .

Revêtement	$k_w^0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Cire	10 à 70
Téflon	40 à 200
Pyrex	≈ 150
Quartz	100 à 150

Tableau III-2 : Valeurs de k_w^0 pour les revêtements utilisés

La configuration du réacteur à décharge mobile a aussi dû être optimisée pour tenir compte des variations distinctes des vitesses de recombinaison aux parois des radicaux fluor et éthoxyle en fonction de la température.

A la différence des études à température élevée de CH_3O , il faut tenir compte ici de la variation rapide de k avec la température ; C_2H_5O a donc été généré à l'extrémité de l'injecteur au sein d'une zone à température constante (figure III-1).

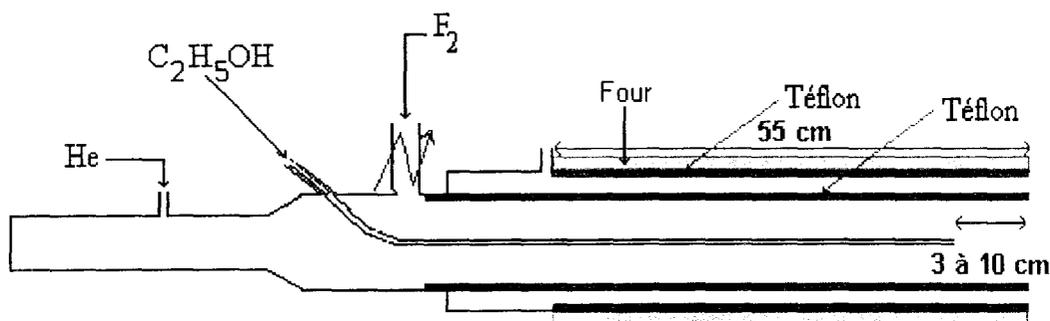


Figure III-1 : Réacteur adapté à C_2H_5O pour $T > 423 \text{ K}$

CONCLUSION

Le radical éthoxyle a été créé par la réaction $C_2H_5OH + F$ avec le dispositif de décharge mobile équipé d'un long capillaire qui amène l'éthanol dans l'injecteur recouvert de Téflon ; quant au réacteur, soit il est en Pyrex ou en Quartz, soit il est protégé par une feuille de Téflon (de 0,5 mm d'épaisseur) ou de cire (en couche fine).

III-2-1-c Détection du radical éthoxyle

Pour la détection sélective de C_2H_5O par FIL, il fallait choisir une longueur d'onde n'excitant ni le radical vinoxyle, possible co-produit de la formation de C_2H_5O , ni le formaldéhyde, produit de la décomposition. D'après *Inoue et al., 1981 (a)*, le spectre d'excitation du vinoxyle s'étend de 334 à 347 nm ; celui du formaldéhyde, très structuré, s'étend de 310 à 355 nm, avec une durée de vie de fluorescence très courte (≈ 10 ns vers 323 nm) (*Miller et Lee, 1978*).

Les principaux pics du spectre d'excitation de fluorescence de l'éthoxyle vers le premier état électronique excité (mesuré entre 315 et 330 nm) ont été retrouvés (*Inoue et al., 1981 (b)*) : 317,1 ; 320,5 ; 323,3 ; 326,7 et 330 nm. La plupart de nos expériences ont été menées en excitant C_2H_5O à 323,3 nm (transition $C_2H_5O (v' = 3) \leftarrow C_2H_5O (v'' = 0)$).

L'émission de fluorescence de C_2H_5O a lieu de 350 à 440 nm avec un maximum vers 400 nm (*Ohbayashi et al., 1977*) ; nous avons donc utilisé le colorant DCM pour l'excitation de fluorescence et pour disposer du meilleur rapport signal / bruit, le photomultiplicateur R212UH et le filtre passe-haut WG 345 ($\lambda > 345$ nm) ont servi à la détection de la fluorescence.

La durée de vie de fluorescence a été mesurée dans plusieurs conditions expérimentales (1 à 3 Torr et 294 à 473 K) ; la moyenne est $(1,2 \pm 0,5)$ μ s en accord avec la valeur de *Inoue et al., 1981 (b)* (1,4 μ s) et de *Ohbayashi et al., 1977* (1 μ s).

En ce qui concerne C_2D_5O , les longueurs d'onde d'excitation de fluorescence sont voisines de celles de C_2H_5O mais la durée de vie de fluorescence semble plus élevée : $(1,7 \pm 0,2)$ μ s.

Pour collecter le maximum de fluorescence, nous avons intérêt à placer la porte électronique du Boxcar au plus proche possible du début de la fluorescence. En règle générale, cette porte est placée environ 200 ns après l'impulsion laser excitatrice, mais pour éviter une éventuelle perturbation de la cinétique de décomposition de C_2H_5O par la fluorescence de CH_2O aux longs temps de réaction, quelques mesures ont aussi été faites en retardant jusqu'à 500 ns la porte du Boxcar : il n'y a pas eu de variation significative de la valeur de la constante de vitesse de décomposition.

Afin de comparer les sensibilités de détection de CH₂O et de C₂H₅O, nous avons généré du formaldéhyde pur : aux environs de 323 nm, un signal (ou intensité de fluorescence) équivalent est obtenu pour [C₂H₅O] $\approx 5 \times 10^{11}$ molécule.cm⁻³ et [CH₂O] $\approx 4 \times 10^{13}$ molécule.cm⁻³ ; la sensibilité de détection du formaldéhyde est donc très inférieure à celle de l'éthoxyle. Par contre, *Miller et Lee, 1978* ont montré que CD₂O a un meilleur rendement de fluorescence que CH₂O et une durée de vie de fluorescence plus longue (de l'ordre de 400 ns vers 323 nm) ; par précaution, la porte électronique a été systématiquement déplacée aux environs de 500 - 600 ns pour les expériences avec C₂D₅O.

III-2-2 DOSAGE DE C₂H₅O

La méthode de mesure de la concentration absolue de C₂H₅O utilise sa réaction de formation en faisant varier le débit d'éthanol ajouté à un excès d'atomes F.

La pression de vapeur saturante de l'éthanol étant relativement élevée à température ambiante (tableau III-3, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1990*), en cas d'excès d'atome F, nous allons obtenir des concentrations en C₂H₅OH, et donc C₂H₅O, trop élevées pour pouvoir faire les approximations adéquates. L'éthanol a donc été refroidi à 273 K de façon à diminuer sa tension de vapeur ; le réacteur adopté est celui de la figure III-1.

T (K)	241,7	270,7	292,0	307,9	336,5
P (Torr)	1	10	40	100	400

Tableau III-3 : Pression de vapeur saturante de l'éthanol

La concentration d'éthanol dans le réacteur est calculée à partir du débit du mélange C₂H₅OH / He et du rapport des pressions partielles d'hélium et d'éthanol ; à 273 K, la pression de vapeur de l'éthanol a été extrapolée à partir des données du tableau III-3 et de la loi de

Clapeyron : $\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vaporisation}}}{RT} + \text{constante}$: elle est de 11,63 Torr.

Un exemple de variation de l'intensité de fluorescence en fonction de [C₂H₅OH] est reproduit figure III-2. Dans cette expérience (298 K et à 1 Torr), le temps de réaction entre

C_2H_5OH et F (maintenu constant) est de 5 ms et $[F_2]_0 = 1,8 \times 10^{12}$ molécule cm^{-3} . Si nous supposons la réaction $C_2H_5OH + F$ totale et toutes les réactions de consommation de C_2H_5O négligeables, on peut alors déduire la valeur absolue de $[C_2H_5O]$ à partir de $[C_2H_5OH]$ (on adopte la valeur moyenne $R_{C_2H_5O} = 0,5$). En effet, dans la partie linéaire de la courbe, nous avons :

$$I_{fluor} \% [C_2H_5O] = 0,5 \times [C_2H_5OH] \quad (III-1)$$

Nous avons aussi une relation entre le signal maximal obtenu et la concentration initiale des atomes F issus de la décharge micro-ondes :

$$I_{fluor, max} \% [C_2H_5O]_{max} = 0,5 \times [F]_0 \quad (III-2)$$

Donc, en traçant le rapport $I_{fluor} / I_{fluor, max}$ en fonction de $[C_2H_5OH]$, l'inverse de la pente nous donne une estimation de $[F]_0$ et donc un ordre de grandeur du rendement de la décharge.

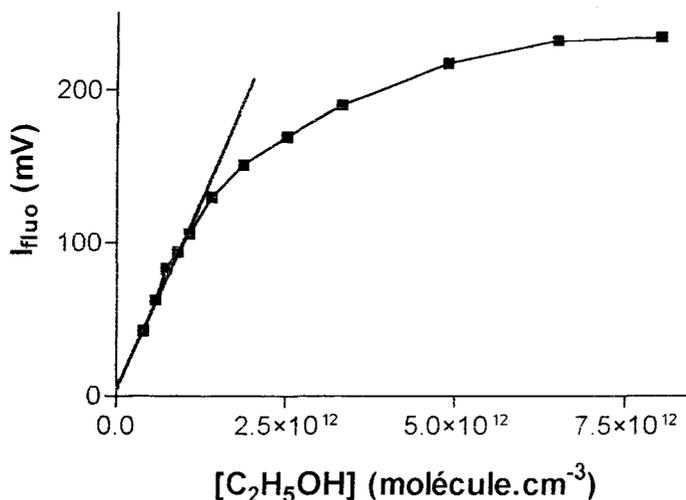


Figure III-2 : Courbe de dosage de C_2H_5O

Sur la figure III-2, 100 mV de signal correspondent à $[C_2H_5OH] \approx 10^{12}$ molécule. cm^{-3} soit $[C_2H_5O] \approx 5 \times 10^{11}$ molécule. cm^{-3} et $[F]_0 \approx 2,5 \times 10^{12}$ molécule. cm^{-3} ; le rendement de décharge

est : $\frac{[F]_0}{2 \cdot [F_2]}$ soit 70 %.

III-3 ETUDE EXPERIMENTALE A BASSE PRESSION DE LA REACTION DE DECOMPOSITION UNIMOLECULAIRE DE C_2H_5O ET C_2D_5O

Avec notre Réacteur à Ecoulement (RE), nous avons entrepris l'étude des réactions de décomposition de C_2H_5O et C_2D_5O dans les conditions paramétriques suivantes :

- en fonction de la concentration d'hélium, dans la gamme $1,5$ à 20×10^{16} molécule. cm^{-3}
- à 4 températures pour C_2H_5O et à 3 températures pour C_2D_5O

Pour compléter ces résultats basse pression, l'expérience de Photolyse Laser (PL) du Laboratoire a accompli l'étude sur le radical C_2H_5O aux mêmes températures que celles du RE mais dans la gamme $[He] = 2 \times 10^{17}$ à $1,2 \times 10^{21}$ molécule. cm^{-3} . Ces expériences haute pression ont été réalisées au moyen de deux cellules différentes : l'une travaille jusqu'à la pression atmosphérique, l'autre résiste à des pressions de l'ordre de 60 bar et a été prêtée par le Professeur Horst Hippler de l'Université de Karlsruhe. Les résultats expérimentaux de cette technique sont présentés dans le paragraphe III-4.

L'ensemble des données expérimentales décrit suffisamment les courbes de falloff pour en extraire les valeurs limites des constantes de vitesse de la réaction par une analyse théorique (celle-ci est basée sur deux formalismes : RRKM et Troe).

Dans un premier temps, nous faisons état de la détection des deux produits de réaction ; ensuite nous présentons successivement pour C_2H_5O et C_2D_5O , la dépendance en pression à plusieurs températures obtenue en RE et les résultats obtenus à plusieurs températures ($T < 500$ K) au voisinage d'une concentration constante d'hélium (3×10^{16} molécule. cm^{-3}). Enfin, les résultats expérimentaux de la photolyse laser sont brièvement rappelés puis on passe à l'analyse théorique globale.

III-3-1 DETECTION DES PRODUITS DE REACTION

Nous avons mis en évidence par FIL la formation des deux co-produits : le radical méthyle et la molécule de formaldéhyde. Pour la molécule, la longueur d'onde d'excitation est 353 nm et pour le radical, nous l'avons converti en radical méthoxyle par addition de NO_2

(avec le réacteur de la figure III-3) puis excité à 310,5 nm. On a vérifié qu'à ces longueurs d'ondes le signal de C_2H_5O était nul à température ambiante. Au voisinage de 3×10^{16} molécule. cm^{-3} d'hélium, la figure III-4 présente la formation de CH_3O à 453 K et la figure III-5 présente la formation de CD_2O (la détection de CH_2O n'a pu être réalisée) à 449 K.

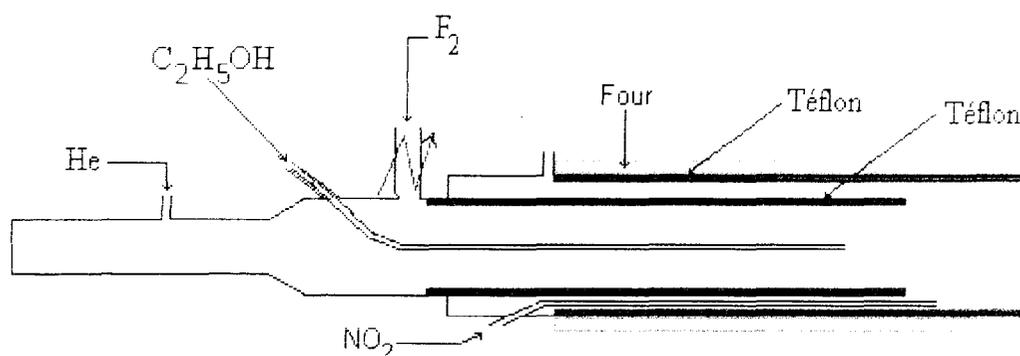


Figure III-3 : Dispositif utilisé pour la détection de CH_3O comme produit de décomposition

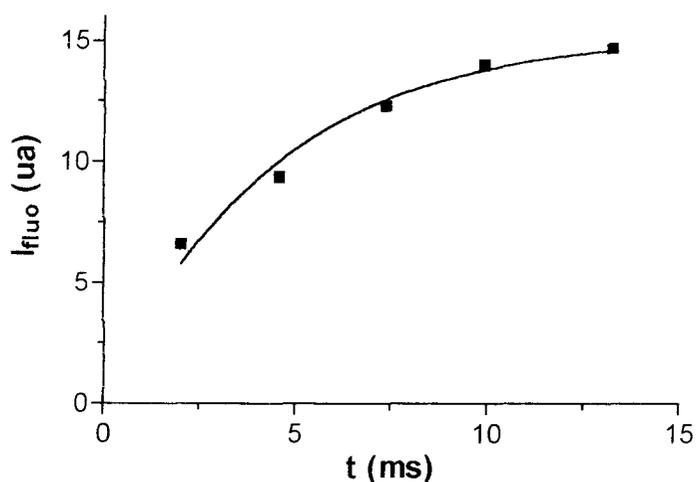


Figure III-4 : Mise en évidence de la formation de CH_3O à 453 K

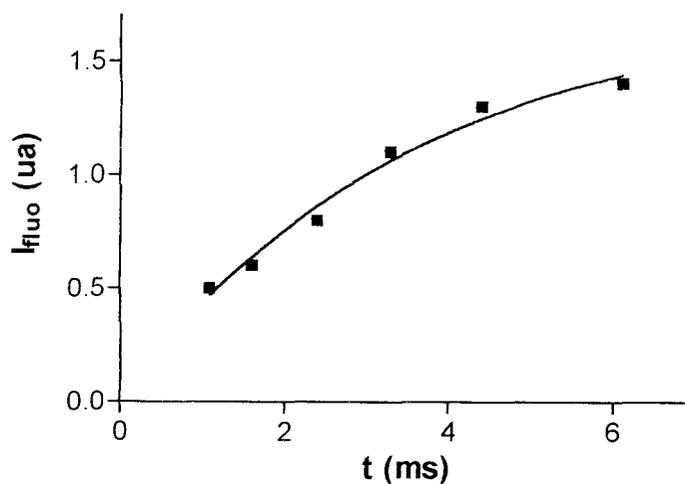


Figure III-5 : Mise en évidence de la formation de CD_2O à 449 K

La mise en évidence des formations de CH_3O et CD_2O montre que le chemin réactionnel majoritaire de la décomposition de l'éthoxyle doit être la coupure de la liaison C—C.

III-3-2 ETUDE DE LA DEPENDANCE EN PRESSION A PLUSIEURS TEMPERATURES : COURBES DE FALLOFF

La constante de vitesse de décomposition (k) a été mesurée en PL et RE aux mêmes températures affichées par les thermocouples de mesure. Cependant, après avoir totalement achevé les mesures, nous avons constaté qu'il était impossible d'interpoler les courbes de falloff ($k = f([M])$ à température constante) entre les mesures basse (RE) et haute pression (PL). L'analyse théorique ultérieure a montré qu'il suffisait d'une faible erreur de température (avec l'une ou l'autre technique) pour obtenir une interpolation imparfaite. Ceci nous a conduit à comparer et vérifier l'exactitude des deux thermocouples employés : on a effectivement constaté que les indications des deux thermocouples ne concordaient pas.

Dans la glace, le thermocouple du RE affiche $T_{RE} = 272$ K et celui de PL affiche $T_{PL} = 275$ K ; il y avait donc un écart de 3 degrés entre les deux séries de mesures. L'analyse théorique a montré qu'une diminution de 3 K réduisait les constantes de vitesse basse pression de 11 % ; pour comparer les deux séries d'expériences, nous avons arbitrairement décidé de multiplier par 0,9 toutes les valeurs de k déterminées en RE. Ces valeurs sont donc alignées sur la température de PL et les températures ont été corrigées comme suit : $T = T_{PL} - 2$ K = $T_{RE} + 1$ K ; de ce fait, tous les résultats présentés dans ce paragraphe III-3-2 sont corrigés tant au niveau de la température que de la constante de vitesse de décomposition.

Il faut insister sur le fait que pour obtenir la constante de vitesse recherchée k (s^{-1}), la procédure est différente de celle adoptée avec les réactions bimoléculaires, pour lesquelles la constante de vitesse s'obtient par régression linéaire indépendamment de la valeur de la constante de vitesse hétérogène : k_w^0 (la seule hypothèse étant la constance de cette valeur). Pour une réaction unimoléculaire proche de sa valeur limite basse pression, la constante de vitesse observée ($k^{(1)}$) est la somme de k et k_w^0 , et k est directement proportionnelle à la concentration dans le réacteur ($[M] \cong [He]$) :

$$k^{(1)} = k + k_w^0 \quad \text{(III-1)}$$

$$k = k_0.[M] \quad \text{(III-2)}$$

$$k_0 = \frac{k^{(1)} - k_w^0}{[M]} \quad \text{(III-3)}$$

Ainsi la constante de vitesse limite basse pression k_0 (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) peut être calculée directement avec l'équation III-3, néanmoins il faut s'assurer que la courbe $k^{(1)} - k_w^0 = f([M])$ est bien une droite passant par l'origine ; dans le cas contraire (qui s'est avéré fréquent), k_0 a été obtenue par une autre approche qui consiste à déterminer la pente de la droite $k^{(1)} = f([M])$: $k_0 = dk^{(1)}/d[M]$.

III-3-2-a Conditions expérimentales et résultats

Seul le réacteur à décharge mobile avec un revêtement Téflon dans l'injecteur a été employé (figure III-1). Les concentrations généralement utilisées sont les suivantes : $[CF_4] < 10^{12} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$, $[C_2H_5OH] \approx 10^{14} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$, ce qui conduit à des quantités de radicaux éthoxyles de l'ordre de quelques $10^{11} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$. Nous avons également varié la vitesse d'écoulement dans le réacteur de 1300 à 6600 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ mais les mesures sont souvent faites avec v_c comprise entre 2000 et 4000 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. La dépendance en pression a été étudiée de 1,5 à $20 \times 10^{16} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 406, 431, 451 et 471 K pour C_2H_5O et seulement aux trois plus hautes températures pour C_2D_5O .

Comme indiqué au paragraphe précédent, l'invariance de k_w^0 est un facteur critique pour nos mesures. Nous avons donc fait quelques tests à température variable avant le début de la décomposition c'est-à-dire jusqu'à environ 373 K ; à ces températures, $k^{(1)}$ correspond à la constante de recombinaison de C_2H_5O sur le réacteur (k_w^0).

Le tableau III-4 rassemble les valeurs de $k^{(1)}$ (pour C_2H_5O) pour un réacteur en Téflon à une concentration moyenne d'environ $3 \times 10^{16} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$ d'hélium. Ce tableau montre que la décomposition est négligeable pour $T < 373 \text{ K}$ et que la valeur de k_w^0 a tendance à diminuer très légèrement au cours des expériences (probablement en raison d'une passivation accrue du

réacteur) ; la valeur de k_w^0 est néanmoins déterminée précisément, et dans la plupart des expériences, k_w^0 est défini à $\pm 10 \text{ s}^{-1}$. Ces conclusions sont aussi valables sur un réacteur ciré.

T(K)	296	333	333	373	418
$k^{(1)} \text{ s}^{-1}$	100 ± 8	96 ± 10	90 ± 6	93 ± 3	147 ± 8

Tableau III-4 : Constante de recombinaison aux parois de Téflon

D'autre part, le rapport de branchement de C_2H_5O diminuant quand la température augmente, nous avons voulu vérifier que les radicaux parasites formés n'induisaient pas une augmentation de k_w^0 ; nous avons donc contrôlé que la mesure de k_w^0 était indépendante de la concentration initiale en radicaux éthoxyles ou hydroxyéthyles : sur un réacteur en Téflon, les valeurs de k_w^0 mesurées à 298 K et $[CF_4] = 10^{12}$, 6×10^{11} et $4 \times 10^{11} \text{ molécule.cm}^{-3}$ valent respectivement 122 ± 4 , 109 ± 3 et $113 \pm 3 \text{ s}^{-1}$. Nous avons aussi remarqué que si l'éthanol varie de $1,6$ à $23 \times 10^{13} \text{ molécule.cm}^{-3}$, k_w^0 reste voisin de 100 s^{-1} sur un réacteur en Quartz ce qui élimine l'intervention éventuelle de la réaction d'abstraction $C_2H_5O + C_2H_5OH$.

Plusieurs cinétiques de premier ordre obtenues sur réacteur en Téflon à 431 K et plusieurs pressions (ou concentrations) sont présentées sur la figure III-6 pour C_2H_5O et sur la figure III-7 pour C_2D_5O . Les constantes de premier ordre présentées sur ces figures ont été corrigées des effets de diffusion ($\approx 10 \%$ pour $k^{(1)} \approx 1000 \text{ s}^{-1}$) et de pression (chapitre I), et les incertitudes affichées représentent l'écart-type de la régression linéaire. Ces figures affichent des variations du logarithme du signal bien linéaires et conséquentes et des taux de consommation de C_2H_5O importants ($> 99 \%$) sur la gamme de temps de l'étude cinétique.

Avec les valeurs de $k^{(1)}$ et de k_w^0 , nous traçons la droite $k^{(1)} - k_w^0 = k = f([M])$. Des courbes typiques obtenues sur un réacteur en Quartz ou en Téflon (figure III-8) montrent clairement que la constante de décomposition k varie proportionnellement à $[M]$; nous nous trouvons donc dans la zone de basse pression de la courbe de falloff où l'équation III-2 est valable. Dans ces conditions, la droite $k = f([M])$ doit passer par l'origine à $[M] = 0$ et la droite $\text{Log} k = f(\text{Log}[M])$ doit avoir une pente de 1. Cependant, la figure III-8 révèle une anomalie puisque l'ordonnée à l'origine des droites (nommée X) n'est pas nulle et ceci quels que soient le radical (C_2H_5O ou C_2D_5O) et le revêtement du réacteur. D'autre part, si l'on

trace $\text{Log}k = f(\text{Log}[M])$ (figure III-9), on constate que les pentes des droites sont d'autant plus éloignées de 1 que la valeur de X est différente de 0.

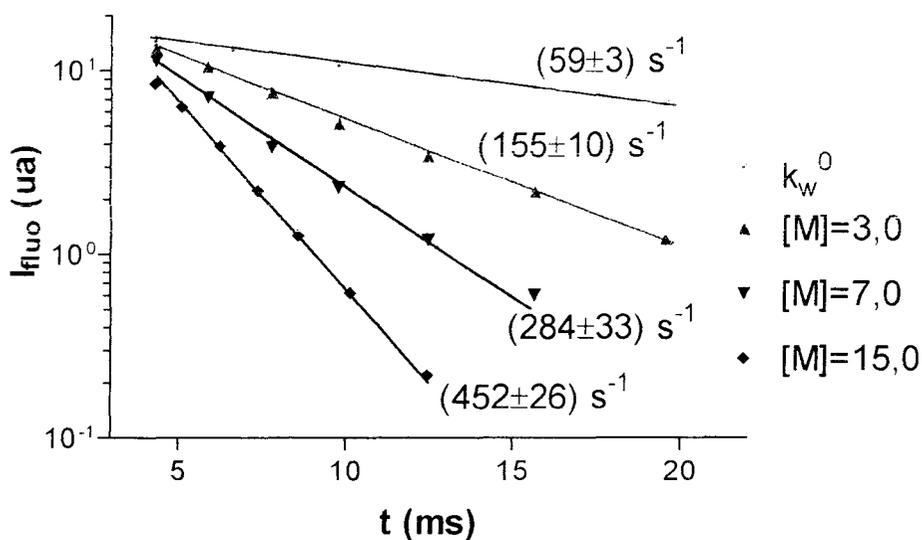


Figure III-6 : Evolution temporelle de $\text{Log}I_{\text{fluor}}$ pour C_2H_5O , $v_c = 2560 \text{ cm.s}^{-1}$
 $[M]$ est exprimée en $10^{16} \text{ molécule.cm}^{-3}$

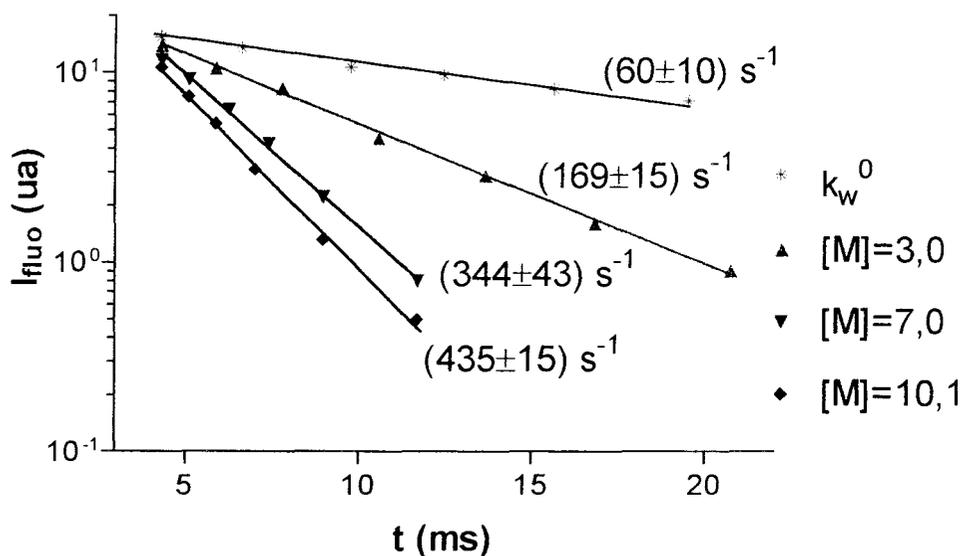


Figure III-7 : Evolution temporelle de $\text{Log}I_{\text{fluor}}$ pour C_2D_5O , $v_c = 2560 \text{ cm.s}^{-1}$
 $[M]$ est exprimée en $10^{16} \text{ molécule.cm}^{-3}$

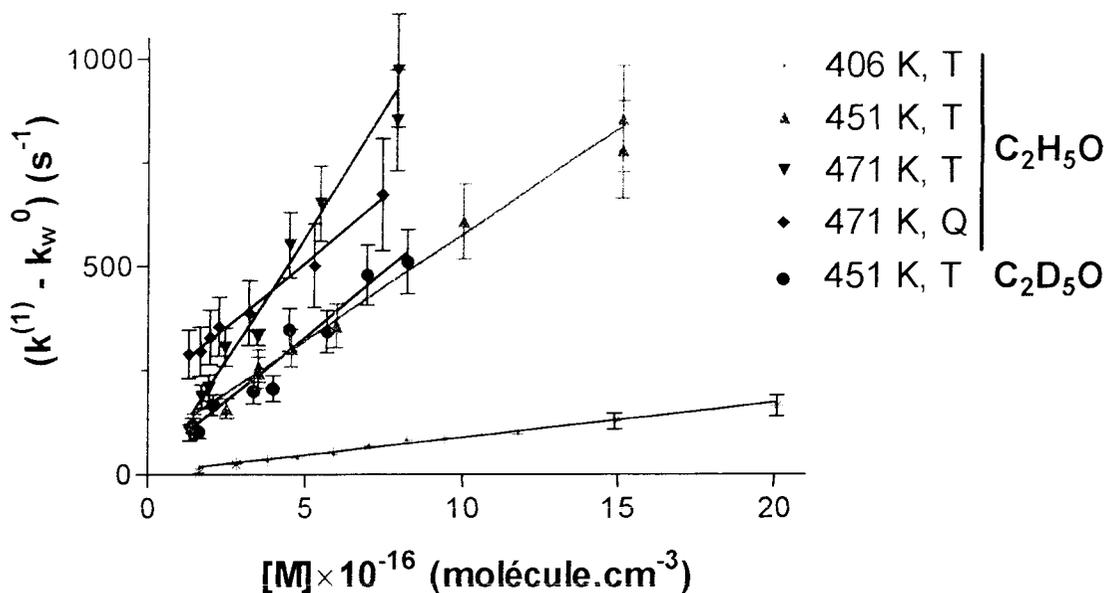


Figure III-8 : Variation de la constante de vitesse de premier ordre en fonction de la concentration dans le réacteur et à plusieurs températures :

A 406 K, $k_w^0(C_2H_5O, \text{Téflon}) = 70 \text{ s}^{-1}$, à 451 K, $k_w^0(C_2H_5O, \text{Téflon}) = 56 \text{ s}^{-1}$,
 à 471 K, $k_w^0(C_2H_5O, \text{Téflon}) = 52 \text{ s}^{-1}$ et $k_w^0(C_2H_5O, \text{Quartz}) = 150 \text{ s}^{-1}$,
 à 451 K, $k_w^0(C_2D_5O, \text{Téflon}) = 67 \text{ s}^{-1}$.

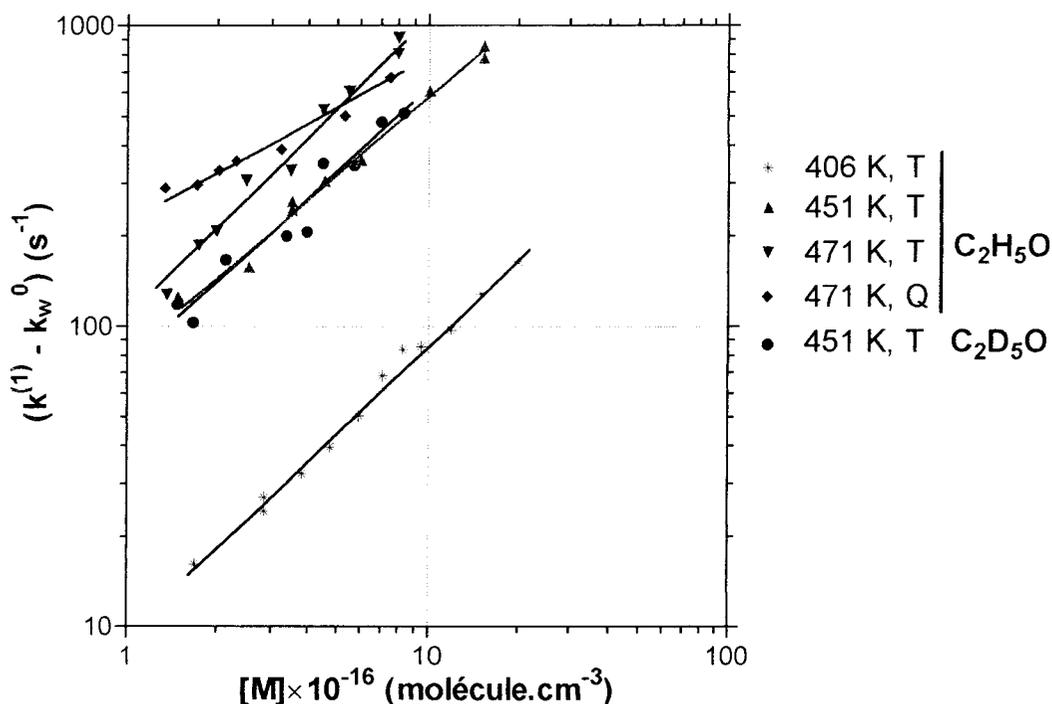


Figure III-9 : Variation de $\text{Log}k$ en fonction de $\text{Log}[M]$, sans correction de la valeur de X : données correspondant à la figure III-8

La constante de vitesse k_w^0 rend compte des réactions à la paroi ainsi que des éventuelles réactions secondaires de C_2H_5O . Comme la valeur de X est souvent positive et bien plus grande que l'incertitude sur k_w^0 , nous sommes amenés à supposer que la valeur de k_w^0 (mesurée à basse température) ne rend pas compte de tous les phénomènes présents aux plus hautes températures. Cette interprétation sera discutée dans le paragraphe suivant mais nous pouvons déjà souligner que si l'on trace $\text{Log}(k^{(1)} - k_w^0 - X) = f(\text{Log}[M])$ alors la pente tend cette fois vers la valeur attendue de 1 ; pour les expériences de la figure III-8, le tableau III-5 compare les valeurs des pentes des droites Log / Log si l'on retire ou non la valeur de X à $k^{(1)} - k_w^0$.

	C_2H_5O T, 406 K	C_2H_5O T, 451 K	C_2H_5O T, 471 K	C_2H_5O Q, 471 K	C_2D_5O T, 451 K
$d\text{Log}(k^{(1)} - k_w^0) / d\text{Log}[M]$	0,9668	0,8382	1,149	0,5067	0,9177
$d\text{Log}(k^{(1)} - k_w^0 - X) / d\text{Log}[M]$	1,004	1,069	1,047	0,9745	0,9791
$X (s^{-1})$	2	61	-10	197	13

Tableau III-5 : Valeurs des pentes des droites Log / Log .

Le tableau III-6 rassemble les paramètres essentiels (T , v_c , k_w^0) et la valeur de k_0 qui est déduite ; insistons sur le fait que la valeur de k_0 est calculée comme la pente de la droite $k^{(1)} - k_w^0 - X = k = f([M])$ et que l'on s'assure que $d\text{Log}k / d\text{Log}[M]$ est bien voisin de 1 dans chaque expérience (colonne 7 du tableau III-6).

A partir du tableau III-6, il aurait été possible d'obtenir une valeur moyenne de k_0 pour chaque radical aux températures de mesures ; nous avons cependant choisi une autre approche, plus globale, pour parvenir aux valeurs moyennes du tableau III-7 : pour chaque radical, on a porté les valeurs de $k = k^{(1)} - k_w^0 - X$ en fonction de $[M]$ pour l'ensemble des expériences à une même température. De telles courbes sont présentées sur les figures III-10 (C_2H_5O sur Téflon) et III-11 (C_2D_5O sur Téflon) où l'incertitude a volontairement été omise pour simplifier la lecture des figures ; expérimentalement, ces incertitudes sont de 15 % sur Téflon.

Radical	T (K)	v_c (cm.s ⁻¹)	k_w^0	X	$k_0 \times 10^{15}$	$\frac{d \log k}{d \log [M]}$
C_2H_5O	406	4100	70	2	$0,8 \pm 0,1$	1,008
	431	2600	71	41	$2,1 \pm 0,3$	0,999
	431	2500	59	36	$2,3 \pm 0,4$	1,013
	451	3400	67	59	$5,6 \pm 1,5$	1,103
	451	2500	56	61	$5,1 \pm 0,4$	1,070
	471	2500	52	-10	$12,1 \pm 1,2$	1,047
C_2D_5O	431	2600	71	36	$3,3 \pm 0,5$	1,003
	431	2500	60	14	$3,6 \pm 0,5$	1,069
	451	3300	67	13	$6,1 \pm 1,0$	1,016
	451	2500	57	95	$6,1 \pm 0,9$	0,992
	471	2400	57	2	$16,2 \pm 5,3$	1,077
	471	2500	44	141	$13,8 \pm 0,6$	1,025
C_2H_5O	451*	3000	145	107	$4,3 \pm 0,6$	1,082
	471*	2000	100	172	$6,5 \pm 0,4$	0,955
	471*	3100	150	197	$6,2 \pm 0,4$	0,975
	471*	3100	145	163	$8,5 \pm 2,1$	1,148
C_2D_5O	471*	3100	110	206	$9,0 \pm 0,5$	1,031
	471*	3100	110	158	$11,3 \pm 2,6$	1,023

Tableau III-6 : Ensemble des résultats obtenus aux quatre températures de l'étude

k_0 est exprimée en $cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$, k_w^0 et X sont exprimées en s^{-1}

* : Réacteur en Quartz

En raison de la valeur élevée de k_w^0 et du nombre important d'expériences incohérentes avec le réacteur en Quartz, nous n'avons pas retenu les résultats correspondants. Ceci correspond d'ailleurs à la pratique courante des praticiens du RE qui considèrent comme suspects les résultats associés à des valeurs élevées ou trop dispersées de k_w^0 . Le tableau III-6 montre effectivement que sur un réacteur en Quartz, k_w^0 est de l'ordre de $130 s^{-1}$ alors que sur un réacteur en Téflon, sa valeur reste raisonnable ($< 70 s^{-1}$). Il n'en reste pas moins vrai qu'il

nous a fallu admettre que la constante de recombinaison à la paroi n'était pas k_w^0 mais $k_w^0 \cdot X$; le tableau III-7 rassemble donc les valeurs moyennes finales qui seront ensuite comparées aux résultats de l'analyse théorique de la réaction de décomposition de l'éthoxyle.

T (K)	$k_0 \times 10^{15}$
406	$C_2H_5O : 0,8 \pm 0,1$
431	$C_2H_5O : 2,1 \pm 0,3$ $C_2D_5O : 3,4 \pm 0,2$
451	$C_2H_5O : 5,1 \pm 0,2$ $C_2D_5O : 6,0 \pm 0,6$
471	$C_2H_5O : 12,1 \pm 1,2$ $C_2D_5O : 13,8 \pm 1,1$

Tableau III-7 : Valeurs moyennes de k_0 ($cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$) obtenues aux quatre températures de l'étude

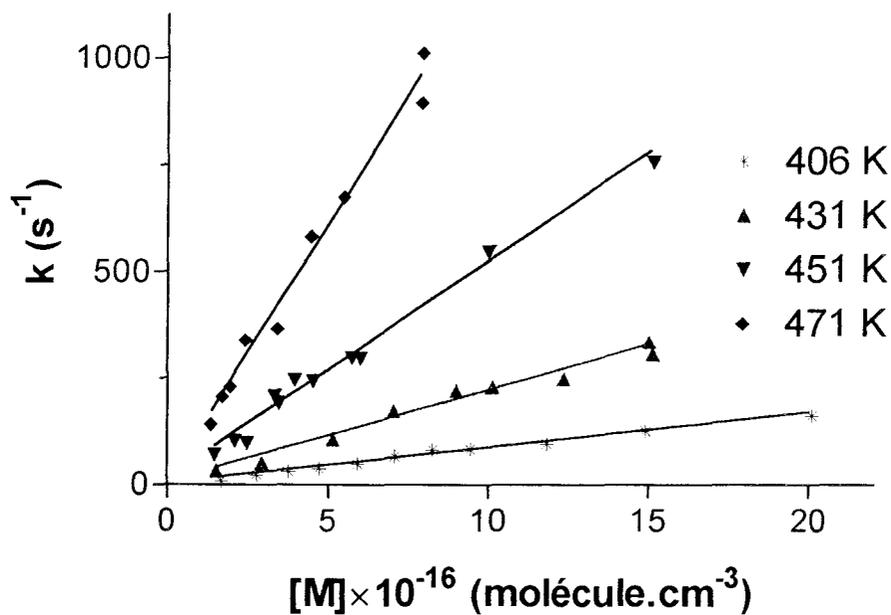


Figure III-10 : Variation de la constante de vitesse de premier ordre en fonction de la concentration dans le réacteur et à plusieurs températures, pour C_2H_5O sur réacteur en Téflon

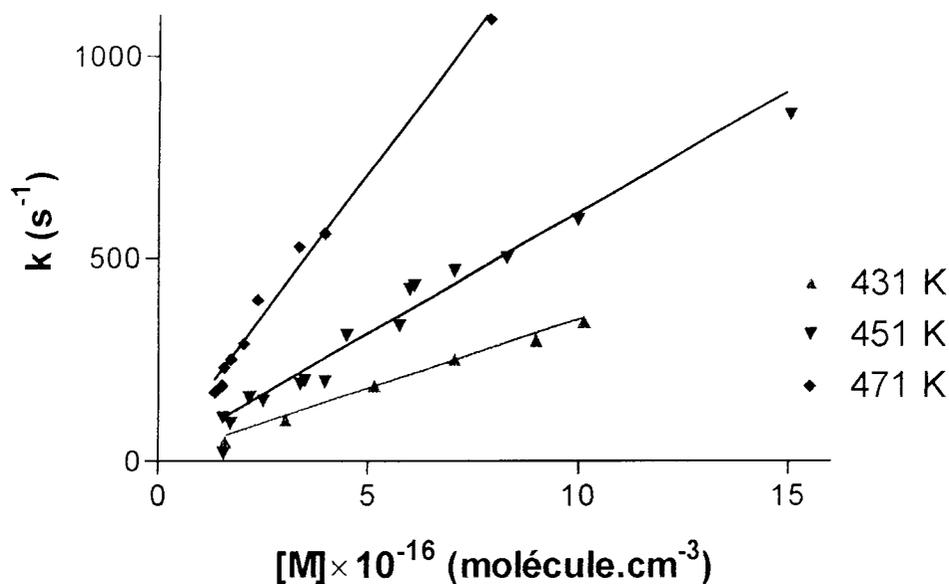


Figure III-11 : Variation de la constante de vitesse de premier ordre en fonction de la concentration dans le réacteur et à plusieurs températures, pour C_2D_5O sur réacteur en Téflon

III-3-2-b Discussion

Pour que l'équation III-2 soit respectée, il nous a fallu admettre que la constante de recombinaison à la paroi n'était pas k_w^0 mais $k_w^0 + X$. Pour C_2H_5O sur réacteur en Téflon, la valeur de X est reproductible et nous remarquons une tendance à l'accroissement quand la température augmente ; X pourrait correspondre à des réactions secondaires sensibles à la température. En outre, en comparant les valeurs moyennes de X et k_w^0 obtenues sur un réacteur en Téflon ou en Quartz, nous avons remarqué qu'à une valeur élevée de k_w^0 est associée une valeur élevée de X . On doit donc admettre que la grandeur physique X est liée au k_w^0 et donc à des phénomènes de réactions aux parois ; nous avons supposé qu'il existe une décomposition hétérogène du radical éthoxyle croissant avec la température.

La plupart des expériences a été effectuée avec le réacteur en Téflon, et malgré l'irrégularité de la valeur de X (C_2D_5O à 451 K, tableau III-6), les valeurs de k_0 sont cohérentes et reproductibles ; au contraire, les quelques expériences avec le réacteur en Quartz montrent une contribution importante, voire déterminante, de la décomposition

hétérogène du radical et les valeurs de k_0 obtenues sont différentes. En effet, sur Quartz, l'ensemble des réactions secondaires peut être responsable de plus de la moitié de la disparition de C_2H_5O au voisinage de 3×10^{16} molécule. cm^{-3} : par exemple à 471 K, la valeur de $k_w^0 + X$ est de l'ordre de $300 s^{-1}$ et le calcul de k (équation III-2) donne environ $350 s^{-1}$ (avec la valeur de k_0 déterminée sur réacteur en Téflon).

Les expériences menées avec l'éthanol- d_6 montrent que la substitution des atomes H par des atomes D entraîne une augmentation de k_0 de l'ordre de 15 à 20 %, un peu supérieure à l'incertitude de mesure. Cet effet isotopique s'explique probablement par une augmentation de la densité d'états de vibration chez C_2D_5O (annexe F, équation VIII-a), mais nous n'avons pas effectué de calculs *ab initio* pour quantifier cet effet.

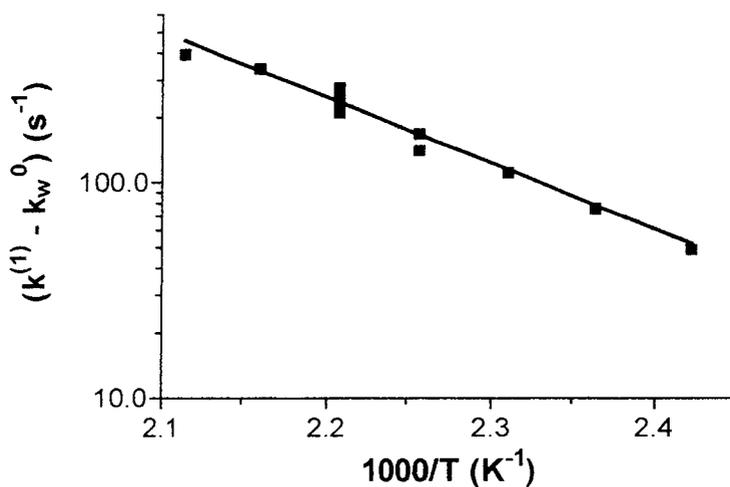
III-3-3 ETUDE DE LA DEPENDANCE EN TEMPERATURE AU VOISINAGE DE 3×10^{16} MOLECULE.CM³ D'HELIUM

La variation de k avec la température a aussi été déterminée au voisinage de 3×10^{16} molécule. cm^{-3} d'hélium sur un réacteur en Téflon (certaines expériences ont été effectuées sur un réacteur en Quartz). Les paramètres d'Arrhénius de la décomposition ont ainsi pu être déterminés pour l'éthoxyle et son homologue deutérié de 387 à 500 K. Au contraire des expériences du paragraphe précédent (T fixe et $[He]$ variable), on fait ici varier T en maintenant $[He]$ constant.

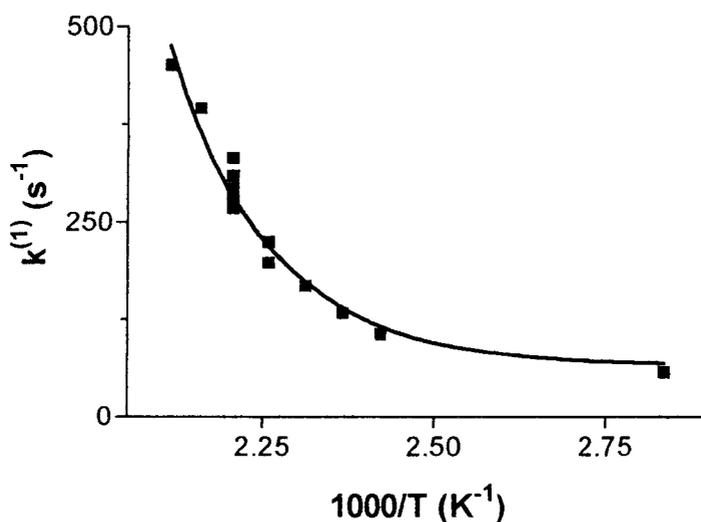
III-3-3-a Résultats

Pour l'analyse des résultats, nous avons choisi ici de supposer que k_w^0 restait constant dans toute la gamme des températures ; la constante de vitesse de décomposition k est simplement obtenue en enlevant la valeur de k_w^0 à $k^{(1)}$. Les paramètres d'Arrhénius peuvent être extraits de deux manières : soit classiquement en traçant la droite $\ln(k^{(1)} - k_w^0) = f(1/T)$, soit en laissant k_w , A et E flotter dans l'équation $k^{(1)} = k_w + A \times \exp(-E/RT)$ soumise à un

ajustement des moindres carrés ; l'avantage de l'ajustement est de pouvoir s'affranchir de la valeur de k_w^0 et permet aussi une vérification de sa mesure. Un exemple obtenu pour C_2H_5O sur réacteur en Téflon, par ces deux méthodes, est présenté figure III-12 ; les résultats de ces deux méthodes sont équivalents : la valeur de k_w déterminée par l'ajustement est toujours très proche de k_w^0 et les deux énergies d'activation sont très voisines.



$$k_w^0(353K) = 57 \text{ s}^{-1}, A = 10^9 \text{ s}^{-1}, E = 57,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$k_w = 65 \text{ s}^{-1}, A = 8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}, E = 56,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Figure III-12 : Evolution de $k(C_2H_5O)$ en fonction de la température :

Courbe supérieure : représentation d'Arrhénius

Courbe inférieure : ajustement des paramètres k_w , A et E

Pour l'ensemble des expériences à $[He] \approx 3 \times 10^{16}$ molécule.cm⁻³, les valeurs moyennes de k en fonction de la température sont reportées dans le tableau III-8 et présentées sous forme d'Arrhénius figure III-13 ; on en tire les expressions suivantes :

$$C_2H_5O : k = (5_{-3}^{+11}) \times 10^8 \cdot \exp(-(6649 \pm 532)K/T) \text{ s}^{-1}$$

$$C_2D_5O : k = (3_{-2}^{+15}) \times 10^8 \cdot \exp(-(6259 \pm 819)K/T) \text{ s}^{-1}$$

T (K)	k(C ₂ H ₅ O) (s ⁻¹)	k(C ₂ D ₅ O) (s ⁻¹)
387	25	
401	32	
410	24	
413	54	
418	51	
419	63	
421	92	
423	95	104
430	95	
433	104	175
436	102	
440	113	
443	168	188
449	224	
453	242	319
456	216	
458	286	
460	207	
463	339	486
470	375	
473	415	464
476	405	
477	393	
478	484	
483	578	
486	618	
487		709
493	684	
500		1146

Tableau III-8 : Valeurs moyennes de la constante de décomposition en fonction de la température pour $[He] \approx 3 \times 10^{16}$ molécule.cm⁻³

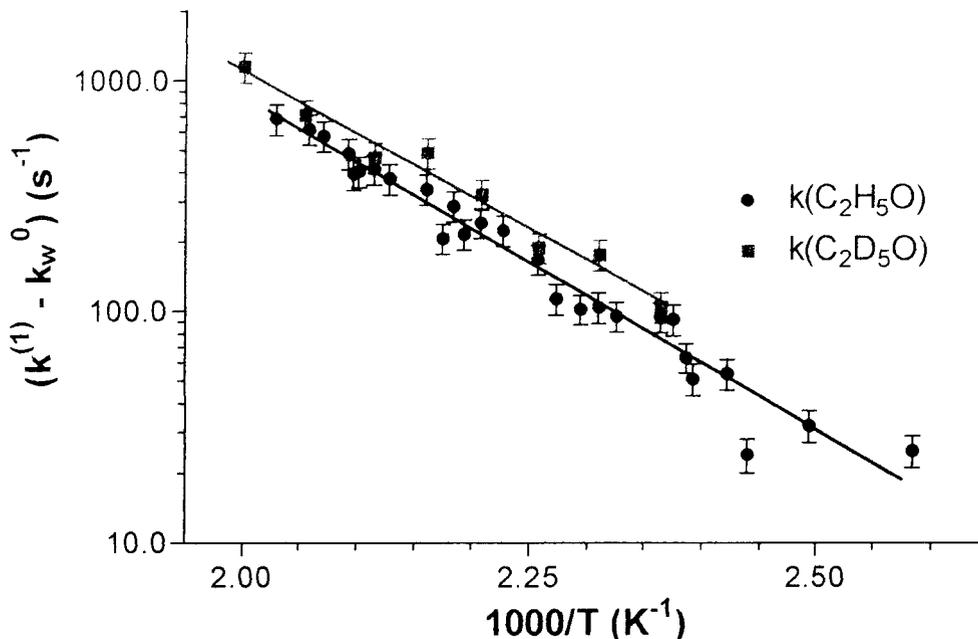


Figure III-13 : Représentation d'Arrhénius pour la décomposition de C_2H_5O et C_2D_5O

III-3-3-b Discussion

L'étude au voisinage de 1 Torr montre qu'une analyse de type Arrhénius est possible en supposant constante la valeur de k_w^0 ; comme l'analyse précédente (paragraphe III-3-2) nécessitait au contraire une variation de la constante de vitesse hétérogène de la forme $k_w^0 + X(T)$, nous avons cherché à estimer l'incidence de ce facteur sur les valeurs de A et E. Pour ce faire, conformément aux données précédentes, nous avons adopté les valeurs moyennes suivantes de $X(T)$: 10, 40, 65 et 90 s^{-1} respectivement aux températures de 423, 433, 453 et 473 K ; en traçant la droite $\text{Ln}(k^{(1)} - k_w^0 - X(T)) = f(1/T)$, on trouve alors que nos résultats sont correctement représentés par l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k = (1,2_{-1,0}^{+5,6}) \times 10^8 \cdot \exp(-(6122 \pm 755)K/T)$$

Cette expression est très peu différente de celle donnée au paragraphe III-3-3-a, cependant, nous préférons recommander les deux expressions ci-dessous, basées sur les valeurs effectivement mesurées de k_w^0 .

$$C_2H_5O : k = (5_{-3}^{+11}) \times 10^8 \cdot \exp(-(6649 \pm 532)K/T) \text{ s}^{-1}$$

$$C_2D_5O : k = (3_{-2}^{+15}) \times 10^8 \cdot \exp(-(6259 \pm 819)K/T) \text{ s}^{-1}$$

III-4 ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION $C_2H_5O \xrightarrow{k} \text{Produits}$

III-4-1 ETUDE EXPERIMENTALE A HAUTE PRESSION

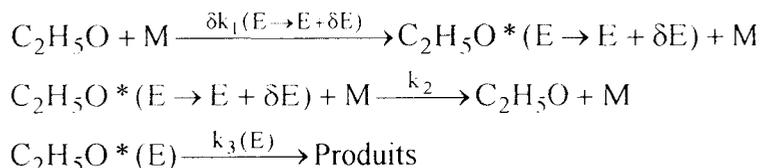
Comme indiqué dans l'introduction, la constante de vitesse de décomposition de C_2H_5O (k) a également été mesurée avec le dispositif de PL / FIL du Laboratoire ; la gamme des concentrations d'hélium va de 2×10^{17} à $1,2 \times 10^{21}$ molécule.cm⁻³, tandis que les températures sont les mêmes que celles du RE. Le radical C_2H_5O est ici préparé par photolyse de l'éthylnitrite (C_2H_5ONO) à 248 ou 351 nm (quelques expériences ont aussi été effectuées en photolysant un mélange XeF_2 / C_2H_5OH à 248 nm) et la détection du radical est identique à celle du RE. Le détail du protocole expérimental a déjà été décrit (*Caralp et al., 1999*).

Les résultats obtenus par cette technique sont présentés sur la figure III-15 du paragraphe III-4-2-b. On constate que la gamme des pressions (ou de concentrations) couvertes par ces courbes de falloff s'étend sur cinq ordres de grandeurs, ce qui confère une excellente précision quant à la détermination des trois paramètres du formalisme de Troe (annexe F, équation IV) : les données basse pression nous renseignent sur k_0 (donc sur l'efficacité collisionnelle $\beta_c = k_0 / k_0^{sc}$) ; grâce aux plus hautes pressions nous pouvons accéder directement à la valeur de k_∞ et aux pressions intermédiaires, le facteur d'élargissement du falloff (F_c) pourra être déterminé précisément pour représenter la courbure dudit falloff.

III-4-2 ETUDE THEORIQUE

La réaction de décomposition de l'éthoxyde dépend de la pression puisqu'il y a compétition entre la stabilisation (k_2) et la décomposition (k_3) de l'état vibrationnellement

excité (C₂H₅O*). Le mécanisme de Lindemann-Hinshelwood (annexe F) représente bien ce phénomène ; il est écrit ci-dessous en version microcanonique :



La constante de vitesse k est fonction des trois constantes de vitesse ci-dessus et son calcul nécessite des données telles que fréquences de vibration, moments d'inertie et énergies. Les caractéristiques structurales de la molécule initiale (C₂H₅O) et de l'Etat de Transition (E.T.) (C₂H₅O[#]) ainsi que la hauteur de la barrière E_0 sont obtenues par les calculs *ab initio*. Nous présentons brièvement ces calculs préliminaires avant de décrire les deux approches théoriques du calcul de k : la première s'appuie sur le formalisme de Troe (annexe F, paragraphe IV) et a été effectuée au Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie de Karlsruhe ; la deuxième approche a été menée au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Bordeaux qui a adopté le formalisme RRKM (annexe F, paragraphe II-2). Ensuite nous confrontons les résultats de ces deux analyses qui sont en principe équivalentes.

III-4-2-a Calculs *ab initio*

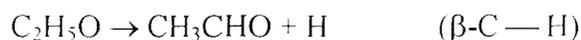
Ces calculs ont été effectués par plusieurs techniques mais nous allons uniquement en mentionner deux : QCISD(T) par Bela Viskolcz, actuellement à Karlsruhe, et BAC-MP4 par Marie-Thérèse Rayez et Raphaël Méreau de Bordeaux.

Dans la méthode BAC-MP4, les géométries sont optimisées par la méthode Hartree-Fock (HF) avec la base 6-31G(d, p) et les fréquences sont multipliées par 0,89. Les énergies déterminées en HF sont corrigées par un calcul de corrélation perturbative Moller-Plesset (au niveau 4 : MP4) et on y ajoute des corrections d'énergies de liaison (Bond Additivity Correction). Ces corrections dépendent de la nature et de la longueur des liaisons mais aussi des atomes environnants et évitent la contamination de spin.

Les calculs QCISD(T) ont été menés avec une base plus élevée : 6-311+G(3df, 2p) et consistent en une corrélation plus forte, c'est-à-dire que l'on prend en compte l'excitation des

électrons dans des orbitales élevées en énergie, et dans ce cas, plusieurs configurations électroniques sont en interaction.

La réaction de décomposition de l'éthoxy peut conduire à deux couples de produits : acétaldéhyde + atome d'hydrogène ou formaldéhyde + radical méthyle.



Les calculs *ab initio* ont montré que l'énergie seuil de la réaction ($\beta-C - H$) est supérieure à celle de la réaction ($\beta-C - C$) d'environ 16 kJ.mol^{-1} ; elle est donc très défavorisée : $k_{\infty}(\beta-C - H)$ représente moins de 1 % de $k_{\infty}(\beta-C - C)$. La réaction de décomposition produisant l'acétaldéhyde sera donc complètement négligée pour le calcul de la constante de vitesse k . L'énergie seuil (E_0), l'enthalpie et l'entropie d'activation ($\Delta H^{\#0}$ et $\Delta S^{\#0}$) et la constante de vitesse limite haute pression à 400 K obtenues par les deux méthodes *ab initio* sont regroupées dans le tableau III-9. Le diagramme d'énergie issu de la méthode QCISD(T) est reproduit sur la figure III-14.

	E_0	$\Delta H^{\#0}$ (298 K)	$\Delta S^{\#0}$ (298 K)	k_{∞} (400 K)
BAC-MP4	72,8	74,1	10	$5,9 \times 10^3$
QCISD(T)	70,9	72	8,8	$9,6 \times 10^3$

Tableau III-9 : Résultats *ab initio* de la voie réactionnelle $\beta-C - C$: E_0 , et $\Delta H^{\#0}$ sont exprimés en kJ.mol^{-1} et $\Delta S^{\#0}$ est exprimée en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; k_{∞} est exprimée en s^{-1}

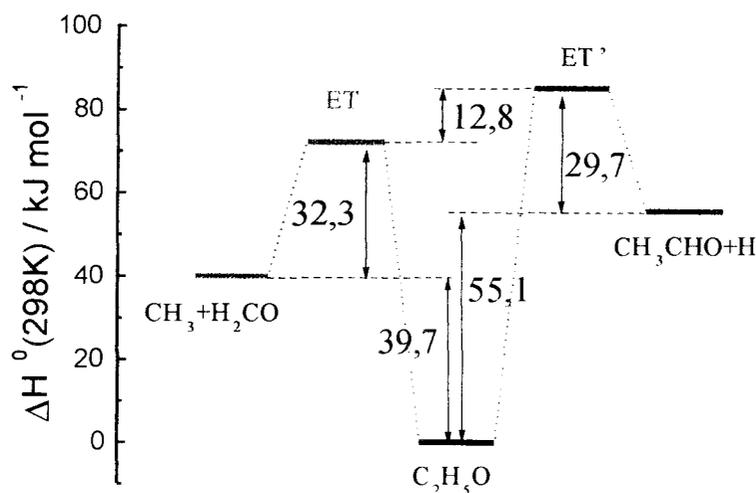


Figure III-14 : Diagramme d'enthalpie des deux voies réactionnelles de décomposition

III-4-2-b Formalisme de Troe

Avec ce formalisme, la constante de vitesse k est exprimée à chaque température par l'équation suivante :

$$k = \frac{k_0 \cdot [M]}{1 + \frac{k_0 \cdot [M]}{k_\infty}} \cdot F_c^\alpha \quad \text{avec} \quad \alpha = \left(1 + \left[\frac{\log(k_0[M]/k_\infty)}{0,75 - 1,27 \cdot \log F_c} \right]^2 \right)^{-1} \quad (\text{III-4})$$

L'approche de Troe consiste donc au calcul de la constante de vitesse limite basse pression en collisions fortes (k_0^{sc}) (annexe F, équations XIV) ; ces valeurs sont ensuite comparées aux valeurs expérimentales de k_0 (c'est-à-dire en collisions faibles) afin d'extraire l'efficacité collisionnelle β_c . Le facteur d'élargissement du falloff au centre du falloff (F_c) (annexe F, équations XV) est aussi déterminé numériquement et il ne reste plus qu'à ajuster la constante de vitesse limite haute pression (k_∞) pour que l'équation III-4 représente bien l'ensemble des points expérimentaux. Il est à noter que les calculs de k_0^{sc} et F_c ont été effectués avec une énergie seuil E_0 de 65 kJ.mol⁻¹.

Les paramètres de l'équation III-4 ainsi que l'efficacité collisionnelle et l'énergie moyenne transférée par collisions ($\langle \Delta E \rangle$), obtenus aux quatre températures sont résumés dans le tableau III-10 avec nos valeurs expérimentales de k_0 du tableau III-7. Les quatre courbes de falloff ainsi que la courbe en coordonnées réduites (si F_c est à peu près constant, les points expérimentaux obtenus à chaque température se retrouvent sur la même courbe) sont présentées sur les figures III-15 et III-16 ; les droites d'Arrhénius correspondant à k_0^{sc} et k_0 sont présentées sur la figure III-17 et k_∞ sur la figure III-18 ; les paramètres de k_0 et k_∞ sont :

$$k_0 = 3,3 \times 10^8 \times \exp(-7036 \text{ K} / T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_\infty = 1,1 \times 10^{13} \times \exp(-8456 \text{ K} / T) \text{ s}^{-1}$$

$$F_c = 0,76 - T / 2060$$

T (K)	$k_0 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		$k_\infty \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)	F_c	β_c	$\langle \Delta E \rangle$ (cm ⁻¹)
	Troe	RE				
406	1,0	0,8	1,00	0,56	0,047	23,3
431	2,7	2,1	3,20	0,55	0,045	23,8
451	5,5	5,1	7,69	0,54	0,043	24,6
471	10,3	12,1	16,26	0,53	0,043	25,7

Tableau III-10 : Formalisme de Troe : valeurs des paramètres aux températures de l'étude

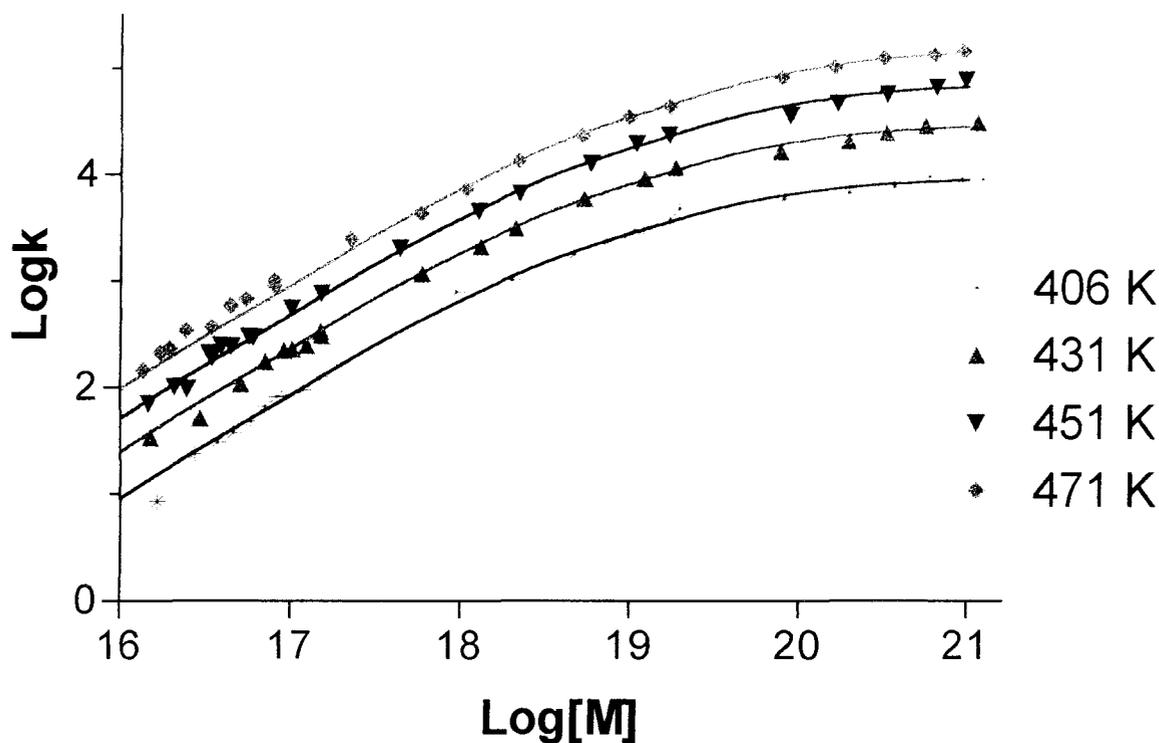


Figure III-15 : Courbes de falloff obtenues aux quatre températures de l'étude

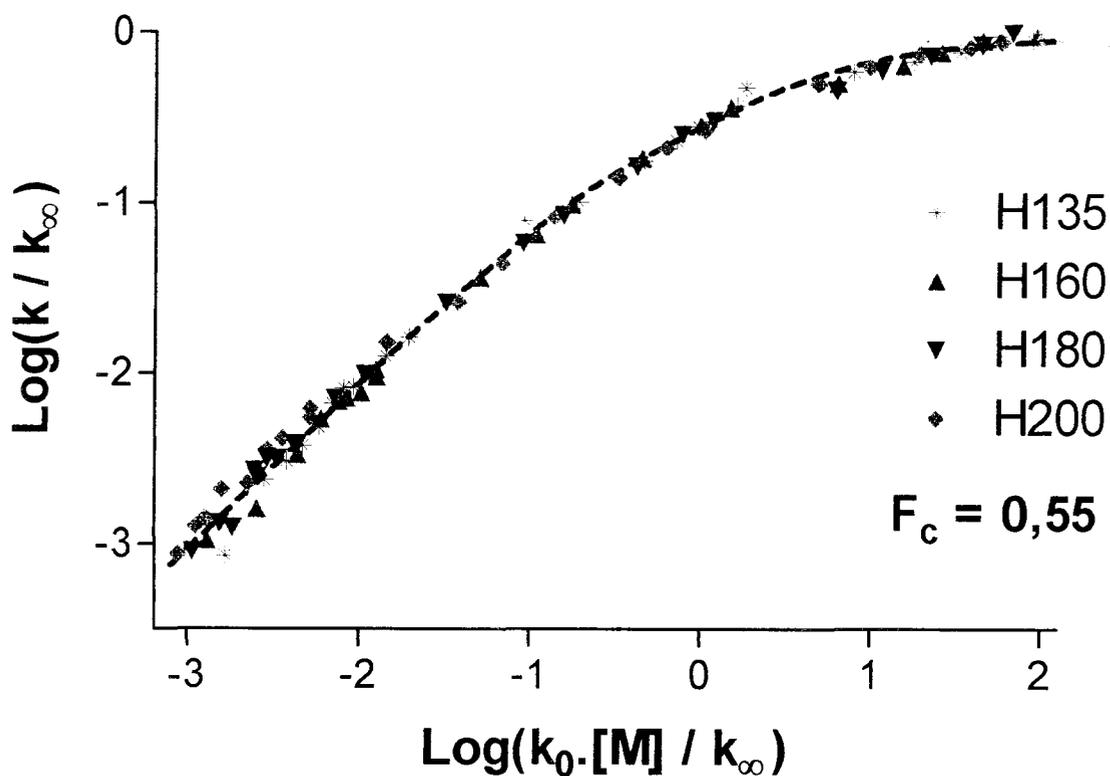


Figure III-16 : Représentation des courbes de falloff en coordonnées réduites

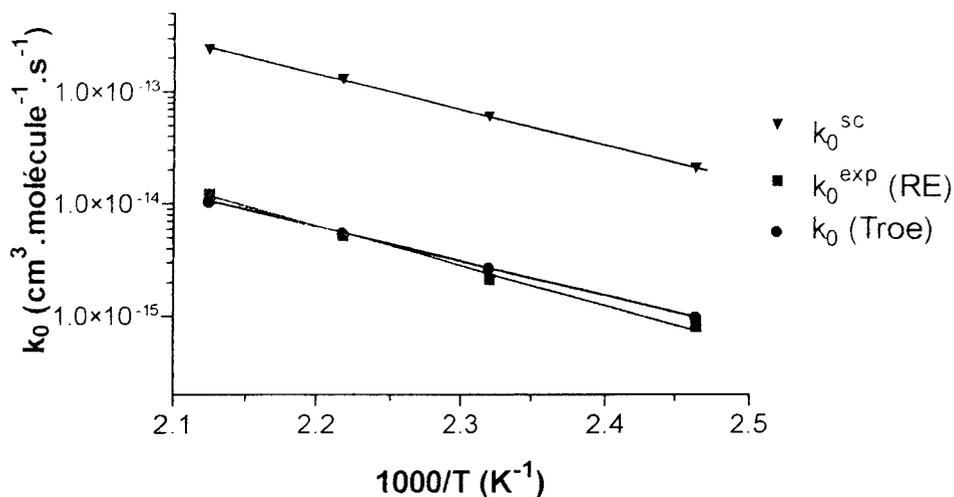


Figure III-17 : Représentation d'Arrhénius pour k_0^{sc} et k_0

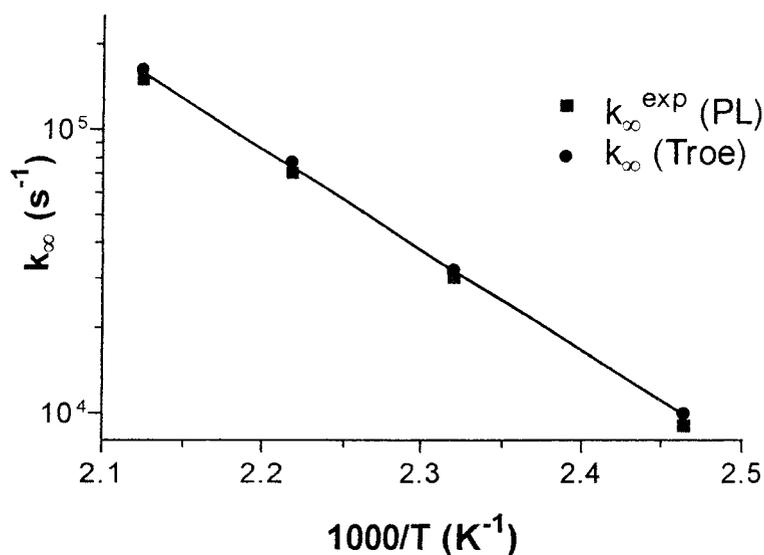


Figure III-18 : Représentation d'Arrhénius pour k_∞

III-4-2-c Analyse RRKM

La procédure RRKM menée avec le programme FALLOFF (*Forst, 1993*) est décrite plus en détail au paragraphe II-2 de l'annexe F ; toutefois nous ne présentons ici que brièvement les conclusions concernant l'analyse haute pression des résultats.

La constante de vitesse k_∞ est exprimée par l'équation III-5 avec l'approche RRKM ou à partir de la Théorie de l'Etat de Transition (équation III-6).

$$k_{\infty} = \frac{1}{h \cdot Q_{AB}} \cdot \frac{Q_{rot,J}^{\#}}{Q_{rot,J}} \int_{E_0}^{\infty} W(E - E_0) \cdot \exp(-E/kT) \cdot dE \quad (\text{III-5})$$

$$k_{\infty} = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{AB}^{\#}}{Q_{AB}} \cdot \exp(-E_0 / k \cdot T) \quad (\text{III-6})$$

La présente approche consiste donc en un calcul de la constante de vitesse limite haute pression en ajustant légèrement la valeur de E_0 et les fréquences de vibrations de l'état de transition déterminées par les calculs *ab initio* MP2/6-311G(d, p) ; les fréquences obtenues par cette méthode sont multipliées par 0,95. D'autre part, l'enthalpie et l'entropie d'activation peuvent être obtenues à partir de la TET tels que :

$$\Delta S^{0\#}(T) = \left[\text{Ln} \left(\frac{A_{\infty} \cdot h}{k \cdot T} \right) - 1 \right] \times R$$

$$\Delta H^{0\#}(T) = E_{\infty} - R \cdot T$$

Le meilleur accord entre le calcul RRKM et l'expérience est obtenu aux quatre températures pour $E_0 \approx 70,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et un état de transition plus "serré" ($\Delta S^{0\#}(298 \text{ K}) \approx 2,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) que ce que prévoient les calculs *ab initio* ($\Delta S^{0\#}(298 \text{ K}) \approx 9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Les résultats obtenus par l'analyse RRKM sont résumés ci-dessous, et les constantes de vitesse correspondantes sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau III-11.

$$E_0 = 70,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H^{0\#}(298 \text{ K}) = 70,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta S^{0\#}(298 \text{ K}) = 2,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$k_{\infty} = 2,4 \times 10^{13} \times \exp(-8780 \text{ K} / T) \text{ s}^{-1}$$

T (K)	$k_{\infty}(\text{RRKM})$	$k_{\infty}(\text{PL})$	$k_{\infty}(\text{Troe})$
406	1×10^4	$0,9 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$
431	3×10^4	3×10^4	$3,2 \times 10^4$
451	8×10^4	7×10^4	$7,7 \times 10^4$
471	19×10^4	15×10^4	$16,3 \times 10^4$

Tableau III-11 : Valeurs de k_{∞} (s⁻¹) obtenues par les deux méthodes théoriques et par l'expérience, aux températures de l'étude

L'analyse RRKM a aussi été extrapolée à l'azote (équivalent à l'air), en adoptant une efficacité collisionnelle double de l'hélium ; l'expression de k sous 760 Torr d'air devient :

$$k = 4 \times 10^{12} \times \exp(-8179 \text{ K} / T) \text{ s}^{-1}$$

III-4-2-d Discussion

Les calculs *ab initio* ont montré que comme pour le radical isopropoxyle (*Devolder et al.*, 1999) le chemin réactionnel prédominant est la formation de CH₂O + CH₃, c'est-à-dire la scission β-C — C.

Il est aussi intéressant de comparer les données thermodynamiques issues des calculs théoriques (QCISD(T)) avec celles de l'analyse RRKM qui est "ajustée" à l'expérience. Les enthalpies d'activation déterminées par ces deux méthodes sont en très bon accord ; mais pour l'entropie d'activation, la valeur RRKM est plus basse d'environ 6 J.mol⁻¹.K⁻¹. Ceci est probablement dû au fait que les variables A et E restent liées dans le faible domaine de température auquel l'ajustement est circonscrit.

Compte tenu de la remarque précédente, il paraît plus significatif de comparer les valeurs limites des constantes de vitesse calculées à deux températures par les formalismes de Troe et RRKM. Le tableau III-12 rassemble les données à 406 et 471 K obtenues par le calcul et par l'expérience : pour k_∞, le très bon accord entre ces deux approches théoriques (sur la figure III-19, les droites "Troe" et "RRKM" sont confondues) est appuyé par les résultats expérimentaux haute pression ; et pour k₀, les valeurs issues du formalisme de Troe concordent bien si l'on considère les incertitudes expérimentale (2 × σ_{n-1}) et théorique (≈ 30 %).

T (K)	Troe	RRKM	Expérience
406	k _∞ = 10 ⁴ k ₀ = 1,0 ± 0,3	k _∞ = 10 ⁴	k _∞ = 0,9 × 10 ⁴ k ₀ = 0,8 ± 0,1
471	k _∞ = 16,3 × 10 ⁴ k ₀ = 10,3 ± 3,1	k _∞ = 19,3 × 10 ⁴	k _∞ = 15 × 10 ⁴ k ₀ = 12,1 ± 1,2

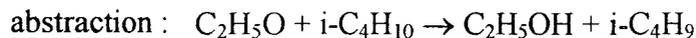
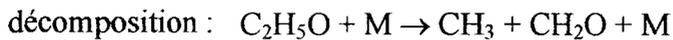
Tableau III-12 : Récapitulatif des valeurs de k_∞ (s⁻¹) et k₀ (10⁻¹⁵ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) obtenues par les deux méthodes théoriques et par l'expérience

Une autre grandeur accessible par les résultats basse pression est l'efficacité collisionnelle β_c. Avec l'hélium, sa valeur est généralement de l'ordre de 0,1 à 0,2 ; la faible valeur obtenue ici (≈ 0,045) correspond à une valeur de <ΔE> de l'ordre de - 24 cm⁻¹. Cette donnée est à rapprocher des valeurs obtenues pour d'autres radicaux similaires (annexe F,

paragraphe IV) : $\langle \Delta E \rangle$ (isopropoxyle) = - 22 cm⁻¹ (*Devolder et al., 1999*) et $\langle \Delta E \rangle$ (n-butyle) = - 28 cm⁻¹ (*Knyazev et Slagle, 1996*).

Les valeurs de k proposées par Batt et ses collaborateurs forment la base de la plupart des recommandations, notamment celles de Atkinson ; concernant le cas particulier de la décomposition unimoléculaire de l'éthoxyle, l'expression de *Batt et Milne, 1977* ($k = 10^{15} \times \exp(-10861 \text{ K} / T) \text{ s}^{-1}$, implicitement admise comme proche de k_{∞}) mène à des valeurs très différentes des nôtres, comme le montre la figure III-19. Il faut donc considérer en détail la méthodologie employée par ces auteurs pour conduire à leur expression : ils ont étudié la pyrolyse de l'éthylnitrite de 433 à 491 K dans plusieurs gaz diluants (CF₄, NO, i-C₄H₁₀) ; leur démarche comprend les étapes suivantes :

- en se plaçant à 433 K, ils mesurent le rapport des constantes de vitesse entre les deux réactions ci-dessous, la constante de vitesse de la réaction d'abstraction était supposée identique à celle de $\text{CH}_3\text{O} + \text{i-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{i-C}_4\text{H}_9$ (*Bercès et Trotman-Dickenson, 1961*) :



- le facteur préexponentiel de la décomposition (10^{15} s^{-1}) est déduit de la réaction inverse assimilée à une addition de CH₃ sur une double liaison
- ils mesurent $k(433 \text{ K}) = 1,26 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, d'où la valeur de E : 90,3 kJ.mol⁻¹.

Leur valeur absolue n'est en fait pas très éloignée de celle calculée à partir de notre expression d'Arrhénius de k_{∞} ($3,63 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), mais sur la base d'une valeur unique, une erreur d'estimation du facteur préexponentiel engendre inévitablement une erreur sur la valeur de l'énergie d'activation.

Plus récemment, *Fenter et al., 1993* obtiennent de manière indirecte $k \approx 7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ à 490 K et 760 Torr d'air, ce qui n'est pas trop éloigné de la valeur de $22 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ calculée (dans l'azote) à partir de l'analyse RRKM de ce travail.

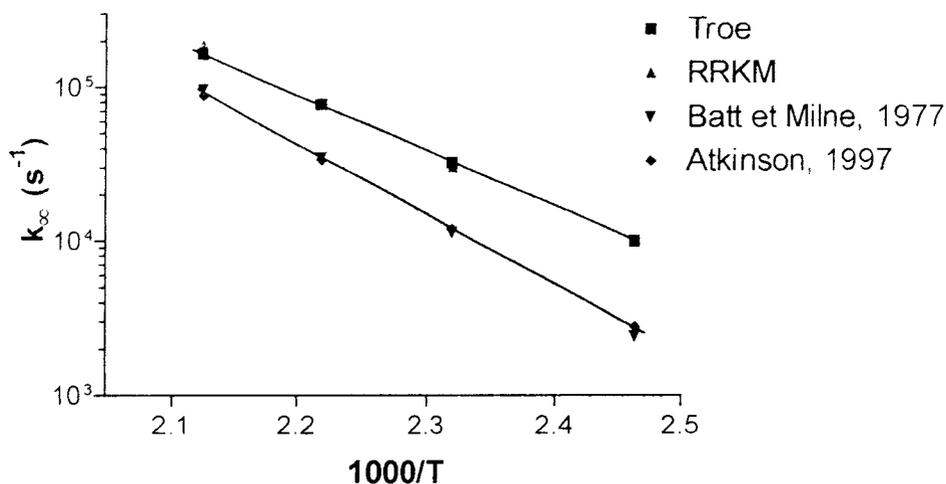
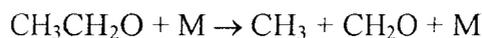


Figure III-19 : Représentation d'Arrhénius pour k_{∞} : comparaison de ce travail avec les estimations antérieures

III-5 CONCLUSION DU CHAPITRE

Nous avons mesuré la constante de décomposition thermique unimoléculaire k du radical éthoxyle :



La technique employée, le Réacteur à Ecoulement, est directe et absolue mais n'opère que dans la gamme du Torr. Simultanément, des mesures ont été effectuées à moyenne et haute pression par la technique de Photolyse Laser, et des calculs quantiques et statistiques (*ab initio*, RRKM et Troe) ont été menés et confrontés fructueusement aux résultats expérimentaux.

Sur le plan expérimental, il s'agit de la première mesure absolue dans une large gamme de températures et de pressions (notre étude précédente de la décomposition du radical isopropoxyle n'incluait pas les basses pressions). A notre connaissance, c'est également la première fois qu'une décomposition de radical est étudiée dans une gamme aussi large de pression. Dans ces conditions favorables pour le test des modèles théoriques, les calculs de constante de vitesse ont révélé un accord remarquable avec l'expérience.

Dans le cadre du formalisme de Troe, on peut représenter nos résultats au moyen des paramètres suivants :

$$k_0 = 3,3 \times 10^{-8} \times \exp(-7036 \text{ K} / T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (He)}$$

$$k_\infty = 1,1 \times 10^{13} \times \exp(-8456 \text{ K} / T) \text{ s}^{-1}$$

$$F_c = 0,76 - T / 2060$$

Il faut ajouter que nos résultats sont en nette contradiction avec les estimations ou recommandations disponibles jusqu'à présent dans la littérature. Le même désaccord entre expérience et données de la littérature a été observé dans notre étude précédente de la décomposition du radical isopropoxyle (*Devolder et al., 1999*) et dans celle du tertibutoxyle (*Blitz et al., 1999*).

Les températures employées dans cette étude sont éloignées des conditions atmosphériques usuelles mais l'analyse théorique nous permet maintenant une extrapolation fiable de la constante de vitesse de décomposition. Notre valeur de k calculée à 298 K et 760 Torr d'air est d'environ 5 s^{-1} alors que la recommandation d'*Atkinson, 1997* prévoit une décomposition 15 fois plus lente ($k = 0,3 \text{ s}^{-1}$).

Ces différences entre les estimations antérieures et les présents résultats n'ont pas d'impact atmosphérique direct car la réaction avec l'oxygène de l'air reste majoritaire pour le radical éthoxyle. Toutefois, si de tels écarts sont aussi relevés pour d'autres alcoxyles plus lourds, il faudra revoir certains modèles de simulation atmosphérique. En effet, *Atkinson, 1997* souligne que dans la haute troposphère (basse température), la réaction avec l'oxygène pourrait être majoritaire pour certains alcoxyles en C4 ou plus ; dans la basse troposphère, les réactions de décomposition et d'isomérisation de certains alcoxyles (tels que les β -hydroxyalcoxyles) sont dominantes (les constantes de vitesses de décomposition et d'isomérisation peuvent augmenter d'un facteur cent si la température augmente de 220 K à 298 K).

Bibliographie

Atkinson R., "Atmospheric Reactions of Alkoxy and β -Hydroxyalkoxy Radicals", *Int. J. Chem. Kin.*, 29, 99 (1997)

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A. Jr, Rossi M.J. et Troe J., "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521 - 1011 (1997)

Baldwin A.C., Barker J.R., Golden D.M. et Hendry D.G., "Photochemical Smog Rate Parameter Estimates and Computer Simulations", *J. Phys. Chem.*, 81, 2483 (1977)

Batt L. et Milne R.T., "The Gas-Phase Pyrolysis of Alkyl Nitrites. IV. Ethyl Nitrite", *Int. J. Chem. Kin.*, 9, 549 (1977)

Batt L., "Reaction of alkoxy and alkyl peroxy radicals", *Int. Rev. Phys. Chem.*, 6, 53 (1987)

Bercès T. et Trotman-Dickenson A.F., "The reactions of methoxyl radicals with cyclopropane and isobutane", *J. Chem. Soc.*, 348 (1961)

Blitz M., Pilling M., Robertson S.H. et Seakins P.W., "Direct studies on the decomposition of the *tert*-butoxy radical and its reaction with NO", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 73 (1999)

Bogan D. et Nesbitt F.L., "Ethoxy Radical Yield in the System C_2D_5OD plus $F(^2P)$ plus F_2 at $P = 1$ Torr and $T = 223-443$ K", *J. Phys. Chem.*, 98, 1151 (1994)

Caralp F., Devolder P., Fittschen C., Gomez N., Hippler H., Méreau R., Rayez M.T., Striebel F. et Viskolcz B., "The thermal unimolecular decomposition rate constants of ethoxy radicals", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2935 (1999)

Choo K.Y. et Benson S.W., "Arrhenius Parameters for the Alkoxy Radical Decomposition Reactions", *Int. J. Chem. Kin.*, 13, 833 (1981)

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71^{ème} édition, Lide D.R. (1990-1991), 6-55

Devolder P., Fittschen C., Frenzel A., Hippler H., Poskrebyshev G., Striebel F. et Viskolcz B., "Complete falloff curves for the unimolecular decomposition of *i*-propoxy radicals between 330 and 408 K", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 675 (1999)

Fenter F.F., Catoire V., Lesclaux R. et Lightfoot P.D., "The Ethylperoxy Radical : Its Ultraviolet Spectrum, Self-Reaction, and Reaction with HO_2 , Each Studied as a function of Temperature", *J. Phys. Chem.*, 97, 3530 (1993)

Forst W., Programm FALLOFF, QCMP, 119, *Quantum Chem. Program. Exch.*, 13, 21 (1993)

Hoyermann K., Olzmann M., Seeba J. et Viskolcz B., *J. Phys. Chem.*, sous presse (1999)

Inoue G., Okuda M. et Akimoto H., "Laser-induced fluorescence of the C_2H_3O radical", J. Chem. Phys., 74, 425 (1981) (a)

Inoue G., Okuda M. et Akimoto H., "Laser-induced fluorescence of the C_2H_5O radical", J. Chem. Phys., 75, 2060 (1981) (b)

Khatoon T., Edelbüttel-Einhaus J., Hoyer mann K. et Wagner H.Gg., "Rates and Mechanisms of the Reactions of Ethanol and Propanol with Fluorine and Chlorine Atoms", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 93, 626 (1989)

Knyazev V.D. et Slagle I.R., "Unimolecular Decomposition of n- C_4H_9 and iso- C_4H_9 Radicals", J. Phys. Chem., 100, 5318 (1996)

Meier U., Grotheer H.H., Rieker t et Just Th., "Temperature dependence and branching ratio of the $C_2H_5OH + OH$ reaction", Chem. Phys. Lett., 115, 221 (1985)

Miller R.G. et Lee E.K.C., "Single vibronic level photochemistry of formaldehyde in the \tilde{A}^1A_2 state : Radiative and nonradiative processes in H_2CO , HD_2CO and D_2CO ", J. Chem. Phys., 68, 4448 (1978)

Ohbayashi K., Akimoto H. et Tanaka I., "Emission spectra of CH_3O , C_2H_5O , and i- C_3H_7O Radicals", J. Phys. Chem., 81, 798 (1977)

CHAPITRE IV

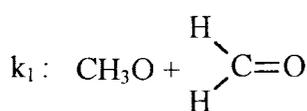
**ETUDE EXPERIMENTALE DE REACTIONS
BIMOLECULAIRES DE CH₃O**

INTRODUCTION

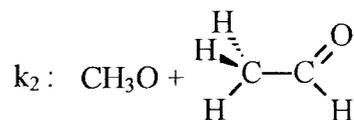
Après avoir exposé l'étude d'une réaction de recombinaison et d'une réaction de décomposition, ce quatrième chapitre décrit nos résultats expérimentaux concernant quelques réactions bimoléculaires du radical méthoxyle.

Comme indiqué dans l'introduction générale, la motivation originelle de ces mesures est reliée aux réactions d'isomérisation des radicaux alcoyles. En effet, des calculs *ab initio* récents (*Viskolcz et al., 1996 et Lendvay et Viskolcz, 1998*) ont montré que l'estimation des barrières d'isomérisation des alcoyles peut être reliée à l'énergie d'activation des réactions d'abstraction bimoléculaires du type $\text{CH}_3\text{O} + \text{XH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{X}$ ($\text{XH} = \text{alcane, alcène, aldéhyde, etc...}$); l'étude bibliographique a montré que ces réactions étaient très mal caractérisées sur le plan cinétique.

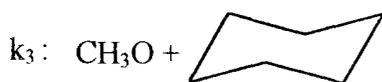
Deux familles de réactifs ont été considérées : deux aldéhydes donneurs d'hydrogène (formaldéhyde CH_2O et acétaldéhyde CH_3CHO) et trois cyclohydrocarbures (cyclohexane C_6H_{12} , cyclohexène C_6H_{10} et cyclohexadiène 1,4- C_6H_8) :



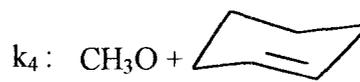
Formaldéhyde



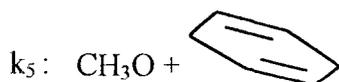
Acétaldéhyde



Cyclohexane



Cyclohexène



1,4-cyclohexadiène

Nous avons mesuré les constantes de vitesse k_1 à k_5 en réacteur à écoulement (RE) aux pressions de l'ordre du Torr et à température variable. En parallèle, les réactions avec les aldéhydes (k_1 et k_2) ont également été étudiées à plus haute pression avec le réacteur à photolyse du Laboratoire (C. Fittschen). En collaboration avec le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (J. Brion, E. Hénon, F. Bohr), des calculs quantiques ont permis d'estimer l'énergie

d'activation et la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$ choisie comme modèle d'abstraction ; le même groupe de quanticiens rémois a calculé les énergies d'activation des voies réactionnelles (abstraction ou addition) de la réaction modèle $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (propène).

Le chapitre IV s'organise de la manière suivante : après une brève étude bibliographique, nous présentons l'étude expérimentale des réactions avec les deux donneurs d'hydrogène (k_1 et k_2) ainsi que l'étude théorique de la réaction d'abstraction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$. Ensuite nous exposons les résultats expérimentaux des réactions avec le cyclohexane (k_3), le cyclohexène (k_4) et le 1,4-cyclohexadiène (k_5) ainsi que l'analyse théorique des voies réactionnelles de la réaction avec le propène.

IV-1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES REACTIONS $\text{CH}_3\text{O} + \text{XH}$

Les réactions de CH_3O avec les aldéhydes ou les cyclohydrocarbures n'ont, à notre connaissance, été que peu étudiées, souvent de manière indirecte et les références sont anciennes.

Hoare et Wellington, 1960 ont obtenu le rapport des constantes de vitesse k_1 et de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OCH}_3$: de 393 à 473 K, le rapport est égal à $2,84 \times \exp(2012/T)$; à partir de ces résultats, *Gray et al., 1967* obtiennent l'expression suivante : $k_1 = 1,7 \times 10^{-13} \times \exp(-1500/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Toth et Johnson, 1968 ont mesuré le rapport $k_1 / k(\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OOCH}_3)$: à 298 K ce rapport vaut 151 ; la constante de vitesse de la réaction de référence a été estimée ultérieurement par *Barker et al., 1977* ($5,2 \times 10^{-13} \times \exp(-3519 / T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) mais dans la gamme 391 à 432 K.

A température ambiante, *Kelly et Heicklen, 1978* ont déterminé k_2 relativement à la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produits}$: ces auteurs obtiennent une constante de vitesse 14 fois plus

rapide pour l'acétaldéhyde ; la valeur recommandée pour la réaction avec l'oxygène (*Atkinson et al., 1997* : $1,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) conduit à $k_2 = 2,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Par simulation d'un mécanisme complexe lors de l'étude de la photo-oxydation de l'acétaldéhyde, *Moortgat et al., 1989* ont estimé k_2 à $1,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante.

Les constantes de vitesse k_3 et k_5 n'ont pas été déterminées pour le radical méthoxyle ; seules quelques études concernant le radical t-butoxyle en phase liquide ont été entreprises (*Shelton et Henderson, 1961* ; *Hefter et al., 1972*) ; en phase gazeuse, *Lissi et al., 1975* rapportent que k_4 est 19 fois plus rapide que la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{éthène}$ à 400 K : soit $1,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nous constatons que les quelques valeurs disponibles de k_1 et k_2 sont dispersées et que les autres constantes de vitesse n'ont fait l'objet d'aucune mesure absolue.

IV-2 CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE CH₃O AVEC LES ALDÉHYDES

Deux réactions ont été étudiées : $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{P1}$

$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_2} \text{P2}$

IV-2-1 CONDITIONS GÉNÉRALES DE L'ÉTUDE

Le protocole expérimental est identique à celui du chapitre II : CH₃O est formé par la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$ avec un excès de méthanol et sa consommation est suivie par FIL après excitation à 293 nm. Il est à noter que pour les expériences avec l'acétaldéhyde, la détection de CH₃O a été gênée par la présence d'une fluorescence parasite, probablement celle de l'acétaldéhyde (de 360 à 480 nm, *Ohta et Baba, 1986*). Le rapport (signal de CH₃O / signal de CH₃CHO) a été amélioré en filtrant partiellement la fluorescence de CH₃CHO avec le filtre UG11 (transmission de 250 à 400 nm avec un maximum de 0,76 à 340 nm).

La réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$ a été étudiée uniquement avec le dispositif de décharge mobile (figure I-6) avec un revêtement de Téflon pour l'injecteur et le réacteur. La méthode de génération d'un débit stable (après environ 1h30 de fonctionnement) de formaldéhyde est décrite en annexe C.

Pour la réaction avec CH_3CHO , plusieurs types de dispositifs expérimentaux ont été testés : décharge mobile (figure I-6) ou fixe (figure I-5) et revêtement de Téflon ou de cire halogénée pour le réacteur ; la valeur de k_2 a aussi été déterminée pour la réaction de CD_3O avec le dispositif de décharge mobile et un réacteur en Téflon.

Les conditions expérimentales de ces deux études sont rassemblées dans le tableau IV-1.

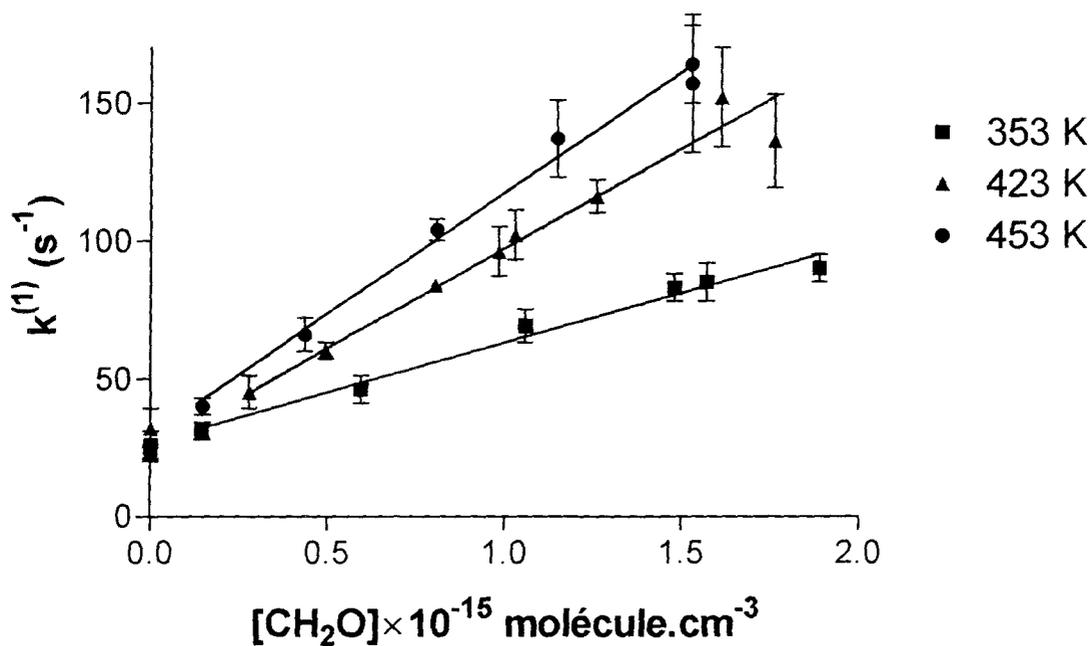
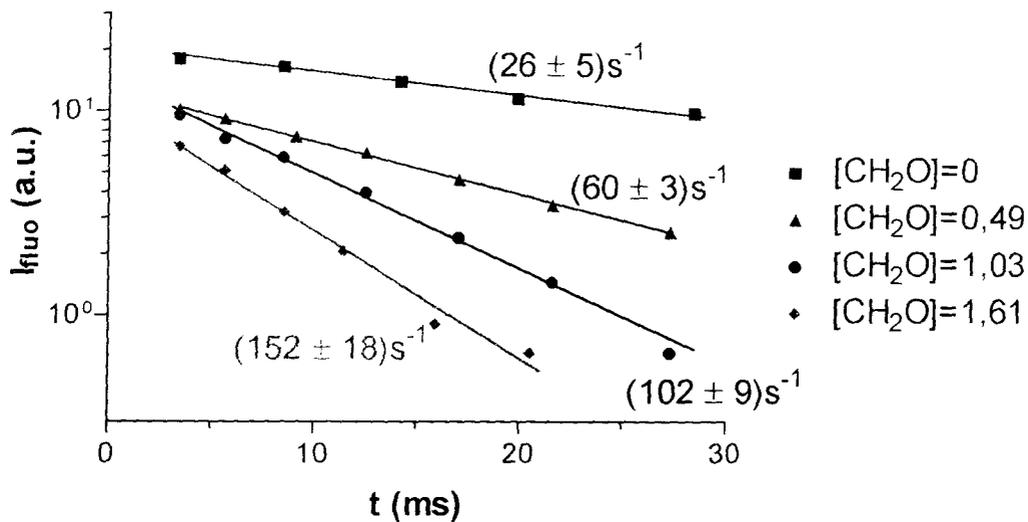
	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$
T (K)	353 à 453	298 à 493
P (Torr)	$\approx 1,7$	$\approx 1,9$
v_c ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	≈ 1700	2000 à 6400
[réactif]$\times 10^{-15}$	< 2	$< 2,5$

Tableau IV-1 : Conditions expérimentales des réactions avec les aldéhydes, [réactif] sont exprimées en molécule. cm^{-3}

IV-2-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV-2-2-a Résultats de l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{P1}$

Quelques exemples de cinétiques du premier ordre $I_{\text{fluor}} = f(t)$ et de courbes $k^{(1)} = f([\text{CH}_2\text{O}])$ sont représentés figures IV-1 et IV-2 ; cette dernière figure montre les résultats obtenus à deux autres températures. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau IV-2.



T (K)	P (Torr)	v _c (cm.s ⁻¹)	k _w ± Δk _w (s ⁻¹)	k _w ⁰ (s ⁻¹)	(k ₁ ± Δk ₁) × 10 ¹⁴ (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
353	1,59	1547	27 ± 6	26	3,6 ± 0,5
373	1,66	1565	17 ± 13	22	5,0 ± 1,2
403	1,66	1688	23 ± 3	21	5,7 ± 0,5
423	1,69	1759	27 ± 13	26	6,9 ± 1,1
423	1,59	3794	51 ± 15	39	8,2 ± 2,5
443	1,69	1819	28 ± 7	22	7,6 ± 0,8
453	1,70	1943	30 ± 8	32	8,8 ± 0,8

Tableau IV-2 : Résultats expérimentaux concernant la réaction CH₃O + CH₂O

La réaction CH₃O + CH₂O est relativement lente, ce qui implique l'emploi de faibles vitesses d'écoulement et conduit à des valeurs de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre k⁽¹⁾ inférieures à 200 s⁻¹ ; toutefois, la valeur de k_w⁰ est aussi très petite (≈ 25 s⁻¹) et la valeur de k_w reste voisine de k_w⁰, ce qui assure la fiabilité des résultats.

C. Fittschen a étudié cette réaction au voisinage de 100 Torr d'hélium et dans la gamme 295 - 398 K (*Fittschen et al., 1998*) avec l'expérience de photolyse laser (PL) ; il faut souligner que lors de ces expériences, le formaldéhyde monomère avait tendance à re-polymériser lentement dans le réacteur. Toutefois, dans nos conditions de basse pression, ce phénomène n'apparaît pas : les mesures de k_w⁰ avant et après quelques heures de passage de CH₂O dans le réacteur ont montré son invariance.

Les résultats obtenus par ces deux techniques sont bien représentés par une droite d'Arrhénius commune (figure IV-3), dont l'expression est la suivante :

$$k_1 = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-12} \cdot \exp[-(1154 \pm 120)K/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

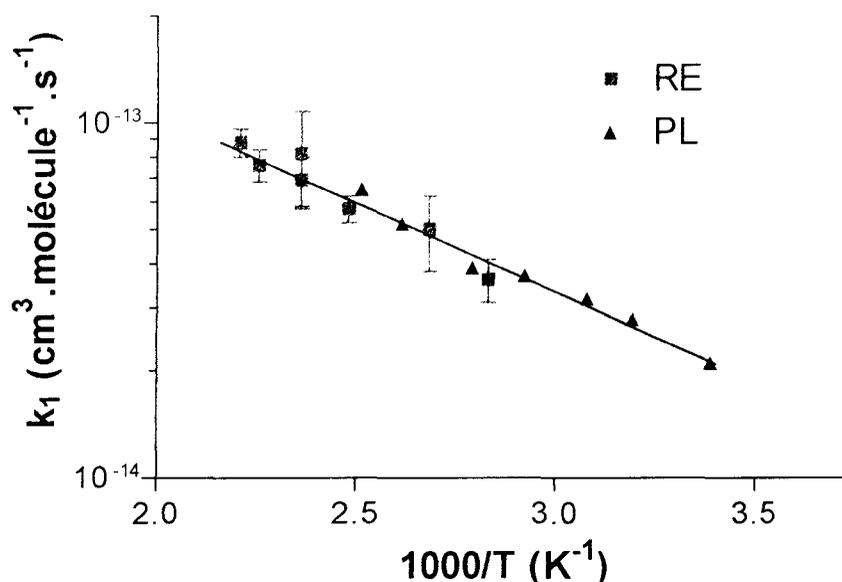


Figure IV-3 : Représentation d'Arrhénius pour la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$

IV-2-2-b Résultats de l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_2} \text{P}_2$

Quelques courbes typiques $I_{\text{fluo}} = f(t)$ et des courbes $k^{(1)} = f([\text{CH}_3\text{CHO}])$ à plusieurs températures sont représentées figure IV-4 et figure IV-5. L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le tableau IV-3 : sauf indication contraire, le dispositif employé est la décharge mobile et le réacteur en Téflon.

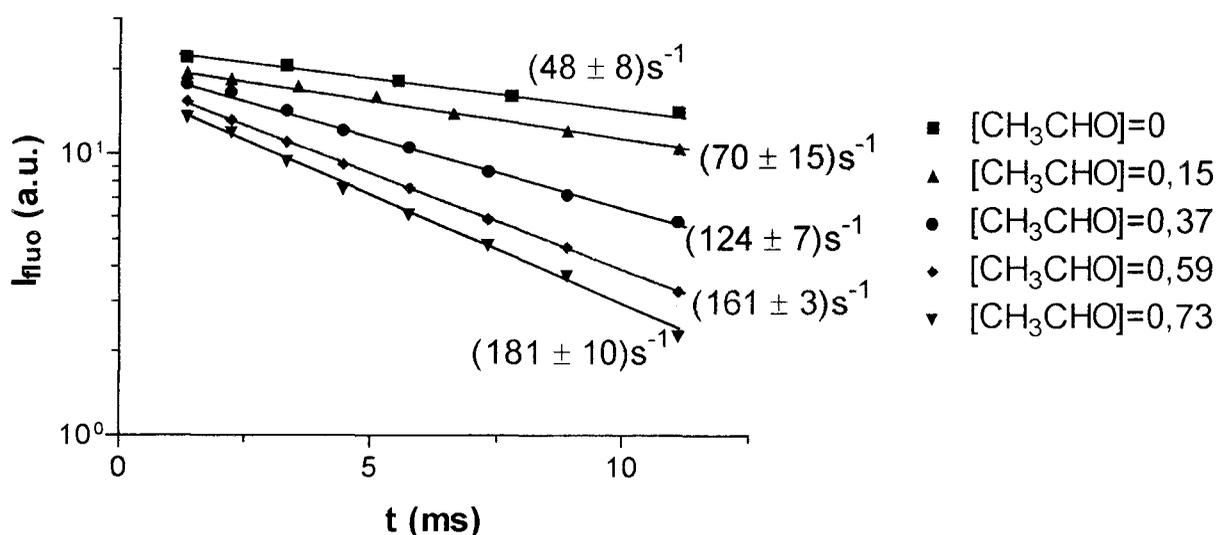


Figure IV-4 : Evolution temporelle de $\text{Log} I_{\text{fluo}}$ pour CH_3CHO :

$$v_c = 4508 \text{ cm.s}^{-1}, T = 473 \text{ K}, P_c = 1,86 \text{ Torr}$$

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] \text{ est exprimée en } 10^{15} \text{ molécule.cm}^{-3}$$

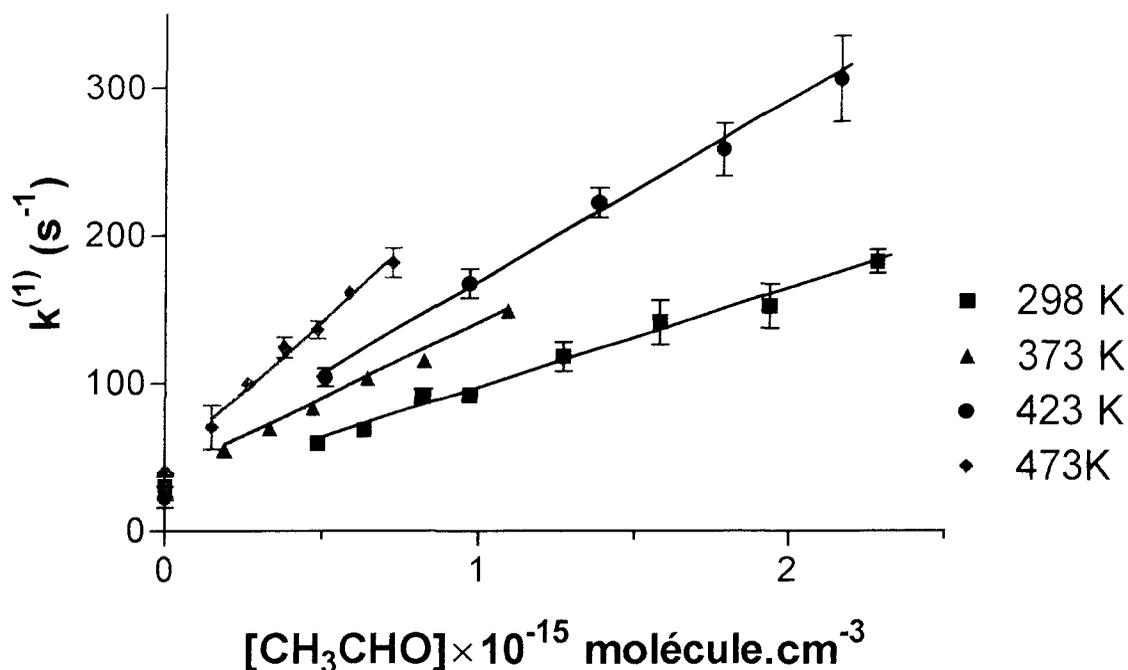


Figure IV-5 : Variation de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration de $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ à plusieurs températures

Le tableau IV-3 montre que le type de réacteur, de revêtement ou la vitesse d'écoulement n'influencent pas k_2 et que les valeurs de k_w^0 et k_w sont proches. Ces résultats sont donc moyennés à chaque température, et les constantes de vitesse obtenues sont regroupées dans le tableau IV-4 avec celles de la réaction $\text{CD}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$.

La réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$ a aussi été étudiée en photolyse laser au voisinage de 200 Torr d'hélium et à de plus basses températures : 286 à 384 K (*Fittschen et al., 1998*) ; l'ensemble des résultats du Laboratoire (figure IV-6) conduit à l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_2 = (5,7 \pm 1,3) \times 10^{-13} \cdot \exp[-(625 \pm 85)\text{K}/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

T (K)	P (Torr)	v _c (cm.s ⁻¹)	k _w ± Δk _w (s ⁻¹)	k _w ⁰ (s ⁻¹)	(k ₂ ± Δk ₂) × 10 ¹⁴ (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
298	1,11 ^C	4277	10 ± 8	22	4,9 ± 0,5
	1,72 * ^C	2730	70 ± 18	50	5,9 ± 1,1
	1,72 * ^C	2757	58 ± 43	110	7,1 ± 2,0
	1,83	2893	51 ± 9	46	5,0 ± 0,5
	2,04 * ^C	1873	13 ± 28	40	4,9 ± 1,2
	2,04 ^C	1875	28 ± 6	30	6,4 ± 0,7
323	1,71 * ^C	2400	53 ± 40	66	8,5 ± 2,3
	1,71 * ^C	2400	39 ± 7	95	10,0 ± 0,5
343	1,84	3300	53 ± 4	63	7,5 ± 0,3
373	1,72 * ^C	2757	28 ± 23	14	12,8 ± 1,6
	1,84	3600	35 ± 5	30	10,1 ± 0,7
	1,85	3576	53 ± 8	41	9,0 ± 1,1
403	1,84	3515	37 ± 4	39	10,4 ± 0,6
	1,85	3849	41 ± 12	51	12,1 ± 1,5
423	1,09	6411	45 ± 6	26	12,1 ± 0,8
	1,85	4057	45 ± 18	41	13,8 ± 2,9
	1,89	3588	37 ± 11	36	11,7 ± 1,7
453	1,86	4328	52 ± 7	36	16,0 ± 0,9
	1,87	4299	96 ± 18	57	13,2 ± 1,7
473	1,86	4508	47 ± 10	48	18,8 ± 2,2
	1,86	4508	44 ± 14	37	17,4 ± 2,7
	1,90	3990	43 ± 8	49	15,9 ± 1,9

Tableau IV-3 : Résultats expérimentaux concernant la réaction CH₃O + CH₃CHO

* : décharge fixe, ^C : réacteur ciré ; à 298 K et 1,11 Torr : CH₃O est formé par CH₃ + NO₂

T (K)	$(k_1 \pm \Delta k_1) \times 10^{14}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
	CH_3O	CD_3O
298	$5,7 \pm 1,9$	
323	$9,2 \pm 2,1$	
343	$7,5 \pm 0,3$	
373	$10,6 \pm 3,9$	
393		$12,0 \pm 1,0$
403	$11,2 \pm 2,4$	
423	$12,5 \pm 2,2$	$12,3 \pm 0,8$
453	$14,6 \pm 3,9$	$14,3 \pm 1,1$
473	$17,4 \pm 2,9$	
493		$19,6 \pm 2,8$

Tableau IV-4 : Résultats expérimentaux concernant les réactions $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$ et $\text{CD}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$

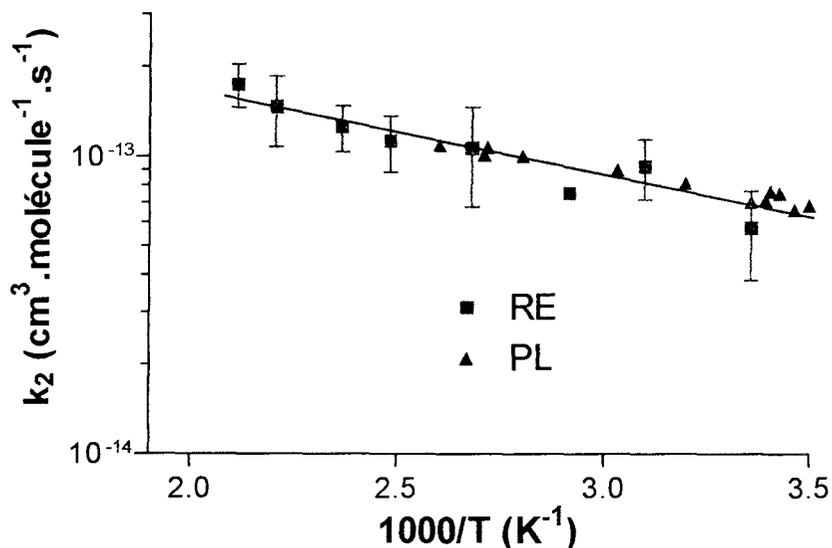


Figure IV-6 : Représentation d'Arrhénius pour la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$

Le remplacement de CH_3O par CD_3O ne semble pas affecter la constante de vitesse de la réaction avec l'acétaldéhyde. Comme la gamme de température de l'étude de la réaction $\text{CD}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$ est plus réduite et le nombre de mesures peu élevé, les paramètres d'Arrhénius sont plus incertains, l'expression de la constante de vitesse est :

$$k_2(\text{CD}_3\text{O}) = (1,3_{-1}^{+3}) \times 10^{-12} \cdot \exp[-(951 \pm 541)\text{K}/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

IV-2-3 DISCUSSION

Une première constatation peut être faite : les constantes de vitesse k_1 et k_2 mesurées à basse ou haute pression sont les mêmes, elles sont donc indépendantes de la pression. Autre constatation, chacune des réactions possède un coefficient de température positif (tableau IV-5). Ces deux remarques suggèrent fortement que l'on est en présence d'une réaction classique d'abstraction.

La réaction bimoléculaire d'abstraction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$ a été étudiée par plusieurs techniques de chimie quantique par E. Henon, F. Bohr et J. Brion du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (Henon, 1997). Ces auteurs ont obtenu la barrière d'activation de la réaction et ont appliqué la Théorie de l'Etat de Transition pour le calcul de k_1 ; ces calculs ont été menés avec plusieurs niveaux de sophistication tels que : CASPT2, MRCI et DFT/B3LYP ; ceux obtenus par la méthode MRCI reproduisent mieux les résultats expérimentaux. Leurs résultats préliminaires ont déjà fait l'objet d'une communication (Bohr et al., 1999) ; le tableau récapitulatif IV-5 rassemble les valeurs théoriques de A, E et k_1 à 298 K (pour CH₃CHO, la voie réactionnelle est celle qui forme H₃C— $\overset{\circ}{\text{C}}=\text{O}$). Si l'on garde à l'esprit la difficulté du calcul théorique pour de faibles énergies, on constate que l'énergie d'activation calculée n'est que légèrement sous-estimée ; le facteur 4 existant à 298 K entre la mesure et le calcul de k_1 , est essentiellement dû à cette sous-estimation de E. La prise en compte de l'effet tunnel n'améliorerait pas la valeur théorique de k_1 puisqu'il diminuera encore l'énergie d'activation.

Il nous semble inopportun de comparer nos valeurs expérimentales de k_1 et k_2 à 298 K avec les mesures indirectes antérieures car ces dernières sont trop peu nombreuses.

Le tableau IV-5 présente également les réactivités de CH₂O et CH₃CHO avec les radicaux OH (Atkinson et al., 1997) et t-C₄H₉O (Al Akeel et al., 1981). Concernant le radical t-C₄H₉O, Batt, 1987 affirme que les facteurs préexponentiels de Al Akeel et al., 1981 (supposés identiques pour les deux aldéhydes, et estimés avec leur mesure de A de la décomposition unimoléculaire du t-C₄H₉O : $3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$) sont au moins un ou deux ordres de

grandeur trop grand ; la mesure récente de la décomposition du t-C₄H₉O (*Blitz et al., 1999*) est effectivement 20 fois plus basse ($1,4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) que celle de *Al Akeel et al., 1981*.

RO	Réactif	A	E (kJ.mol ⁻¹)	k _{298K}	Référence
CH ₃ O	CH ₂ O	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	$9,6 \pm 1,0$	$2,2 \times 10^{-14}$	Exp., ce travail
	CH ₂ O	$0,7 \times 10^{-12}$	5,0	$9,3 \times 10^{-14}$	Bohr et al., 1999
	CH ₃ CHO	$(5,7 \pm 1,3) \times 10^{-13}$	$5,2 \pm 0,7$	$7,0 \times 10^{-14}$	Exp., ce travail
OH	CH ₂ O	$8,6 \times 10^{-12}$	- 0,16	$9,2 \times 10^{-12}$	Atkinson et al., 1997
	CH ₃ CHO	$5,6 \times 10^{-12}$	- 2,6	$1,6 \times 10^{-11}$	
t-C ₄ H ₉ O	CH ₂ O	$1,3 \times 10^{-11}$	19,3	$5,4 \times 10^{-15}$	Al Akeel et al., 1981
	CH ₃ CHO	$1,3 \times 10^{-11}$	15,2	$2,8 \times 10^{-14}$	

Tableau IV-5 : Paramètres d'Arrhénius et constante de vitesse à 298 K pour les réactions RO + aldéhydes (A et k_{298K} sont exprimés en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹)

Il est bien établi que les réactions des radicaux OH et t-C₄H₉O avec ces deux aldéhydes sont des réactions d'abstractions (pour OH : *Temps et Wagner, 1984* ; pour t-C₄H₉O : *Al Akeel et al., 1981*) ; l'examen des paramètres d'Arrhénius du tableau IV-5 montre des analogies avec le radical CH₃O :

- les énergies d'activation de l'acétaldéhyde sont toujours inférieures de quelques kJ à celles du formaldéhyde, ce qui est en accord avec la plus faible énergie de la liaison C—H du carbonyle dans l'acétaldéhyde : selon *McMillen et Golden, 1982*, la différence des énergies de liaison est de 4,2 kJ.mol⁻¹.
- le facteur préexponentiel est plus faible pour les réactions avec l'acétaldéhyde, ce qui peut s'expliquer par un facteur statistique plus petit pour l'acétaldéhyde ; l'abstraction de l'hydrogène du carbonyle étant plus aisée que celle des hydrogènes du méthyle (les énergies de liaison sont respectivement 361 et 410 kJ.mol⁻¹, *Taylor et al., 1996*), CH₂O dispose de deux hydrogènes labiles contre un pour CH₃CHO.

L'énergie d'activation de l'abstraction par t-C₄H₉O est plus élevée que celle de CH₃O et pourrait s'expliquer par un encombrement stérique plus important pour le premier radical, ce qui entraîne une approche vers l'atome d'hydrogène plus difficile.

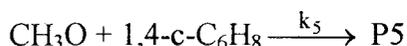
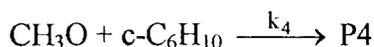
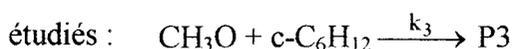
En conclusion, tous les éléments suivants tendent à prouver que ces deux réactions de CH₃O sont bien des abstractions :

- les calculs de chimie quantique sur la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$ reproduisent correctement l'expérience et montrent une énergie d'activation faible (mais positive) pour une réaction d'abstraction
- aucune dépendance en pression n'a été décelée

Par ailleurs, nous avons constaté qu'à température ambiante, CH₃O est environ 300 fois moins réactif que OH et seulement 3 fois plus que t-C₄H₉O.

IV-3 CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE CH₃O AVEC LES CYCLOHYDROCARBURES

Trois cyclohydrocarbures en C₆, dont deux possèdent au moins une double liaison, ont été

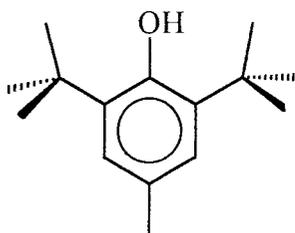


IV-3-1 CONDITIONS GÉNÉRALES DE L'ÉTUDE

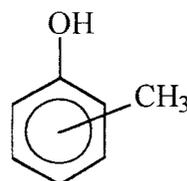
Dans les mêmes conditions de détection que pour le formaldéhyde, la consommation du radical minoritaire CH₃O, formé par la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$ avec un excès de méthanol, est suivie par FIL.

Les trois réactifs se présentent sous forme liquide à température ambiante ; et après avoir été dégazés, nous prélevons leur vapeur saturante en stabilisant la température du liquide à environ 303 K. Pour contrôler la stabilité des débits, nous les mesurons systématiquement avant et après la mesure cinétique et à plusieurs reprises ; typiquement, le débit est stable à ± 1 % près.

Il est à noter que $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ et $1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$ peuvent subir, en phase liquide, des réactions de polymérisation et d'isomérisation ($1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8 \rightarrow 1,3\text{-c-C}_6\text{H}_8$) ; pour les éviter, un stabilisant (2,6-ditertbutyl-p-crésol appelé ionol) est introduit par le fournisseur dans les proportions respectives de 0,01 et 0,2 %. Afin de vérifier que la cinétique mesurée concerne bien le $1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$ et non l'ionol, quelques expériences de contrôle ont été menées avec le réactif distillé : aucune différence sur la mesure de k_5 n'a été constatée. D'autre part, si nous admettons que la réactivité de CH_3O est 100 fois plus faible que celle de OH (comme avec les aldéhydes), et que nous assimilons la constante de vitesse de l'ionol à celle du crésol (*Perry et al.*, 1977 : $k(\text{OH} + \text{crésol}) \approx 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), alors la constante de pseudo-premier ordre mesurée avec l'ionol serait inférieure à $2,5 \text{ s}^{-1}$ pour $1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$ et à 1 s^{-1} pour $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ ($[1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8] < 2,5 \times 10^{15} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $[c\text{-C}_6\text{H}_{10}] < 1,4 \times 10^{16} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$), ce qui est négligeable dans nos conditions expérimentales. Le calcul des pressions de vapeur saturantes des trois réactifs ($\approx 100 \text{ Torr}$) ainsi que celui de l'ionol ($\approx 0,03 \text{ Torr}$) à 303 K montre en outre que la fraction molaire de ce dernier sera négligeable en phase gazeuse.



Ionol



Crésol

Le dispositif expérimental utilisé pour les trois réactions est le réacteur à décharge mobile (figure II-5) avec un injecteur recouvert de Téflon ; les expériences relatives à $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ont été menées uniquement sur un réacteur Téflon alors que pour $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ et $1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$, un réacteur ciré a aussi été employé. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le tableau IV-7. Il faut signaler que certaines feuilles de Téflon ont présenté des phénomènes d'adsorption du cyclohexène : nous n'avons donc pas retenu les expériences correspondantes.

	$\text{CH}_3\text{O} + c\text{-C}_6\text{H}_{12}$	$\text{CH}_3\text{O} + c\text{-C}_6\text{H}_{10}$	$\text{CH}_3\text{O} + 1,4\text{-c-C}_6\text{H}_{18}$
T (K)	403 à 513	300 à 503	300 à 513
P (Torr)	≈ 4	1 à 7	1 à 3
v_c ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	≈ 1300	1000 à 6700	2500 à 3000
$[\text{réactif}]_{\text{max}} \times 10^{-15}$	< 15	< 14	$< 2,5$

Tableau IV-7 : Conditions expérimentales des réactions avec les cyclohydrocarbures,

$[\text{réactif}]$ sont exprimées en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$

IV-3-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des exemples typiques de courbes $I_{\text{fluor}} = f(t)$ et $k^{(1)} = f([\text{réactif}])$ sont représentés figures IV-7 et IV-8 pour les trois cyclohydrocarbures. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux IV-8 à IV-10 pour c-C₆H₁₂, c-C₆H₁₀ et 1,4-c-C₆H₈ (sauf contre-indication, le dispositif employé est la décharge mobile avec le réacteur recouvert de Téflon).

La figure IV-7 est représentative de l'ensemble des expériences des tableaux IV-8 à IV-10 : les droites $\text{Log} I_{\text{fluor}} = f(t)$ sont correctement linéaires et les valeurs de k_w^0 et k_w sont compatibles ; en outre, nous notons que la valeur de k_w^0 est de l'ordre de 35 s⁻¹ sur réacteur en Téflon, à comparer avec les valeurs $k^{(1)}$ de 100 s⁻¹ à 450 s⁻¹.

Les réactions CH₃O + cyclohydrocarbures sont lentes (surtout c-C₆H₁₂) et nous avons dû employer de faibles vitesses d'écoulement ($\approx 2000 \text{ cm.s}^{-1}$) et de fortes concentrations en réactif ; les conditions expérimentales sont donc difficiles à varier dans une grande gamme de vitesse ou de pression. Toutefois, dans la faible gamme des pressions couvertes par nos mesures, nous n'avons observé aucune tendance de variation des constantes de vitesse avec la pression. Notre seul test réellement significatif a concerné la valeur de k_4 (c-C₆H₁₀) : en changeant la pression de 2 à 7 Torr (à 463 K), nous n'avons pas noté de variation de k_4 . Pour ce réactif, nous pouvons dire que la constante de vitesse est indépendante de la pression.

Les trois constantes de vitesse peuvent être correctement représentées sous forme d'Arrhénius (figure IV-9) par les expressions suivantes :

$$\text{c-C}_6\text{H}_{12} \quad k_3 = (8,8_{-5,0}^{+11,0}) \times 10^{-12} \cdot \exp[-(2945 \pm 368)\text{K} / T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{c-C}_6\text{H}_{10} \quad k_4 = (3,1 \pm 0,8) \times 10^{-12} \cdot \exp[-(1844 \pm 101)\text{K} / T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8 \quad k_5 = (1,9_{-0,9}^{+1,6}) \times 10^{-12} \cdot \exp[-(913 \pm 233)\text{K} / T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

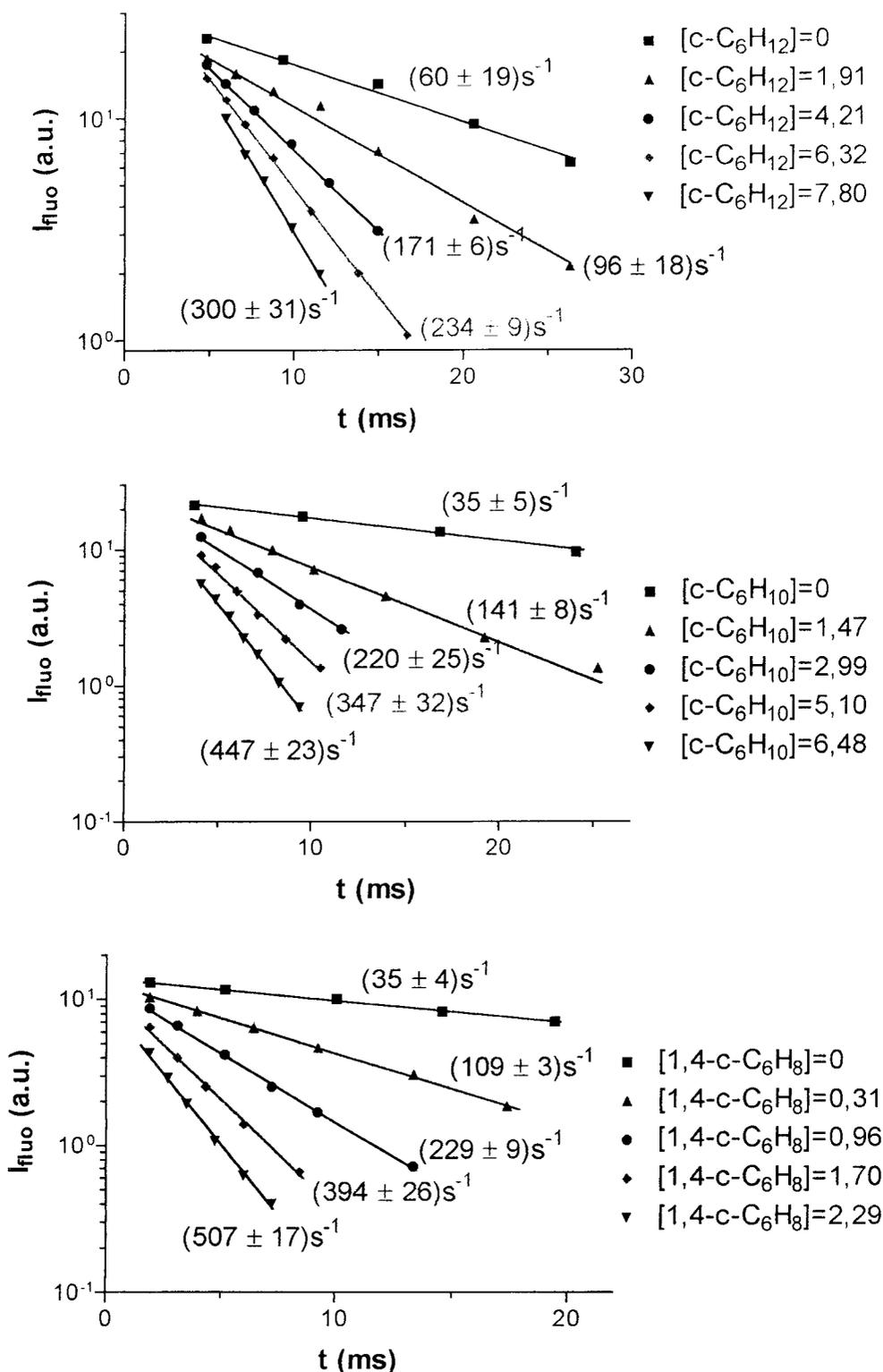


Figure IV-7 : Evolution temporelle de $\text{Log} I_{\text{fluo}}$, [réactif] est exprimée en 10^{15} molécule. cm^{-3}

$c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, $P = 3,54$ Torr, $T = 513$ K, $v_c = 1770$ cm.s^{-1}

$c\text{-C}_6\text{H}_{10}$, $P = 4,03$ Torr, $T = 483$ K, $v_c = 1324$ cm.s^{-1}

$1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$, $P = 2,06$ Torr, $T = 413$ K, $v_c = 2451$ cm.s^{-1}

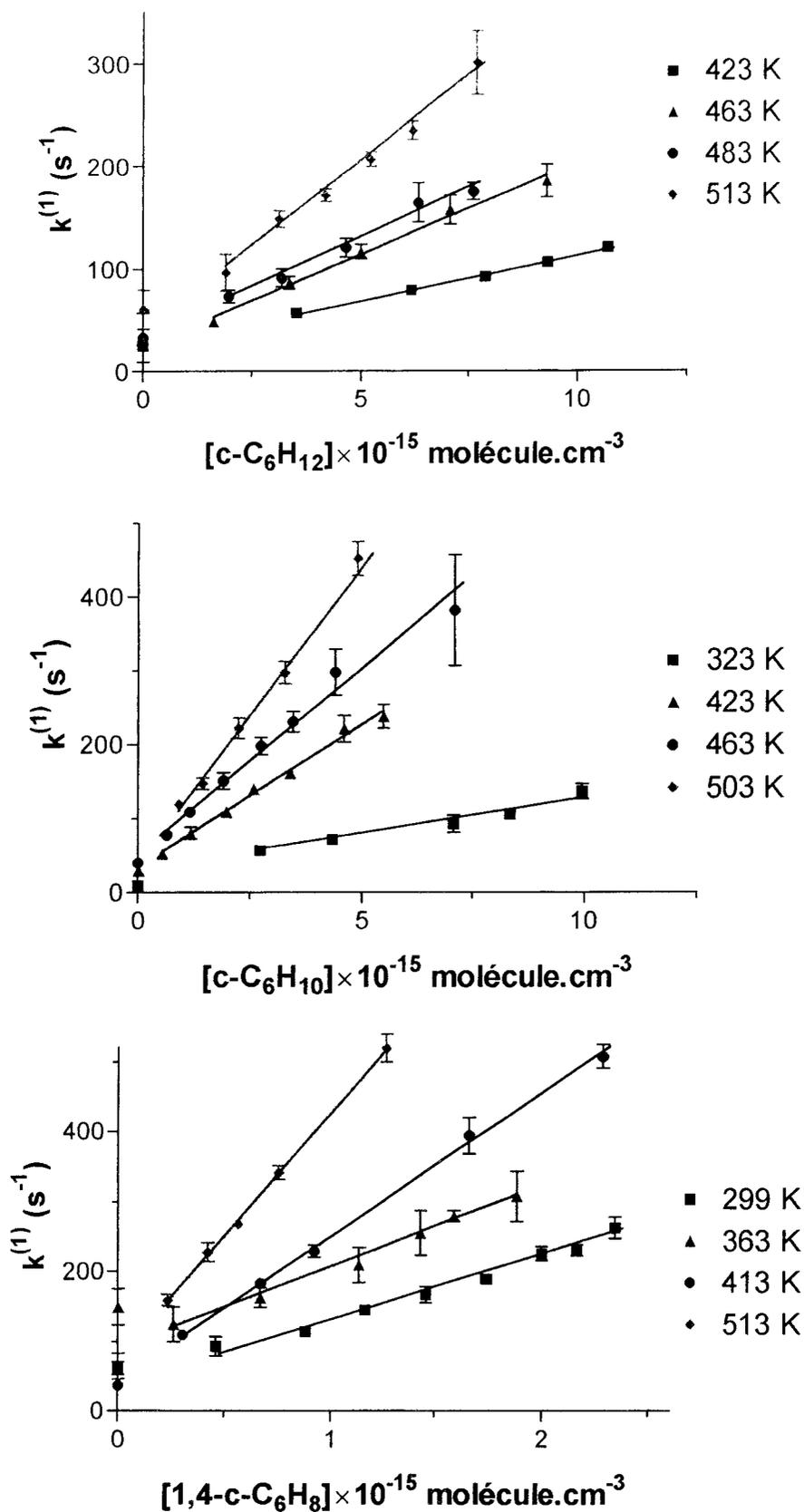


Figure IV-8 : Variation de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration du réactif et à plusieurs températures

T (K)	P (Torr)	v _c (cm.s ⁻¹)	k _w ± Δk _w (s ⁻¹)	k _w ⁰ (s ⁻¹)	(k ₃ ± Δk ₃) × 10 ¹⁵ (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
403	4,03	1222	24 ± 16	27	5,7 ± 1,6
423	4,03	1282	25 ± 5	25	8,8 ± 0,7
443	4,03	1300	33 ± 20	31	11,2 ± 3,4
463	4,03	1358	41 ± 12	34	15,1 ± 1,9
463	4,03	3794	23 ± 11	33	18,0 ± 1,9
483	4,03	1324	33 ± 14	33	19,3 ± 2,7
483	4,03	1324	33 ± 11	34	18,1 ± 2,8
513	3,54	1770	53 ± 12	60	28,9 ± 2,9

Tableau IV-8 : Résultats expérimentaux concernant la réaction CH₃O + c-C₆H₁₂

T (K)	P (Torr)	v _c (cm.s ⁻¹)	k _w ± Δk _w (s ⁻¹)	k _w ⁰ (s ⁻¹)	(k ₄ ± Δk ₄) × 10 ¹⁵ (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
300	2,02 *	1001	27 ± 2	13	6,4 ± 0,2
323	2,03 *	1076	26 ± 17	9	10,3 ± 2,4
368	1,06 à 2,06 *	1224 à 2348	19 ± 10	20	19,5 ± 2,3
368	2,04	1506	35 ± 14	25	21,3 ± 2,9
383	2,05	2207	27 ± 7	31	27,9 ± 2,2
403	2,04	1647	10 ± 19	24	35,9 ± 4,0
423	2,06	2431	34 ± 9	29	38,6 ± 3,0
443	2,04	1807	7 ± 40	30	49,2 ± 10,2
463	2,06	2654	41 ± 8	40	57,1 ± 3,1
463	2,06 à 7,11	2566 à 6750	52 ± 49	46	56,3 ± 15,8
483	4,03	1324	48 ± 20	36	60,9 ± 4,9
503	4,03	1379	32 ± 20	39	84,7 ± 6,8

Tableau IV-9 : Résultats expérimentaux concernant la réaction CH₃O + c-C₆H₁₀

* : réacteur ciré

T (K)	P (Torr)	v_c ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	$k_w \pm \Delta k_w$ (s^{-1})	k_w^0 (s^{-1})	$(k_s \pm \Delta k_s) \times 10^{14}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
299	1,07 *	2644	42 ± 15	62	$8,9 \pm 0,9$
299	2,46 *	2629	43 ± 26	68	$11,3 \pm 2,9$
363	1,08 *	3169	88 ± 13	150	$11,6 \pm 1,0$
363	2,97 *	3040	100 ± 31	110	$14,9 \pm 2,0$
413	2,06	2451	46 ± 12	35	$20,3 \pm 0,9$
463	2,07	2738	54 ± 44	43	$25,0 \pm 5,6$
488	2,07	2881	43 ± 17	57	$34,5 \pm 2,0$
513	2,07	3023	75 ± 7	64	$35,1 \pm 1,0$

Tableau IV-10 : Résultats expérimentaux concernant la réaction $\text{CH}_3\text{O} + 1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$

* : réacteur ciré

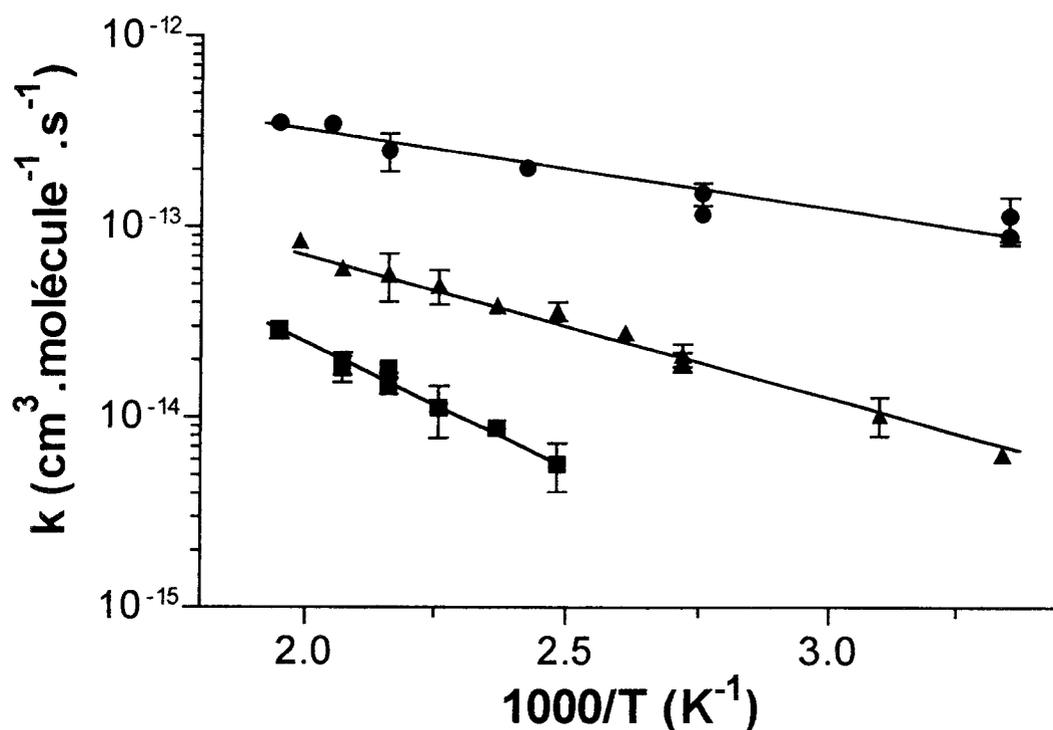


Figure IV-9 : Représentations d'Arrhénius pour les réactions de CH_3O avec les trois cyclohydrocarbures : ■ : $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, ▲ : $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ et ● : $1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$

IV-3-3 DISCUSSION

Au contraire des réactions avec les aldéhydes, et par analogie avec les réactions du radical OH, on ne peut ici exclure la possibilité de réactions d'addition de CH₃O sur les doubles liaisons. Dans la discussion, nous considérons d'abord les informations données par des calculs quantiques effectués sur la réaction modèle CH₃O + propène. Ensuite, nous comparons la réactivité de CH₃O aux quelques données de la littérature et à la réactivité du radical OH. Le tableau IV-11 résume les résultats (A, E et k à 298 K) de ces trois réactions de CH₃O.

Cyclohydrocarbure	A	E (kJ.mol ⁻¹)	k _{298K}
c-C ₆ H ₁₂	$(8,8^{+11,0}_{-5,0}) \times 10^{-12}$	24,5 ± 3,0	4,5 × 10 ⁻¹⁶
c-C ₆ H ₁₀	$(3,1 \pm 0,8) \times 10^{-12}$	15,3 ± 0,8	6,5 × 10 ⁻¹⁵
1,4-c-C ₆ H ₈	$(1,9^{+1,6}_{-0,9}) \times 10^{-12}$	7,6 ± 1,9	8,9 × 10 ⁻¹⁴

Tableau IV-11 : Résultats concernant les réactions CH₃O + cyclohydrocarbures, A et k_{298K} sont exprimées en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹

IV-3-3-a Données de la chimie quantique pour une réaction modèle

Pour réaliser une première approche théorique de la réaction de CH₃O avec les alcènes cycliques, nous avons sélectionné un système réactionnel plus simple : CH₃O + C₃H₆ → Produits. Les calculs de chimie quantique ont été effectués par S. Canneaux, F. Bohr et E. Hénon du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique de l'Université de Reims Champagne-Ardenne ; leurs méthodologie et conclusions sont brièvement résumées ci-dessous (Canneaux, 1999).

Les variantes *ab initio* employées (UHF 3-21G*, BHandHLYP 6-31G*, BHandHLYP 6-31G** et MP4) ont permis de comparer les barrières d'énergie prévues pour les voies d'addition sur la double liaison (E_{add}) et d'abstraction d'un atome d'hydrogène (E_{abs}). Toutes ces variantes de calcul aboutissent aux mêmes résultats qualitatifs ; le tableau IV-12

rassemble donc les résultats théoriques concernant l'enthalpie de réaction (ΔH_r) et l'énergie d'activation (E) obtenus avec deux méthodes : BHandHLYP 6-31G** et MP4.

On remarque que l'abstraction d'un hydrogène allylique (H du méthyle) est très favorisée par rapport à celle d'un hydrogène porté par un $\text{C}(\text{sp}^2)$ en raison de sa faible énergie de la liaison et de la stabilisation, par effet mésomère (figure IV-10), du radical allyle formé (C_3H_5).

Pour la voie d'addition, les trois hydrogènes portés par $\text{C}(\text{sp}^3)$ présentent le même comportement ; la barrière énergétique est très inférieure à celle de l'abstraction. Toutefois, les énergies d'activation du tableau IV-12 n'ont qu'une valeur relative : par exemple, les valeurs calculées au niveau MP4 sont plus basses d'environ $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	BHandHLYP 6-31G**		MP4
	ΔH_r ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Abstraction : H du $\text{C}(\text{sp}^2)$	≈ 50	≈ 78	
Abstraction : H du $\text{C}(\text{sp}^3)$	≈ -52	$\approx 46,8$	32,6
Addition	≈ -77	≈ 23	6,3

Tableau IV-12 : Résultats BHandHLYP 6-31G** et MP4 pour la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6$

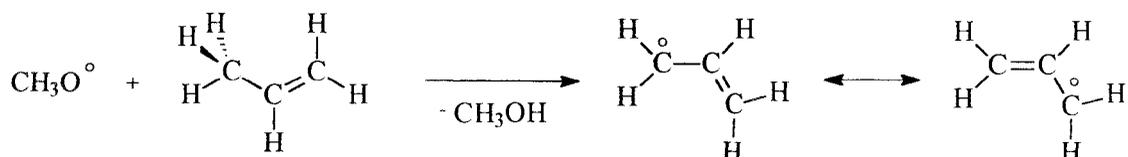


Figure IV-10 : Stabilisation du radical allyle par effet mésomère

Bien que l'on ne connaisse pas les facteurs entropiques correspondants, les données théoriques concernant l'énergie montrent que la voie d'addition devrait être prédominante dans la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6$. Puisque notre énergie d'activation de la réaction d'abstraction $\text{CH}_3\text{O} + \text{c-C}_6\text{H}_{12}$ ($24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est proche de la valeur théorique (E_{abs}) déterminée avec la méthode MP4 ($\approx 32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), il est raisonnable de comparer nos énergies d'activation expérimentales avec cette méthode théorique. Les valeurs expérimentales déterminées pour les réactions $\text{CH}_3\text{O} + \text{c-C}_6\text{H}_{10}$ et $\text{CH}_3\text{O} + 1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$ montrent que plus la molécule possède de doubles liaisons, plus E diminue en se rapprochant de l'énergie d'activation théorique pour la voie d'addition ; par exemple, au niveau MP4, on a $E_{\text{add}}(\text{C}_3\text{H}_6) = 6,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et l'expérience donne $E(1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8) = 7,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Comme le prévoient *Lissi et al., 1975* pour les réactions CH₃O + alcènes, ces constatations nous conduisent plutôt à postuler un mécanisme d'addition du radical sur la double liaison.

IV-3-3-b Comparaison avec les données bibliographiques

A notre connaissance, il n'existe pas d'autres mesures avec des techniques absolues pour les valeurs de k_4 , k_5 et k_6 ; on trouve par contre quelques mesures relatives ou indirectes, et souvent anciennes pour des réactions du radical apparenté t-C₄H₉O avec des alcènes, ou pour le radical CH₃O lui-même avec des alcènes linéaires.

Lissi et al., 1975 rapportent $k_4 = 1,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; notre détermination conduit à une valeur environ 200 fois plus rapide ($2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

D'autre part, *Heicklen, 1988* rapporte les estimations des énergies d'activation des réactions d'abstraction de CH₃O avec une série d'hydrocarbures saturés : ses valeurs s'étalent de 12 à 40 kJ.mol⁻¹ ; notre valeur obtenue pour le cyclohexane ($\approx 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est bien incluse dans cette gamme de valeurs.

En outre, des études en phase liquide ont montré que les réactions t-C₄H₉O + alcènes (linéaires ou cycliques) procèdent par abstraction (*Shelton et Henderson, 1961 ; Hefter et al., 1972*).

IV-3-3-c Comparaison avec le radical OH

Dans une revue récente, *Atkinson, 1997* a estimé les constantes de vitesse (à 760 Torr et 298 K) des réactions de OH avec les trois cyclohydrocarbures :

$$\text{c-C}_6\text{H}_{12} : k'_3 = 7,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{c-C}_6\text{H}_{10} : k'_4 = 6,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8 : k'_5 = 9,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On remarque que les réactivités des deux radicaux CH₃O et OH avec les trois cyclohydrocarbures évoluent dans le même sens : k_3 ou $k'_3 < k_4$ ou $k'_4 < k_5$ ou k'_5 ; pour les

deux alcènes, il n'existe pas, à notre connaissance, de valeurs pour les énergies d'activation des réactions d'addition avec OH.

Au contraire, à température ambiante, de nombreux auteurs ont étudié la réactivité du radical OH avec les alcènes : *Biermann et al.*, 1982 ont mesuré la proportion de H_2O (inférieure à 2 %) issue de la réaction $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$; ces auteurs ont aussi mesuré les faibles proportions des voies d'abstraction des réactions $\text{OH} + 1\text{-butène}$ et $\text{OH} + 1\text{-pentène}$, respectivement 20 % et 13 %. De même, *Ohta*, 1984 a aussi montré que la voie d'abstraction de la réaction $\text{OH} + 1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$ est minoritaire (15 %). Il est donc clair que même si l'abstraction d'un hydrogène allylique semble favorisée (énergie de liaison : $1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$: 318 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$: 414 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, d'après *Tsang*, 1986), la voie majoritaire des réactions $\text{OH} + \text{alcènes}$ est celle qui forme le produit d'addition.

Enfin, *Biermann et al.*, 1982 ont montré que le produit d'addition ($\text{OH} - \text{alcène}$)^o est stabilisé dès 2 Torr d'hélium, d'où l'absence d'effet de pression sur la constante de vitesse pour des pressions plus élevées.

Il est donc admis que les alcènes (linéaires ou cycliques) réagissent avec OH selon la voie d'addition (*Atkinson*, 1997).

IV-3-3-d Conclusion

Tant les données théoriques que la transposition du comportement du radical OH penchent en faveur d'une réaction d'addition de CH_3O avec les deux alcènes cycliques, étant entendu que seule l'abstraction peut exister avec le cyclohexane. Toutefois, d'autres éléments incitent au contraire à penser que la voie prédominante pourrait aussi bien être l'abstraction pour ces trois cyclohydrocarbures :

- contrairement aux réactions d'addition du radical OH avec les alcènes (coefficients de température négatifs), les coefficients de température des réactions du radical CH_3O de ce travail sont clairement positifs
- les constantes de vitesse sont apparemment indépendantes de la pression dès quelques Torr d'hélium
- *Ohta*, 1984 observe la formation de méthanol dans la réaction $\text{CH}_3\text{O} + 1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8$.

Pour trancher cette question, nous prévoyons d'accomplir des mesures de k_4 et k_5 , avec la technique de photolyse laser, ce qui pourrait permettre de détecter un éventuel effet de pression.

IV-4 CONCLUSION DU CHAPITRE

L'ensemble des résultats concernant les réactions de CH₃O est rassemblé dans le tableau IV-16.

Réactif	A	E (kJ.mol ⁻¹)	k _{298K}
CH ₂ O (k ₁)	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	$9,6 \pm 1,0$	$2,2 \times 10^{-14}$
CH ₃ CHO (k ₂)	$(5,7 \pm 1,3) \times 10^{-13}$	$5,2 \pm 0,7$	$7,0 \times 10^{-14}$
c-C ₆ H ₁₂ (k ₃)	$(8,8^{+11,0}_{-5,0}) \times 10^{-12}$	$24,5 \pm 3,0$	$4,5 \times 10^{-16}$
c-C ₆ H ₁₀ (k ₄)	$(3,1 \pm 0,8) \times 10^{-12}$	$15,3 \pm 0,8$	$6,5 \times 10^{-15}$
1,4-c-C ₆ H ₈ (k ₅)	$(1,9^{+1,6}_{-0,9}) \times 10^{-12}$	$7,6 \pm 1,9$	$8,9 \times 10^{-14}$

Tableau IV-16 : Récapitulation des résultats concernant les réactions de CH₃O de cette étude, A et k_{298K} sont exprimées en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹

A propos des réactions de CH₃O avec le cyclohexène et le 1,4 cyclohexadiène, en l'absence de données expérimentales concernant les produits de réaction, il nous est difficile d'établir le chemin réactionnel ; en effet, les calculs de chimie quantique et les analogies avec le radical OH ne peuvent fournir des conclusions catégoriques.

Au contraire, le cas des aldéhydes semble clair : il y a abstraction de l'hydrogène du carbonyle. Les résultats de l'étude théorique de la réaction d'abstraction CH₃O + CH₂O → CH₃OH + (HCO)[°] sont en très bon accord avec notre travail expérimental, et montrent en outre que l'énergie d'activation est relativement basse pour ce type de réaction : E_{abs}(MRCI) = 5 kJ.mol⁻¹.

De même la réaction CH₃O + c-C₆H₁₂ ne peut procéder que par la voie d'abstraction.

Ajoutons simplement qu'à notre connaissance, ces mesures constituent les premières valeurs absolues des constantes de vitesse. Outre l'intérêt propre d'obtenir de nouvelles valeurs de constante de vitesse, nos déterminations des barrières d'abstraction avaient un objectif atmosphérique : fournir une estimation des barrières pour les isomérisations puisque celles-ci ne sont rien d'autre que des abstractions intramoléculaires. Selon *Atkinson, 1997*, les valeurs des barrières d'isomérisation sont respectivement (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 35, 28 et 23 selon que l'isomérisation conduit à une abstraction d'un atome d'hydrogène lié à un carbone primaire, secondaire ou tertiaire. Les énergies d'activation déduites de ce travail (tableau IV-16) sont tout à fait compatibles (autrement dit, inférieures) avec les estimations de Atkinson puisque, à part dans le cyclohexane, nous avons affaire à des hydrogènes moins liés que dans les alcanes.

Cependant, des études plus systématiques (par exemple avec d'autres couples alcoyle + alcane) seraient nécessaires avant de pouvoir établir une relation générale entre structure et réactivité.

Bibliographie

Al Akeel N.Y., Selby K. et Waddington D.J., "Reactions of Oxygenated Radicals in the Gas Phase. Part 8. Reactions of Alkoxy Radicals with Aldehydes and Ketones", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1036 (1981)

Atkinson R., "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds : 1. Alkanes and Alkenes", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 215 - 290 (1997)

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A. Jr, Rossi M.J. et Troe J., "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521 - 1011 (1997)

Barker J.R., Benson S.W. et Golden D.M., "The Decomposition of Dimethyl Peroxide and the Rate Constant for $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ ", *Int. J. Chem. Kin.*, 9, 31 (1977)

Batt L., "Reaction of alkoxy and alkyl peroxy radicals", *Int. Rev. Phys. Chem.*, 6, 53 (1987)

Biermann H.W., Harris G.W. et Pitts J.N. Jr., "Photoionization Mass Spectrometer Studies of the Collisionally Product Distribution in the Reaction of OH radicals with Selected Alkenes at 298 K", *J. Phys. Chem.*, 86, 2958 (1982)

Blitz M., Pilling M., Robertson S.H. et Seakins P.W., "Direct Studies on the decomposition of the *tert*-butoxy radical and its reaction with NO", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 73 (1999)

Bohr F., Brion J., Delcroix B., Devolder P., Fittschen C., Gomez N. et Henon E., "Abstraction Reactions of CH_3O Radicals with Formaldehyde and Acetaldehyde : Experimental and Molecular Orbital Studies", *Proceedings of EUROTRAC Symposium 98*, éditeurs : Borrell P.M. et Borrell P., WITPRESS (Southampton) 158 (1999)

Canneaux S., Bohr F. et Hénon E., "Etude comparative des réactions d'abstraction d'hydrogène et réactions d'addition entre le radical méthoxyle et le propène", D.E.A. au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (1999)

Fittschen C., Delcroix B., Gomez N. et Devolder P., "Rate constants for the reactions of CH_3O with CH_2O , CH_3CHO and *i*- C_4H_{10} ", *J. Chim. Phys.*, 95, 2129 (1998)

Gray P., Shaw R. et Thynne J.C.J., "The Rate Constants of Alkoxy Radical Reactions", *Progr. React. Kinet.*, 4, 63 (1967)

Hefter H.J., Hecht T.A. et Hammond G.S., "Radical Attack on Propylene as Studied by Electron Spin Resonance", *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2793 (1972)

Heicklen J., "The decomposition of alkyl nitrites and the reactions of alkoxy Radicals", *Adv. Photochem.*, 14, 177 (1988)

Henon E., "Calcul théorique de constantes de vitesse de réactions thermiques, pour un comportement réel des gaz. Application à l'étude de réactions élémentaires dans les domaines de la combustion et de l'atmosphère", Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne (1997)

Hoare D.E. et Wellington C.A., "Reactions of t-Butoxy, Methoxy and Acetyl Radicals", Eighth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Baltimore USA, 8, 472 (1960)

Kelly N. et Heicklen J., "Rate coefficient for the reaction of CH_3O with CH_3CHO at 25°C ", J. Photochem., 8, 83 (1978)

Lendvay G. et Viskolcz B., "Ab initio studies of the Isomerization and Decomposition Reactions of the 1-Butoxy Radical", J. Phys. Chem. A., 102, 10777 (1998)

Lissi E.A., Massiff G. et Villa A., "Addition of Methoxy Radicals to Olefins", Int. J. Chem. Kin., 7, 625 (1975)

McMillen D.F. et Golden D.M., "Bond dissociation energie", Ann. Rev. Phys. Chem., 33, 376 (1982)

Moortgat G.K., Cox R.A., Schuster G., Burrows J.P. et Tyndall G.S., "Peroxy Radical Reactions in the Photo-oxidation of CH_3CHO ", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 85, 809 (1989)

Ohta N., "Reactivity of Allylic Hydrogen in Cyclohexadiene towards OH Radicals", Int. J. Chem. Kin., 16, 1495 (1984)

Ohta N. et Baba H., "Emission Properties of Acetaldehyde Vapor in Relation to Photodissociation", J. Phys. Chem., 90, 2654 (1986)

Perry R.A., Atkinson R. et Pitts J.N. Jr., "Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of OH radicals with methoxybenzene and o-cresol over the temperature range 299-435 K", J. Phys. Chem., 81, 1607 (1977)

Shelton J.R. et Henderson J.N., "Reactions of Free Radicals with Olefins. Reactions of t-Butoxy and t-Butyl Peroxy Radicals with 4-Vinylcyclohexene", J. Org. Chem., 26, 2185 (1961)

Taylor P.H., Rahman M.S., Arif M. et Dellinger B., "Kinetic and mechanistic studies of the reaction of hydroxyl radicals with acetaldehyde over an extended temperature range", Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, 497 (1996)

Temps F. et Wagner H. Gg., "Rate Constants for the Reaction of OH-radicals with CH_2O and HCO ", Ber. Bunsenge. Phys. Chem., 88, 415 (1984)

Toth L.M. et Johnson H.S., "The Photolysis of Dimethyl Peroxide", J. Am. Chem. Soc., 91, 1276 (1968)

Tsang W., "Thermodynamic and Kinetic Properties of the Cyclohexadienyl Radical", *J. Phys. Chem.*, 90, 1152 (1986)

Viskolcz B., Lendvay G., Körtvélyesi T. et Seres L., "Intramolecular H Atom Transfer Reaction in Alkyl Radicals and the Ring Strain Energy in the Transition Structure", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3006 (1996)

CONCLUSION GENERALE

La présente thèse a concerné la détermination expérimentale d'une série de constantes de vitesse de réaction de deux radicaux alcoxyles : le radical méthoxyle CH_3O et le radical éthoxyle $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; il s'agit des réactions suivantes :

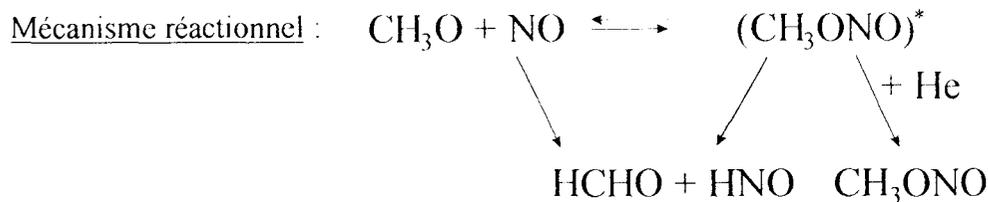
- la réaction d'association $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + (\text{He})$, dont les produits sont soit le méthylnitrite CH_3ONO soit le couple formaldéhyde + nitroxyle $\text{HCHO} + \text{HNO}$
- la réaction de décomposition thermique de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ en formaldéhyde et radical méthyle :
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} (+ \text{He}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCHO} (+ \text{He})$
- les réactions bimoléculaires de CH_3O avec deux aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde) et trois cyclohydrocarbures : le cyclohexane, le cyclohexène et le 1,4 cyclohexadiène

La technique expérimentale que nous avons employée est le Réacteur à Ecoulement et décharge micro-ondes couplé à une détection des radicaux par Fluorescence Induite par Laser. En parallèle avec la progression de nos mesures à basse pression, deux axes de développement ont été poursuivis :

- sur le plan expérimental, des expériences à pression variable ont été accomplies au Laboratoire avec la technique de Photolyse Laser
- sur le plan théorique, nous avons eu, au travers de collaborations, accès à des résultats de calculs quantiques ou statistiques, en particulier pour la détermination des structures des radicaux et des états de transition.

Résumons maintenant les résultats essentiels pour chaque type de réaction.

La réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + (\text{He}) \xrightarrow{k} \text{Produits}$ a été mesurée à température ambiante de 0,5 à 2 Torr puis de 248 à 483 K pour quelques pressions allant de 0,8 à 5 Torr. Les analyses *ab initio* et RRKM ont permis de déduire les paramètres de l'expression de Troe (valable de 1 à 760 Torr d'hélium et de 220 à 600 K) et d'établir le chemin de réaction le plus conforme aux données expérimentales de ce travail et de la littérature :



Formalisme de Troe : $k = C(T) + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + k_0(T) \cdot [M] / k_\infty(T)} \cdot F\{F_c(T), [M]\}$

avec : $k_0(T) = 2,65 \times 10^{-29} \times (T / 298 \text{ K})^{-2,8} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (He)}$

$$k_\infty(T) = 3,26 \times 10^{-11} \times (T / 298 \text{ K})^{-0,6} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$C(T) = 1,25 \times 10^{-11} \times \exp(-1015 / T) + 1,92 \times 10^{-12} \times (T / 298 \text{ K})^{-2,56} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$F_c(T) = \exp(-T / 900)$$

Nos mesures permettent également de recommander la valeur de k à $(1,0 \pm 0,1)$ Torr d'hélium et 298 K : $(3,2 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Notre deuxième série de mesures en Réacteur à Ecoulement concerne la réaction thermique $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + (\text{He}) \xrightarrow{k} \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + (\text{He})$ qui a été étudiée de 0,6 à 9 Torr et de 387 à 500 K. En parallèle, les études par Photolyse Laser ont permis de couvrir une large part de la zone du falloff et d'approcher la valeur limite haute pression. Cette large gamme de pression (de 1 mbar à 60 bar) a permis d'appliquer le formalisme de Troe ainsi que de conduire une analyse RRKM, avec des résultats convergents et probablement fiables. Les paramètres de Troe sont les suivants :

$$k = \frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + k_0(T) \cdot [M] / k_\infty(T)} \cdot F\{F_c(T), [M]\}$$

avec : $k_0 = 3,3 \times 10^{-8} \times \exp(-7036 \text{ K} / T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (He)}$

$$k_\infty = 1,1 \times 10^{13} \times \exp(-8456 \text{ K} / T) \text{ s}^{-1}$$

$$F_c = 0,76 - T / 2060$$

Sous 760 Torr d'air, nous recommandons l'expression d'Arrhénius ci-dessous qui conduit à $k \approx 5 \text{ s}^{-1}$ à 298 K :

$$k = 4 \times 10^{12} \times \exp(-8179 \text{ K} / T) \text{ s}^{-1}$$

L'énergie d'activation de décomposition correspondant à k_z vaut 70 kJ.mol^{-1} , très en dessous des énergies de 85 et 90 kJ.mol^{-1} avancées par Atkinson ou Batt. Comme il s'agit d'une tendance déjà observée pour les décompositions des radicaux isopropoxyle et t-butoxyle, il faudra s'interroger sur les implications atmosphériques de ce résultat s'il s'avérait général : pour certains radicaux, la voie de décomposition pourrait devenir dominante comparée à l'isomérisation ou la réaction avec l'oxygène.

Une autre conclusion importante de ce travail concerne l'aptitude des méthodes de chimie quantique à la prédiction fiable des structures des espèces mises en jeu et par là même, au calcul des paramètres cinétiques (k_0 , k_∞ , etc...). Comme à l'occasion de notre travail précédent sur le radical isopropoxyle, nous avons constaté un remarquable accord entre les calculs théoriques "à priori" et les résultats expérimentaux, ce qui est d'excellent augure pour des extrapolations à d'autres radicaux.

Ajoutons pour conclure, qu'à notre connaissance, il s'agit de la première étude expérimentale de décomposition d'un radical organique sur une gamme aussi large de pression, et par une technique absolue.

La troisième partie de notre travail a concerné l'étude cinétique des réactions bimoléculaires de CH_3O avec cinq hydrocarbures. Les expressions d'Arrhénius sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Réaction	k en $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{P1}$	$k_1 = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-12} \times \exp[-(1154 \pm 120) / T]$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{P2}$	$k_2 = (5,7 \pm 1,3) \times 10^{-13} \times \exp[-(625 \pm 85) / T]$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{c-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{P3}$	$k_3 = (8,8^{+11,0}_{-5,0}) \times 10^{-12} \times \exp[-(2945 \pm 386) / T]$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{c-C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{P4}$	$k_4 = (3,1 \pm 0,8) \times 10^{-12} \times \exp[-(1844 \pm 101) / T]$
$\text{CH}_3\text{O} + 1,4\text{-c-C}_6\text{H}_8 \rightarrow \text{P5}$	$k_5 = (1,9^{+1,6}_{-0,9}) \times 10^{-12} \times \exp[-(913 \pm 233) / T]$

Nos déterminations expérimentales constituent les premières mesures directes par une méthode absolue, celle du Réacteur à Ecoulement. Dans le but d'approcher les barrières d'isomérisation, notre objectif premier était la mesure des énergies d'activation des réactions

bimoléculaires du type alcoyle + alcane ; l'énergie d'activation mesurée pour la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{c-C}_6\text{H}_{12}$: $E = 24,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est effectivement en accord raisonnable avec les barrières d'isomérisation de 23 à 35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ proposées par Atkinson. Bien évidemment, d'autres mesures impliquant d'autres alcoyles (éthoxyle, propoxyle) seraient à effectuer pour poursuivre cette voie.

ANNEXE A

MESURE DU GRADIENT DE PRESSION

Si les dimensions transversales sont nettement inférieures à la longueur du tube, le gradient de pression ($\Delta P / \Delta z$) peut être considéré comme constant (*Howard C.J., 1979*). Pour un écoulement d'hélium à température ambiante il s'exprime en Torr.cm⁻¹ par :

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \Phi_{th} \times \frac{\bar{v}}{R^2} \quad \text{avec } \Phi_{th} = 1,17 \times 10^{-6} \text{ Torr.s à } 298 \text{ K}$$

avec ΔP : variation de pression (Torr)

Δz : variation de la zone réactionnelle (cm)

\bar{v} : vitesse moyenne de l'écoulement (cm.s⁻¹)

R : rayon du tube (R = 1 cm)

Pour mesurer ce gradient de pression, nous avons fixé un débit d'hélium Q_0 (dans les conditions normales de température et de pression) et une pression P mesurée en un point fixe situé en aval du réacteur (précisément au niveau de la détection). En déplaçant l'injecteur central relié à une autre jauge de pression, nous mesurons directement la variation de pression ΔP avec la distance Δz séparant les deux jauges de pression ; quant à la vitesse de l'écoulement $v_0 = \bar{v}$, elle est calculée à l'aide de l'équation (I-30 du chapitre I) dans laquelle P est la pression mesurée au niveau de la détection. On accède à $\Phi_{exp,0}$ en traçant ΔP en fonction de Δz ; mais puisque v_0 ne tient pas compte du gradient de pression ; ce terme est surestimée et $\Phi_{exp,0}$ est sous-estimé. Afin de tenir compte du gradient de pression, nous recalculons au rang (n) la vitesse (à $z_{max} / 2$) et Φ_{exp} à l'aide des équations suivantes :

$$v_n = v_0 \times P / (P + \Phi_{exp,n-1} \times v_0 \times 25) \quad \text{et} \quad \Phi_{exp,n} = \Phi_{exp,n-1} \times v_{n-1} / v_n$$

Nous procédons ainsi par itération jusqu'à ce que $\Phi_{exp,n}$ converge vers sa valeur.

Le tableau suivant montre l'ensemble des mesures obtenues à différents débits d'hélium et différentes pressions ; la valeur moyenne suivante est : $\Phi_{exp} = (1,15 \pm 0,05) \times 10^{-6}$ Torr.s, en accord avec la valeur théorique.

Débit (cm ³ .min ⁻¹)	Q ₀ = 656				Q ₀ = 1085		
	P (Torr)	2	2	0,93	0,61	2	2
v (cm.s ⁻¹)	1444	1444	3104	4733	2388	2388	5685
$\Phi_{exp} \times 10^6$ (Torr.s) / n	1,18 / 1	1,13 / 2	1,14 / 3	1,07 / 5	1,21 / 2	1,22 / 3	1,12 / 4

ANNEXE B

**DETERMINATION DU COEFFICIENT DE
DIFFUSION DE RADICAUX**

I Cas d'un mélange pur

Le coefficient d'autodiffusion d'un gaz (D en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) peut être exprimé par la relation

$$\text{suivante (Hirschfelder et al., 1954) : } D = 0,002628 \cdot \frac{\sqrt{T^3/M}}{P \cdot \sigma^2 \cdot \Omega^{(1,1)}} \quad (\text{B-1})$$

avec T : température (K)

M : masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

P : pression (atm)

σ : diamètre moléculaire du gaz (Å)

$\Omega^{(1,1)}$: intégrale réduite de collision

Cependant il est commode d'exprimer le rapport du coefficient de diffusion sur le volume molaire ($D \cdot P / R \cdot T$ en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) puisque ce rapport est indépendant de la pression et peu dépendant de la température (*Handbook of Heat Transfer, 1973*) :

$$\frac{D \cdot P}{R \cdot T} = 32,03 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{1}{\sigma^2} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{M \cdot k_b}} \right) \cdot \left(\frac{\sqrt{k_b \cdot T / \varepsilon}}{\Omega^{(1,1)}} \right) \quad (\text{B-2})$$

avec R : constante des gaz parfaits ($82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

k_b : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

ε : énergie maximale d'attraction du potentiel de Lennard-Jones (J)

Un nomogramme (*Handbook of Heat Transfer, 1973*) permet la détermination de

$D \cdot P / R \cdot T$ en fonction de $\left(\frac{1}{\sigma^2} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{M \cdot k_b}} \right)$ et de la température réduite $(k_b \cdot T) / \varepsilon$; il suffit de

calculer ces deux quantités et de déduire $D \cdot P / R \cdot T$ du prolongement de la droite obtenue avec ces deux points (figure B-1).

II Cas d'un mélange binaire

Le coefficient de diffusion binaire entre deux gaz 1 et 2 (D_{12} en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) peut être mis sous la forme (Hirschfelder *et al.*, 1954) : $D_{12} = 0,002628 \cdot \frac{\sqrt{T^3 / M_{12}}}{P \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_{12}^{(1,1)}}$ (B-3)

avec $\frac{1}{M_{12}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$, $\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2)$, $\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}$ et $\Omega_{12}^{(1,1)}$ est fonction de la température réduite.

Avec σ_{12} (caractérise l'interaction moléculaire entre 1 et 2), ε_{12} et M_{12} , D_{12} est obtenu à partir du nomogramme de la figure B-I.

Le tableau suivant rassemble les paramètres utilisés pour le calcul des coefficients de diffusion binaires de CH_3O et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ dans l'hélium à 298 K et 1 Torr ; les valeurs de σ et ε sont issues du *Handbook of Heat Transfer Fundamentals* (pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, on les a assimilées aux valeurs de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

	σ (Å)	ε / k (K)	$(k_b \cdot T) / \varepsilon_{12}$	$\left(\frac{1}{\sigma_{12}^2} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{12}}{M_{12} \cdot k_b}} \right)$	DP/RT ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{RO-He}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
CH₃O	3,697	425	4,52	0,31	$24,6 \times 10^{-6}$	457
C₂H₅OH	4,455	391	4,71	0,24	$20,5 \times 10^{-6}$	380
He	2,576	10,22				

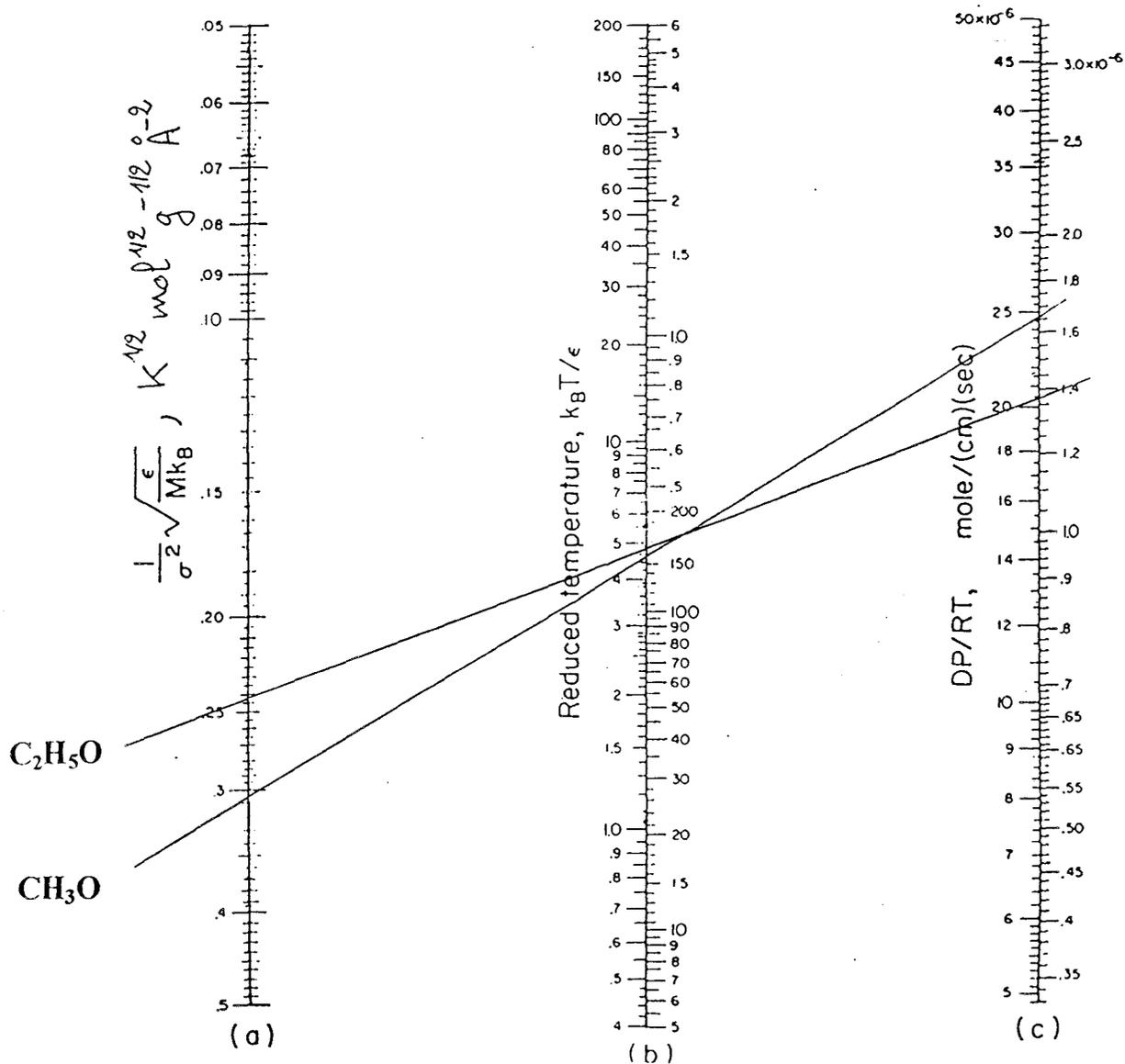


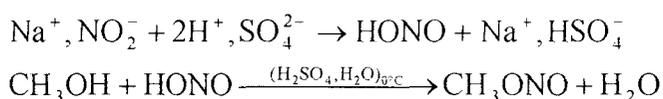
Figure B-1 : Nomogramme utilisé pour la détermination des coefficients de diffusion

ANNEXE C

SYNTHESE DE PRODUITS

I Synthèse du méthylnitrite CH₃ONO

Le méthylnitrite est synthétisé à partir du méthanol et de l'acide nitreux (obtenu in situ par action de l'acide sulfurique sur du nitrite de sodium) à froid et en milieu acide sulfurique (*Tartre, 1952 ; Brown et Pimentel, 1958 ; Baulch et al., 1985*). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Le méthylnitrite est le seul nitrite gazeux à la température de la réaction (température d'ébullition = 255 K). Sa volatilité demande une procédure de synthèse particulière dont le dispositif est présenté sur la figure C-1. Pour obtenir environ 15 mL de CH₃ONO, on introduit goutte à goutte 150 mL d'acide sulfurique à 30 % dans un ballon en verre contenant 90 mL d'une solution de méthanol / eau (1/1) saturée de nitrite de sodium (72,5 g) ; le tout étant refroidi à 273 K par un bain de glace. Le CH₃ONO gazeux formé est transporté par un courant d'hélium (25 cm³.s⁻¹) à travers deux pièges (potasse pour piéger les acides et chlorure de calcium pour déshydrater) avant d'être condensé à 193 K dans un réservoir. Enfin le liquide jaunâtre est dégazé avant d'être stocké (dilué) dans un ballon noirci.

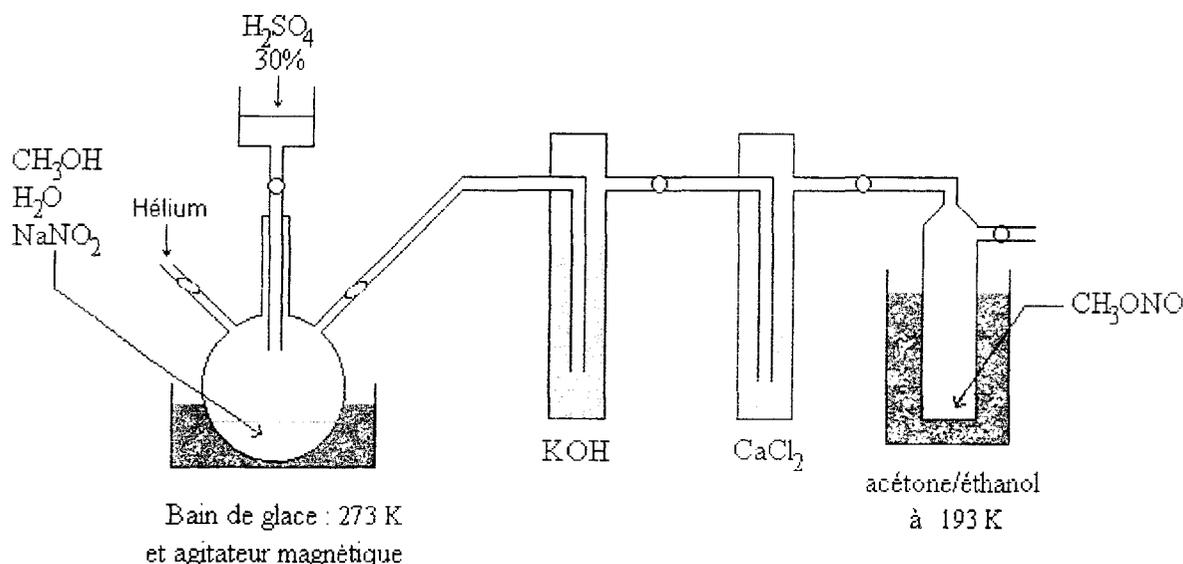


Figure C-1 : Dispositif de synthèse de CH₃ONO

II Synthèse du formaldéhyde : CH_2O

Le formaldéhyde gazeux est synthétisé à partir du polymère paraformaldéhyde à l'aide du montage présenté figure C-2. Au préalable, le montage est dégazé (*Brown et Pimentel, 1958*), par pompage afin d'éviter toute trace d'oxygène qui favoriserait la polymérisation (*Spence et Wild, 1935*). Le paraformaldéhyde est chauffé à environ 373 K afin de le dépolymériser (*Temps et Wagner, 1984*), il passe ensuite au travers d'un piège d'anhydride phosphorique afin d'éliminer toute trace d'eau issue de la dépolymérisation. Le formaldéhyde monomère gazeux est utilisé directement pour les expériences.

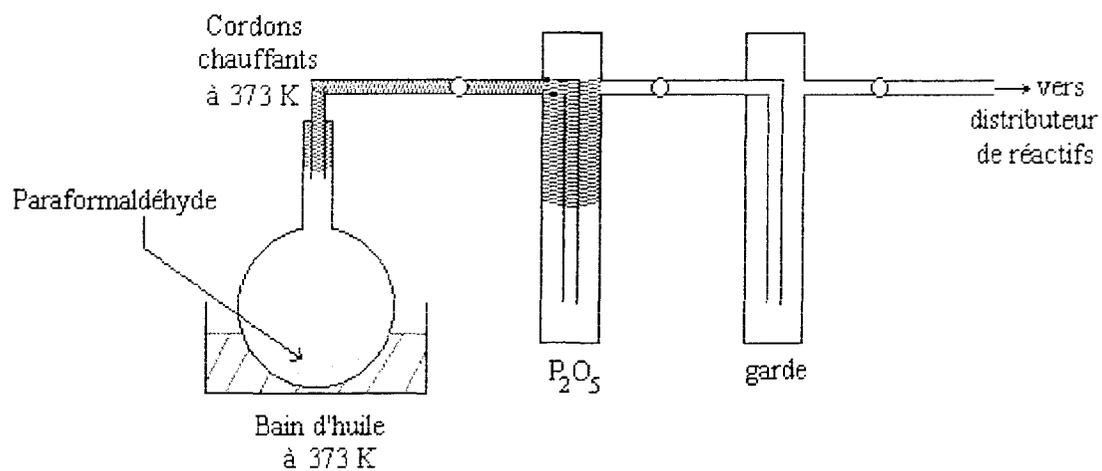


Figure C-2 : Dispositif de synthèse de CH_2O

ANNEXE D

MESURE DE DEBIT

I Mesure des débits par débitmètre massique

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

La gamme de ces débitmètres est calibrée pour un gaz précis, mais il est possible de les utiliser avec presque tous les gaz. Dans ce cas un facteur de calibration C peut être calculé théoriquement à partir des propriétés physiques des gaz (chaleur spécifique et masse

volumique). Le débit est proportionnel au facteur de calibration et s'exprime : $Q = \frac{K \times N}{\rho \times C_p}$

avec Q : débit du gaz ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

K : constante liée au débitmètre

N : facteur de correction dû à la structure moléculaire du gaz

ρ : masse volumique du gaz à 0°C ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_p : chaleur spécifique du gaz à 25°C ($\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

La valeur de N est de 1,01 ; 1 ; 0,94 et 0,88 respectivement pour un gaz monoatomique, diatomique, triatomique et polyatomique.

Pour un même voltage du débitmètre, le rapport des facteurs de calibration de deux gaz A et

B est égal au rapport de leurs débits, nous obtenons : $\frac{C_A}{C_B} = \frac{N_A}{\rho_A \times C_{pA}} \times \frac{\rho_B \times C_{pB}}{N_B}$. Si on

pose $C_B = 1$ pour l'azote moléculaire et que l'on injecte les valeurs de C_p et ρ (respectivement $0,2486 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et $1,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Tylan), il vient :

$$C_A = \frac{N_A \times 0,31075}{\rho_A \times C_{pA}} \quad (\text{D-1})$$

Cette relation diffère légèrement si le gaz n'est pas pur ; c'est souvent le cas lors de nos expériences puisque les gaz sont dilués dans l'hélium. Nous avons les relations suivantes :

$$\rho = \frac{\sum_i \omega_i \times \rho_i}{\omega}, \quad C_p = \frac{\sum_i \omega_i \times \rho_i \times C_{pi}}{\omega \times \rho} \quad \text{et} \quad N = \frac{\sum_i \omega_i \times N_i}{\omega}$$

avec ρ, ρ_i : masse volumique du mélange de gaz, du gaz i à 0°C (g.L^{-1})

C_p, C_{pi} : chaleur spécifique du mélange de gaz, du gaz i à 25°C ($\text{cal.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$)

N, N_i : facteur de correction dû à la structure moléculaire du mélange de gaz, du gaz i

ω, ω_i : débit du mélange de gaz, du gaz i ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$)

Dans ce cas, on remplace ρ_A par ρ , C_{pA} par C_p et N_A par N dans l'équation D-1 et le facteur de conversion du mélange de gaz s'exprime selon :

$$C_1 = \frac{0,31075 \times \sum_i \frac{\omega_i}{\omega} \times N_i}{\sum_i \frac{\omega_i}{\omega} \times \rho_i \times C_{pi}} \quad \text{(D-2)}$$

avec C_1 : facteur de calibration du mélange de gaz

ω_i / ω : fraction du gaz i dans le mélange

Application

A l'aide de toutes ces relations nous pouvons calculer théoriquement la gamme du débitmètre (généralement prévu pour l'hélium) pour n'importe quel gaz :

$$Q_{\text{gaz}} = \frac{C_{\text{gaz}}}{C_{\text{He}}} \times Q_{\text{He}}$$

avec $Q_{\text{gaz}}, Q_{\text{He}}$: débit du gaz ou du mélange de gaz, de l'hélium

$C_{\text{gaz}}, C_{\text{He}}$: facteur de calibration du gaz ou du mélange de gaz, de l'hélium

Par exemple, au monoxyde d'azote à 50% dans He ($C_{p\text{NO}} = 0,2378 \text{ cal.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$, $\rho_{\text{NO}} = 1,339 \text{ g.L}^{-1}$ et $C_{p\text{He}} = 1,2418 \text{ cal.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$, $\rho_{\text{He}} = 0,1786 \text{ g.L}^{-1}$) correspond $C_{\text{NO}} = 1,156$, donc un débitmètre $0-10 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ prévu pour l'hélium deviendra dans ce cas $0-8 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ($C_{\text{He}} = 1,415$); expérimentalement le facteur de calibration est voisin de 1,09.

Les facteurs de conversions expérimentaux et théoriques sont équivalents mais il est préférable d'étalonner les débitmètres massiques avec le gaz qui sera utilisé. Le facteur de réponse du débitmètre en fonction du gaz est obtenu expérimentalement à l'aide d'un débitmètre à bulles ou avec la méthode Pression / Temps (si le gaz est toxique).

II Mesure des débits par la méthode Pression / Temps

Cette méthode est une mesure absolue des débits. Le principe est le suivant : Dans un volume étalon V_e parfaitement connu (1129 cm^3 dans notre cas), on envoie un débit de gaz à déterminer (Q_0 dans les Conditions Normales de Température et de Pression en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) et on mesure le temps Δt (en s) nécessaire pour une variation de pression ΔP donnée (au voisinage de la pression de travail dans le réacteur). On a :

$$P_0 \times Q_0 = \frac{\Delta n}{\Delta t} \times 60 \times R \times T_0 \quad (\text{D-3})$$

avec : P_0 : pression standard soit 760 Torr

Δn : nombres de molécules créant une augmentation ΔP

R : constante des gaz parfaits soit $1,036 \times 10^{-19} \text{ Torr} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T_0 : température standard soit 273 K

Si $\Delta t = 1 \text{ s}$ et T est la température de la pièce (K), d'après la loi des gaz parfaits :

$$\Delta P \times V_e = \Delta n \times R \times T \quad \text{soit} \quad \Delta n = \frac{\Delta P \times V_e}{R \times T}$$

on remplace Δn dans l'équation D-3 : $Q_0 = \frac{\Delta P}{\Delta t} \times \frac{T_0}{T} \times \frac{60 \times V_e}{P_0}$.

La mesure d'un débit se ramène donc à la mesure d'un intervalle de temps pour une augmentation de pression dans le volume étalon.

ANNEXE E

ABSORPTION ULTRA VIOLETTE

La loi de Beer Lambert (équation I-50) relie la pression partielle (P_i) d'une espèce au rapport des intensités transmise (I) et incidente (I_0) : $\text{Ln} \frac{I_0}{I} = \sigma_i \times l \times \frac{P_i}{R \times T}$.

I Dosage de NO_2 par U.V.

Le pourcentage de NO_2 contenu dans le mélange NO / He a été estimé par absorption U.V. à 435,8 nm ($\sigma_{\text{NO}_2} = 5,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ d'après (Schneider et al., 1987). Pour déterminer la fraction molaire de NO_2 (X_{NO_2} telle que $P_{\text{NO}_2} = X_{\text{NO}_2} \times P_{\text{lue}}$) dans un mélange gazeux, on mesure la pression du mélange (P_{lue}), I_0 et I ; on obtient X_i en traçant $\text{Ln}(I_0 / I)$ en

$$\text{fonction de } P_{\text{lue}} : X_{\text{NO}_2} = \frac{d\left(\text{Ln}\left(\frac{I_0}{I}\right)\right)}{dP_{\text{lue}}} \times \frac{R \times T}{\sigma_{\text{NO}_2} \times l}$$

Etant donné les faibles pressions partielles de NO_2 ($< 0,5$ Torr), il n'a pas été tenu compte de la dimérisation de NO_2 en N_2O_4 ($K_p = (P_{\text{NO}_2})^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 106 \text{ Torr}$ à 298 K, Hills et al., 1987). Une courbe obtenue pour un mélange à 50 % de NO dans He (figure E-1) montre qu'il y a environ 0,7 % de NO_2 dans le mélange NO / He .

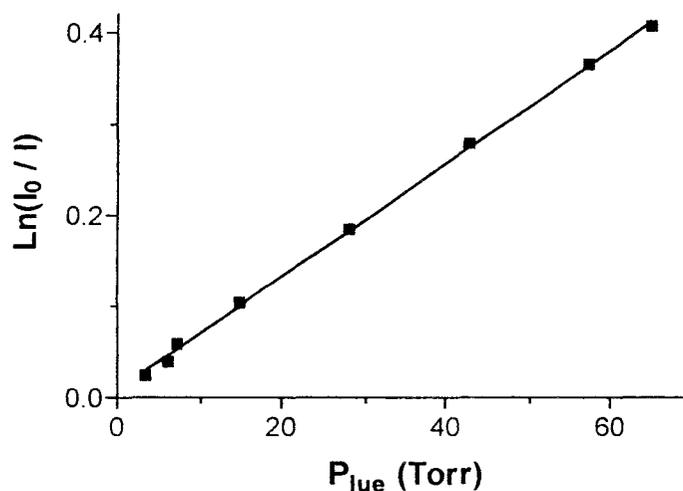


Figure E-1 : Dosage de NO_2 à 435,8 nm

II Dosage de CH₂O par U.V.

L'expérience de photolyse laser a généré le formaldéhyde en le transportant avec un gaz vecteur (He). Sa concentration a été déterminée par absorption U.V. à 312,5 nm, avec la lampe à mercure et un monochromateur équipé de fentes de 50 μm ; puisque le spectre d'absorption est structuré (Rogers, 1990), nous avons déterminé la section efficace d'absorption de CH₂O dans les conditions opératoires de la photolyse laser ; on obtient $\sigma = 7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ (figure E-2). Comme le formaldéhyde (CH₂O) est utilisé pur, $P_{\text{CH}_2\text{O}}$ est la pression P_{lue} et en traçant $\text{Ln}(I_0/I)$ en fonction de P_{lue} , on obtient la section efficace d'absorption de CH₂O à la longueur d'onde voulue :

$$\sigma_{\text{NO}_2} = \frac{d\left(\text{Ln}\left(\frac{I_0}{I}\right)\right)}{dP_{\text{lue}}} \times \frac{R \times T}{l}$$

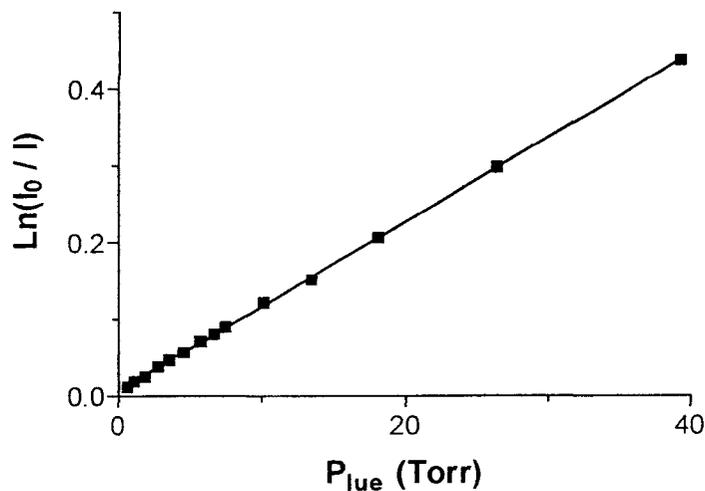


Figure E-2 : Dosage de CH₂O à 312,5 nm

ANNEXE F

**ANALYSE THEORIQUE DE LA DEPENDANCE
EN PRESSION DE LA CONSTANTE DE
VITESSE D'UNE REACTION DE
DISSOCIATION UNIMOLECULAIRE**

Dans notre mémoire de thèse, la dépendance en pression des constantes de vitesse a été étudiée pour deux types de réactions :

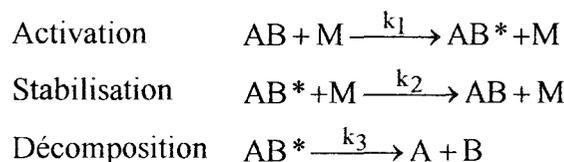
- Réaction de recombinaison bimoléculaire ($\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{k_{\text{rec}}} \text{P}$)
- Réaction de dissociation unimoléculaire ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \xrightarrow{k_{\text{uni}}} \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$)

Afin de rendre compte de ce phénomène, des théories se sont développées : Lindemann, Hinshelwood, RRKM, Troe, etc...

Dans cette annexe, nous développons succinctement les formalismes RRKM et de Troe afin d'exposer les outils théoriques permettant l'analyse de nos données expérimentales. Pour plus de détail, nous vous renvoyons à deux ouvrages très complets (Gardiner W.C. et Troe J. (1984) et Holbrook K.A., Pilling M.J. et Robertson S.H., (1996)).

I Théorie de Lindemann

Les constantes de vitesse de dissociation unimoléculaire ($\text{AB} \xrightarrow{k_{\text{uni}}} \text{A} + \text{B}$) peuvent varier avec la température mais aussi avec la pression. Cette variation avec la pression est due à la compétition entre la décomposition (k_3) et la stabilisation (k_2) de l'espèce intermédiaire dite "activée" (AB^*). Le schéma réactionnel peut être représenté par le mécanisme de Lindemann-Hinshelwood décrit ci-dessous où AB^* doit avoir une énergie minimale (énergie seuil E_0) pour qu'il y ait dissociation (M représente l'ensemble des gaz du réacteur) :



En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire à AB^* , nous pouvons exprimer la constante de vitesse de réaction k_{uni} en fonction des constantes de vitesse k_1 , k_2 et

$$k_3 : v = -\frac{d[\text{AB}]}{dt} = \frac{d[\text{A}]}{dt} = k_{\text{uni}}[\text{AB}] = k_3[\text{AB}^*]$$

$$\text{soit } k_{\text{uni}} = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_3 + k_2 [M]} \quad (\text{I})$$

A partir de la théorie des collisions, Lindemann exprime k_1 et k_2 par les expressions :

$$k_1 = Z_{L-J} \cdot \exp(-E_0/kT) \quad \text{et} \quad k_2 = Z_{L-J}$$

avec Z_{L-J} : fréquence des collisions de Lennard-Jones de AB ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

E_0 : énergie seuil (à 0 K) au delà de laquelle la collision est réactive (J)

k : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température (K)

La constante de vitesse k_{uni} évolue dans trois régimes de pression :

➤ A basse pression ($k_2[M] \ll k_3$) : $\lim_{[M] \rightarrow 0} k_{\text{uni}} = k_1 \cdot [M]$. On définit une constante

bimoléculaire limite basse pression $k_0 = k_1$.

➤ A haute pression ($k_2[M] \gg k_3$) : $\lim_{[M] \rightarrow \infty} k_{\text{uni}} = k_1 \cdot k_3 / k_2$. On définit une constante

monomoléculaire limite haute pression $k_\infty = k_1 \cdot k_3 / k_2$.

➤ Aux pressions intermédiaires, c'est la région dite de "falloff" où k_{uni} augmente avec $[M]$

Par extension, dans ce qui suit, les courbes représentant la variation de k_{uni} (figure F-1) avec la pression seront appelées courbes de falloff ou falloff, expression couramment admise dans la littérature.

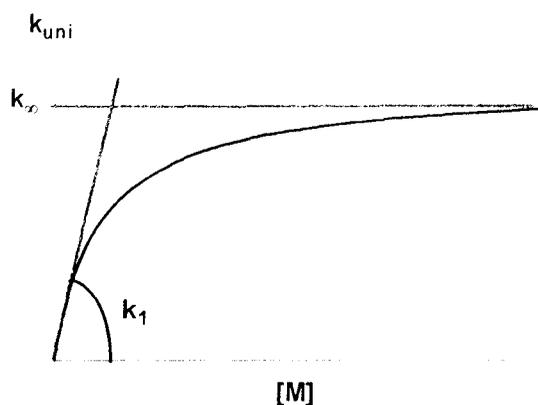
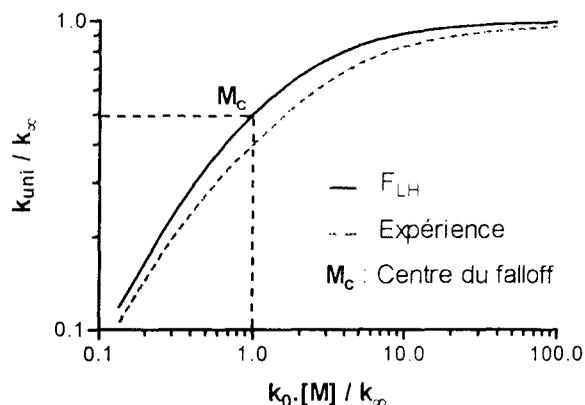
Nous pouvons aussi réécrire k_{uni} en fonction de k_0 et k_∞ :

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_0 \cdot [M]}{1 + \frac{k_0 \cdot [M]}{k_\infty}} \quad (\text{II})$$

Il est intéressant de représenter l'expression II dans le système de coordonnées réduites $y = k_{\text{uni}} / k_\infty$ et $x = k_0 [M] / k_\infty$. Elle prend alors la forme : $y = \frac{x}{1+x}$ à laquelle est associée une courbe unique quelles que soient les valeurs de k_0 et k_∞ du système envisagé. On appelle cette fonction F_{LH} (Lindemann-Hinshelwood) qui s'écrit :

$$F_{\text{LH}} = \frac{k_{\text{uni}}}{k_\infty} = \frac{k_0 [M] / k_\infty}{1 + k_0 [M] / k_\infty} = \frac{x}{1+x} \quad (\text{III})$$

et on définit le "centre" du falloff pour $[M] = [M]_c$ tel que $k_0 [M]_c = k_\infty$; en ce point, $F_{\text{LH}} = 0,5$. La figure F-2 montre cette fonction F_{LH} accompagnée d'une courbe expérimentale ; systématiquement, les courbes de falloff expérimentales sont "plus larges" que la courbe théorique ("broadening" du falloff) et elles se placent au dessous.

Figure F-1 : $k_{\text{uni}} = f([M])$ Figure F-2 : $F_{LH} = f([M])$

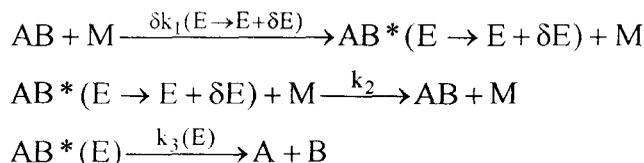
Troe définit F_c donnant la dépression au centre du falloff, d'un falloff expérimental par rapport à l'expression de Lindemann-Hinshelwood dans un diagramme en coordonnées réduites. Cette grandeur (≤ 1) est appelée facteur d'élargissement du falloff (broadening factor). Troe propose une représentation des falloff expérimentaux plus réaliste de la forme :

$$\frac{k_{\text{uni}}}{k_{\infty}} = F_{L-H} \times F_c^{\alpha} \quad \text{avec} \quad \alpha = \left(1 + \left[\frac{\log(k_0[M]/k_{\infty})}{0,75 - 1,27 \cdot \log F_c} \right]^2 \right)^{-1} \quad (\text{IV})$$

Cette procédure sera présentée dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

L'écart entre l'expérience et les résultats de l'analyse de Lindemann-Hinshelwood est dû aux approximations de cette dernière qui néglige en particulier la dépendance des constantes de vitesse k_1 et k_3 avec l'énergie E (E représente l'énergie excédentaire de AB^* par rapport à AB).

Des théories plus élaborées ont donc supplanté celle de Lindemann tout en gardant ses trois étapes de base (activation, stabilisation et décomposition) ; le mécanisme sera alors écrit de façon plus élaborée :



où $\delta k_1(E \rightarrow E + \delta E)$ est la contribution à l'activation de la molécule dans un petit domaine d'énergie δE et $k_3(E)$ est nulle si $E < E_0$. L'expression I de k_{uni} devient :

$$k_{\text{uni}} = \int_{E_0}^{\infty} \frac{k_3(E) \cdot dk_1(E \rightarrow E + \delta E) / k_2}{1 + k_3(E) / k_2[M]} \quad (\text{V})$$

Dans cette annexe, nous n'expliquons que deux théories : la théorie RRKM et le modèle de Troe.

II Théorie RRKM

II-1 Expression des constantes de vitesse

Lorsque $E \gg E_0$, il y a une probabilité accrue de redistribuer l'énergie sur le mode correspondant à la coordonnée de réaction, il paraît donc plus réaliste de considérer une vitesse de décomposition d'autant plus grande que l'énergie E de AB^* est grande. La théorie **Rice Ramsperger Kassel Marcus** (RRKM) prend en compte les dépendances de k_1 et k_3 avec l'énergie E de la façon suivante :

- Le rapport $\delta k_1 / k_2$ est calculé à partir de la thermodynamique statistique (fonctions de partition) en supposant que l'équilibre de Boltzmann est atteint pour AB et $AB^*(E \rightarrow E + \delta E)$; soit :

$$\frac{Q_{AB^*(E \rightarrow E + \delta E)}}{Q_{AB}} = \frac{\delta k_1(E \rightarrow E + \delta E)}{k_2} \text{ et } Q_{AB^*(E \rightarrow E + \delta E)} = \rho(E) \cdot \exp(-E/kT) \cdot \delta E$$

où $Q_{AB^*(E \rightarrow E + \delta E)}$ et Q_{AB} sont respectivement les fonctions de partition des modes actifs de vibration et rotation de AB^* et de AB ; et $\rho(E)$ est la densité d'états au voisinage de E .

- La notion de complexe activé (AB^\ddagger d'énergie $E^\ddagger = E - E_0$) est introduite dans la détermination de $k_3(E)$ et l'étape de dissociation s'écrit : $AB^*(E) \xrightarrow{k_3(E)} AB^\ddagger \rightarrow A + B$

On montre que :

$$k_3(E) = \frac{W(E - E_0)}{h \cdot \rho(E)} \quad \text{(VI)}$$

avec $W(E - E_0)$: nombre d'états de AB^\ddagger compris entre E et $E - E_0$

h : constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$)

Pour calculer $W(E - E_0)$ il conviendra de connaître la topologie de l'état de transition.

Pour comprendre les notations utilisées, un diagramme d'énergie potentielle est présenté figure F-3 pour le schéma réactionnel ci-dessous et dans le cas où l'état de transition est serré ("tight"), c'est-à-dire que la position de AB^\ddagger est bien localisée sur le chemin réactionnel :

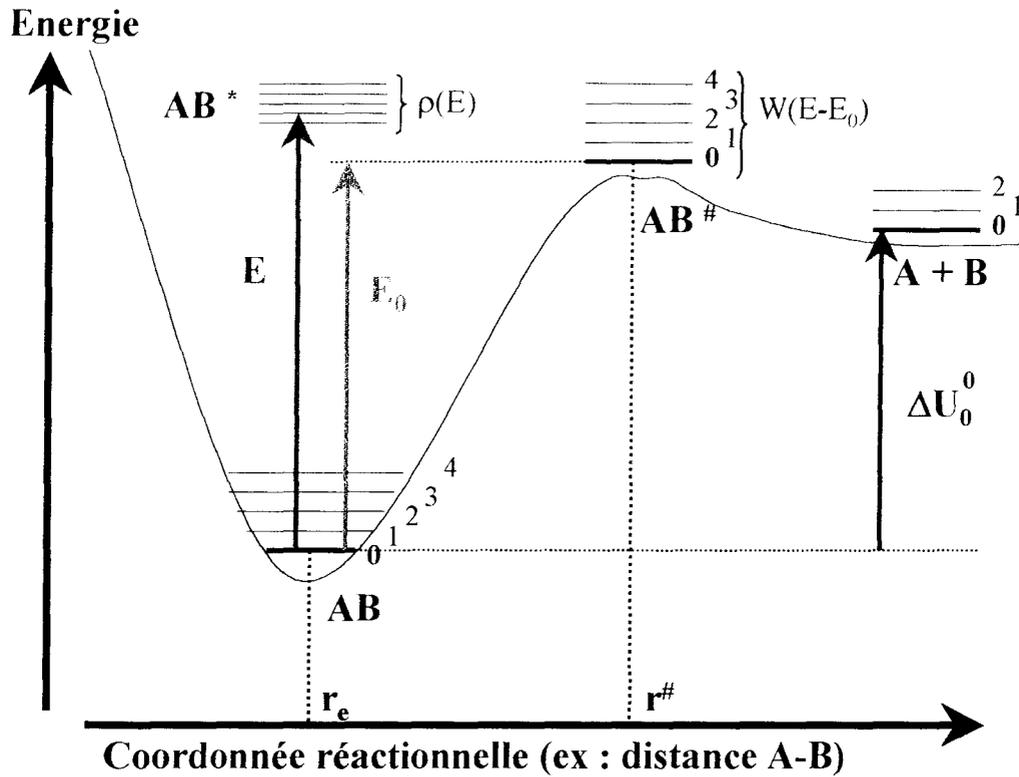


Figure F-3 : Diagramme d'énergie potentielle

A une énergie donnée, il correspond une constante de vitesse dite microcanonique et l'expression canonique s'obtient après avoir intégré sur toutes les énergies comprises entre E_0 et l'infini ; avec le formalisme RRKM, l'expression V de k_{uni} devient :

$$k_{uni} = \frac{1}{Q_{AB}} \int_{E_0}^{\infty} \frac{Z_{L-J}[M] \cdot W(E - E_0) / h}{Z_{L-J}[M] + W(E - E_0) / (h \cdot \rho(E))} \cdot \exp(-E/kT) \cdot dE \quad (\text{VII})$$

Nous pouvons aussi exprimer les valeurs limites de constantes de vitesse k_0 et k_{∞} ; puisque les collisions sont supposées fortes, nous déterminons k_0^{sc} ("strong collision") et k_{∞} :

$$k_0^{sc} = \frac{Z_{L-J}}{Q_{AB}} \int_{E_0}^{\infty} \rho(E) \cdot \exp(-E/kT) \cdot dE \quad (\text{VIII-a})$$

$$k_{\infty} = \frac{1}{h \cdot Q_{AB}} \int_{E_0}^{\infty} W(E - E_0) \cdot \exp(-E/kT) \cdot dE \quad (\text{VIII-b})$$

Dans les calculs de $\rho(E)$, Q_{AB} et $W(E-E_0)$, seuls les degrés de liberté dits actifs (vibrations et rotations internes) sont considérés ; cependant, l'énergie des rotations externes peut aussi contribuer à la réaction (effet centrifuge). Ce phénomène est pris en compte en considérant le rotateur en K (rotateur ayant le plus petit moment d'inertie) comme un mode actif couplé aux vibrations de la molécule et de l'état de transition ; pour les deux rotateurs en J, dans le cas le plus simple, on multiplie $k_3(E)$ par un facteur centrifuge égal au rapport des fonctions de partition rotationnelles de l'état de transition et de la molécule ($Q_{rot,J}^{\#} / Q_{rot,J}$).

Notons que la valeur de k_{∞} calculée par l'expression VIII-b n'est autre que celle issue de la Théorie de l'Etat de Transition (TET) :

$$k_{\infty} = \frac{k.T}{h} \cdot \frac{Q_{AB^{\#}}}{Q_{AB}} \cdot \exp(-E_0/k.T) = A_{\infty} \cdot \exp(-E_{\infty}/k.T) \quad (\text{IX})$$

où $A_{\infty} = \frac{k.T}{h} \cdot \exp(1 + \Delta S^{0\#}/R)$

avec $Q_{AB^{\#}}$: fonction de partition des modes actifs de vibration et rotation de $AB^{\#}$

A_{∞} : facteur préexponentiel de la constante limite haute pression (s^{-1})

E_{∞} : énergie d'activation de la constante limite haute pression (J)

$\Delta S^{0\#}$: entropie d'activation de la réaction ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

Si les fonctions de partition sont connues, alors les deux calculs de A_{∞} (RRKM et TET) peuvent être menés simultanément et doivent être identiques.

II-2 Principe du calcul

Les paramètres nécessaires au calcul de k_{uni} (équation VII) et donc des fonctions de partition, des nombre et densité d'états, sont les caractéristiques structurales de l'espèce AB et de l'état de transition $AB^{\#}$ (fréquences de vibration et moments d'inertie) et la hauteur de la barrière E_0 . Ces données peuvent être obtenues à partir de méthodes d'optimisation de structure comme les calculs *ab initio*. Les paramètres de Lennard-Jones nécessaires au calcul de $Z_{L,J}$ sont obtenus à partir de tables.

Concrètement, le calcul RRKM s'effectue avec le programme FALLOFF de W. Forst (Forst, 1993 (a)) dans lequel on injecte les données d'entrées (fréquences, moments d'inertie, paramètres de Lennard-Jones) et on assimile tous les degrés de liberté internes à des vibrations et les rotations externes à celles d'une toupie symétrique. Ensuite le programme calcule les fonctions de partition à partir des équations de la thermodynamique statistique et les nombre et densité d'états par la transformée de Laplace inverse des fonctions de partition. Les constantes de vitesse microcanoniques $k_3(E)$ sont alors établies pour 15 valeurs de l'énergie supérieures à E_0 . Ensuite, pour chaque valeur de la pression (donc de $[M]$), k_{uni} est obtenue par une intégration de Gauss-Laguerre à 15 points de l'expression VII.

Le calcul de k_0^{SC} étant effectué dans l'hypothèse des collisions fortes, k_0^{SC} est toujours supérieur à k_0^{exp} . On introduit donc un facteur $\beta_c = k_0^{\text{exp}} / k_0^{\text{SC}}$ appelé efficacité des collisions et on remplace $Z_{\text{L-J}}[M]$ par $\beta_c \cdot Z_{\text{L-J}}[M]$; la valeur de β_c est alors ajustée lors de la confrontation entre le calcul de k_{uni} et les valeurs expérimentales à basse pression. Cette valeur de β_c est fonction du gaz diluant qui assure les collisions; à 298 K, elle est de l'ordre de 0,1 dans le cas de l'hélium et 0,2 dans le cas de l'azote.

La valeur de k_∞ (équation IX) dépend de la fonction de partition de l'état de transition et est donc fortement liée à la structure de celui-ci.

La procédure d'analyse d'un ensemble de résultats expérimentaux sera la suivante. On introduit dans le calcul RRKM les paramètres structuraux et énergétiques résultants d'un calcul *ab initio* et on développe le calcul pour tout le domaine de pression envisagé. Un falloff RRKM est obtenu à une température donnée en supposant une valeur de $\beta_c \cong 0,1$ si le gaz porteur est l'hélium. Il est comparé aux points expérimentaux et si l'accord est satisfaisant, le calcul est repris aux différentes températures expérimentales pour être comparé à l'expérience. Si l'ensemble ne convient pas, on est amené à ajuster la valeur de E_0 qui est, de loin, le paramètre le plus sensible. On peut ensuite, éventuellement, ajuster plus finement le calcul sur l'expérience en modifiant la structure de AB^\ddagger et donc l'entropie d'activation de la réaction. Une telle analyse permet donc d'extraire de l'expérience les valeurs de l'énergie seuil E_0 et de l'entropie d'activation $\Delta S^{0\ddagger}$ de la réaction, et produit les falloff RRKM correspondants.

II-3 Cas particuliers des états de transition lâches : réaction de recombinaison sans barrière

Les réactions de recombinaison sont les réactions inverses des réactions de dissociation et leurs constantes de vitesse sont reliées par la constante d'équilibre (K_c) selon :

$$K_c = \frac{k_{\text{rec}}}{k_{\text{uni}}} = \frac{Q_{\text{AB,tot}}}{Q_{\text{A,tot}} \cdot Q_{\text{B,tot}}} \cdot \exp(-\Delta H_0^0/kT)$$

où $Q_{\text{AB,tot}}$, $Q_{\text{A,tot}}$ et $Q_{\text{B,tot}}$ sont respectivement les fonctions de partition totale de AB, A et B et ΔH_0^0 est l'enthalpie de réaction à 0 K.

Par conséquent, si k_{uni} varie avec la pression, il en sera de même pour k_{rec} . L'analyse RRKM est toujours effectuée sur la réaction de décomposition et pour obtenir k_{rec} , il suffit de multiplier k_{uni} par K_c . Il convient alors de veiller à la cohérence de l'ensemble, et donc de s'assurer que les calculs de K_c et de k_{uni} sont réalisés avec les mêmes paramètres structuraux et énergétiques.

Pour calculer le nombre d'états de AB^\ddagger , il faut en connaître la structure et donc la position. Dans le cas d'un état de transition serré, sa position est localisée au sommet de la barrière d'activation et sa structure peut être déterminée par un calcul quantique. Dans le cas des réactions de recombinaison sans barrière d'énergie potentielle (partie gauche du diagramme d'énergie potentielle de la figure F-4), il est difficile de déterminer une valeur critique de la coordonnée de réaction à laquelle correspondrait AB^\ddagger . On parle alors d'un complexe lâche ("loose") dont la structure sera proche de celle des produits. La réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO} + \text{M}$ relève de ce cas.

Différentes approches sont alors développées pour localiser ce complexe lâche, et quel que soit le raffinement de la méthode, il sera fait appel de façon plus ou moins évidente à un paramètre permettant d'ajuster le calcul sur les résultats expérimentaux obtenus aux plus hautes pressions. Ce sont en effet ces résultats qui reflètent le mieux les caractéristiques de AB^\ddagger .

Deux points doivent d'abord être indiqués :

- 1) la prise en compte de l'énergie rotationnelle totale de la molécule qui se dissocie fait apparaître un maximum dans la fonction énergie potentielle : la barrière centrifuge
- 2) dans la molécule évoluant des réactifs vers les produits, on distingue deux types de degrés de liberté de vibration :

- les modes de vibration dits "conservés" qui se retrouvent peu modifiés dans les produits. On attribue donc à AB^\ddagger les fréquences de vibration des produits.
- les modes de vibration dits "transitionnels" qui disparaissent dans les produits (balancement, torsion). Dans AB^\ddagger , ces vibrations sont assimilées à des rotateurs corrélés avec les rotations totales des produits.

Une approche simple, modèle de Gorin modifié, localise AB^\ddagger au sommet de la barrière centrifuge. La structure de l'état de transition est établie de la façon suivante : on attribue les fréquences de vibration des produits aux degrés de liberté conservés et on assimile les degrés de liberté transitionnels à des rotateurs internes empêchés (bloqués). Les moments d'inertie de ces rotateurs empêchés sont ceux des fragments affectés d'un coefficient inférieur à 1. Ce facteur peut alors être pris comme paramètre ajustable, ou être évalué en déterminant géométriquement les angles de blocages de ces rotateurs. Cette évaluation dépend des hypothèses de départ : position de la barrière centrifuge (et donc du type de potentiel choisi) et encombrement attribué à chaque atome. Pratiquement et le plus souvent, la distance entre AB et AB^\ddagger le long de la coordonnée réactionnelle sera prise comme paramètre ajustable.

Une procédure plus élaborée consiste à déterminer variationnellement le long de la coordonnée de réaction, le nombre d'états de l'espèce ($W(E-E_0)$) de l'équation VI) qui se dissocie. L'état de transition est alors placé à la distance correspondant au minimum de ce nombre. Il faut souligner que ce calcul nécessite des hypothèses sur le potentiel sous lequel s'effectue la réaction et surtout sur une fonction d'interpolation permettant de définir comment évoluent les différents degrés de liberté entre la molécule de départ et les produits de la dissociation (*Forst, 1991 et Forst et Caralp, 1991*). Cette fonction présente un paramètre ajustable.

Le paragraphe suivant présente l'analyse de l'évolution du système $CH_3O + NO$ à deux chemins de réaction dans lequel interviennent deux voies de décomposition unimoléculaire : une voie d'entrée dont l'état de transition lâche sera étudié par une procédure variationnelle ; une voie de sortie dont l'état de transition serré sera étudié par la procédure du II-2.

III Traitement d'une réaction à deux chemins avec un formalisme RRKM : Cas de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} + \text{M}$

Le mécanisme proposé et le diagramme d'énergie correspondant (figure F-4) sont présentés ci dessous :

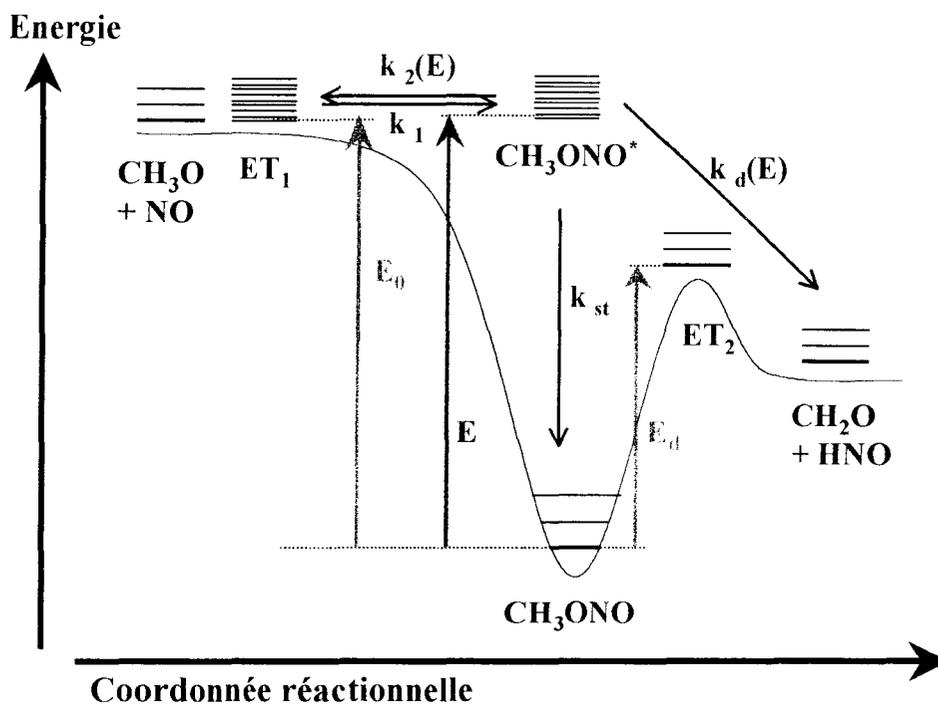
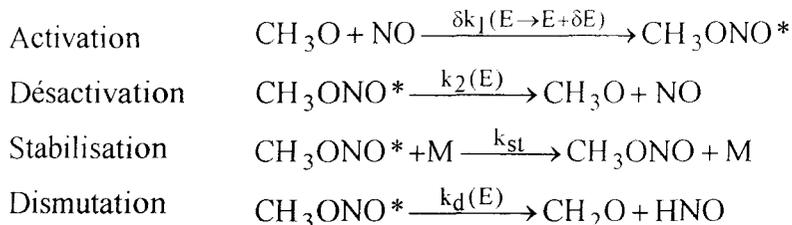
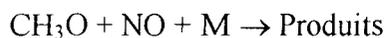


Figure F-4 : Diagramme d'énergie potentielle de la réaction



La réaction de recombinaison produit l'espèce CH_3ONO^* avec une énergie E au moins égale à l'énergie E_0 . Cette espèce peut :

- soit se stabiliser : constante de vitesse k_{st} qui dépend de la pression.
- soit se redissocier : constante de vitesse microcanonique $k_2(E)$.
- soit donner les produits $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$: constante de vitesse microcanonique $k_d(E)$.

La procédure d'analyse cinétique d'un tel système est celle proposée par *Berman et Lin, 1983*. Dans l'approximation d'un état quasi-stationnaire de l'espèce CH_3ONO^* (E) nous obtenons l'expression de la constante de vitesse k_{loss} (l'origine des énergies est prise au niveau fondamental de CH_3ONO) :

$$k_{\text{loss}} = \frac{Q_{t,r,e}}{Q_{\text{CH}_3\text{O}} \cdot Q_{\text{NO}}} \int_0^{\infty} \frac{k_{\text{st}} \cdot [\text{M}] + k_d(E)}{k_{\text{st}} \cdot [\text{M}] + k_d(E) + k_2(E)} \cdot k_2(E) \cdot \rho(E) \cdot \exp(-E^+ / kT) \cdot dE^+ \quad (\text{X})$$

avec $Q_{t,r,e}$: fonction de partition (translation, rotation et électronique) de CH_3ONO

$Q_{\text{CH}_3\text{O}}$ et Q_{NO} : fonction de partition totale de CH_3O et de NO

E^+ : énergie excédentaire de CH_3ONO^* , soit $(E - E_0)$

En toute rigueur, la variable des équations X, XI et XIII est E^+ ; il faudrait donc écrire $k_i(E^+ + E_0)$ et $\rho(E^+ + E_0)$; pour simplifier l'écriture nous écrivons $k_i(E)$ et $\rho(E)$.

Les constantes microcanoniques ($k_2(E)$ et $k_d(E)$) sont données par l'expression VI et la constante de stabilisation $k_{\text{st}} = \beta_c Z_{LJ} [\text{M}]$ est la fréquence effective des collisions.

La constante de vitesse k_{loss} peut être divisée en deux composantes liées aux deux chemins possibles : la réaction de stabilisation formant CH_3ONO et la réaction de dismutation formant CH_2O et HNO ; et nous pouvons écrire : $k_{\text{loss}} = k_{\text{loss, st}} + k_{\text{loss, d}}$

$$k_{\text{loss, st}} = \frac{Q_{t,r,e}}{Q_{\text{CH}_3\text{O}} \cdot Q_{\text{NO}}} \int_0^{\infty} \frac{k_{\text{st}} \cdot [\text{M}]}{k_{\text{st}} \cdot [\text{M}] + k_d(E) + k_2(E)} \cdot k_2(E) \cdot \rho(E) \cdot \exp(-E^+ / kT) \cdot dE^+ \quad (\text{XI})$$

$$k_{\text{loss, d}} = \frac{Q_{t,r,e}}{Q_{\text{CH}_3\text{O}} \cdot Q_{\text{NO}}} \int_0^{\infty} \frac{k_d(E)}{k_{\text{st}} \cdot [\text{M}] + k_d(E) + k_2(E)} \cdot k_2(E) \cdot \rho(E) \cdot \exp(-E^+ / kT) \cdot dE^+$$

L'intérêt de cette représentation est de clairement montrer qu'à pression nulle, la constante de vitesse k_{loss} ne tend pas vers zéro mais vers une valeur finie due à la réaction de dismutation : nous aurons une courbe de falloff sigmoïde. En outre, nous voyons apparaître les rapports de branchement des voies réactionnelles définies comme :

$$R_{\text{CH}_3\text{ONO}} = \frac{k_{\text{loss, st}}}{k_{\text{loss}}} \quad \text{et} \quad R_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{k_{\text{loss, d}}}{k_{\text{loss}}} \quad (\text{XII})$$

Dans les expressions ci-dessus il n'est pas explicitement tenu compte de l'effet centrifuge dû à l'énergie rotationnelle externe du rotateur en J de CH_3ONO . Une procédure plus élaborée que celle mentionnée dans le paragraphe II-1 a été mise en œuvre pour traiter ce problème : on tient compte non seulement de l'énergie de la molécule mais encore de son moment angulaire J ; les constantes microcanoniques sont alors notées $k(E, J)$. Pratiquement,

pour une valeur donnée de J on calcule les constantes $k(E)$ et on intègre l'équation X pour obtenir $k_{\text{uni}}(J)$ en remplaçant $Q_{t, r, e}$ par $Q_{\text{CH}_3\text{ONO}}^{e, t}$ (fonction de partition électronique et de translation de CH_3ONO). On somme ensuite sur une distribution de Boltzmann des J et l'expression X s'écrit alors : $k_{\text{loss}} = \sum_J k_{\text{uni}}(J).P(J)$ soit :

$$k_{\text{loss}} = \frac{Q_{\text{CH}_3\text{ONO}}^{e, t}}{Q_{\text{CH}_3\text{O}}Q_{\text{NO}}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \int_0^{\infty} \frac{k_{\text{st}}[M] + k_{\text{d}}(E, J)}{k_{\text{st}}[M] + k_{\text{d}}(E, J) + k_2(E, J)} \times k_2(E, J) \rho(E, J) e^{-E^+ / RT} dE^+ \quad \text{(XIII)}$$

Comme la position du complexe activé lâche de la voie d'entrée dépend de J , il convient de développer une procédure variationnelle pour déterminer sa position. Le programme INTERVAR (*Forst et Caralp, 1991 et Forst, 1993 (b)*) recherche l'état de transition selon la procédure décrite ci-dessous.

Pour chaque valeur de J on détermine un potentiel effectif : $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + B_e(r_e/r)^2 J(J+1)$ où $V(r)$ est pris comme une fonction de Morse, r_e est la longueur de liaison $\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}$ à l'équilibre et B_e est la constante rotationnelle du rotateur en J de la molécule.

La fonction de partition de l'état de transition $Q^\ddagger(r)$ dépend de la distance r (coordonnée de réaction) et pour rendre compte de ce phénomène, on utilise une fonction d'interpolation $S(r)$ qui caractérise l'évolution du système en reliant $Q^\ddagger(r)$ aux fonctions de partition du réactif et des produits : $\ln Q^\ddagger(r) = (\ln Q_{\text{réactif}})S(r) + (\ln Q_{\text{produits}})[1-S(r)]$

où la fonction d'interpolation est une fonction de Gauss : $S(r) = \exp\left\{-c \cdot (r-r_e)^2\right\}$ et le paramètre ajustable est "c".

La transformée de Laplace inverse de $Q^\ddagger(r)$ donne le nombre d'états de l'espèce évoluant le long de r ; et l'état de transition est placé au minimum de ce nombre d'états. Pratiquement on ajustera le paramètre "c" de façon à retrouver les valeurs expérimentales obtenues aux plus hautes pressions et à température ambiante, là où le plus grand nombre de résultats expérimentaux est généralement disponible. Cette valeur sera ensuite conservée dans tout le domaine de température.

Comme nous l'avons déjà dit, le traitement de la voie de sortie est plus simple. La structure de l'état de transition serré est donnée par un calcul quantique et le nombre d'état de ce complexe activé (nécessaire au calcul de $k_{\text{d}}(E)$) est obtenu par transformée de Laplace inverse de la fonction de partition de vibration de celui-ci.

IV Formalisme de Troe

Le calcul RRKM étant complexe, Troe a développé une procédure permettant de déterminer de façon simple le falloff d'une réaction donnée. Il propose une expression analytique de la dépendance en pression et température d'une constante de vitesse unimoléculaire présentant trois paramètres (expression IV). Les trois paramètres k_0 ($= k_0^{\text{exp}}$), k_∞ et F_c doivent être déterminés à partir des caractéristiques structurales et thermiques du système.

La réaction de décomposition unimoléculaire de l'éthoxyle a été analysée par les deux formalismes RRKM et de Troe ; c'est pourquoi nous présentons les grandes lignes de cette dernière méthode appliquée à notre cas.

Nous avons vu (paragraphe II-1) que la théorie RRKM conduit à l'expression VIII-a de k_0^{sc} où le calcul réalise essentiellement une intégration entre E_0 et l'infini du produit $\rho(E) \cdot \exp(-E/kT) dE$. Troe, 1977 (b) propose de remplacer cette intégration par la valeur de $\rho(E)$ à $E = E_0$ multipliée par un facteur $F(E)$ qui tient compte de la dépendance en énergie de $\rho(E)$. D'autres facteurs sont aussi introduits pour tenir compte de l'effet rotationnel et de l'anharmonicité des vibrations. On obtient ainsi l'expression factorisée de Troe :

$$k_0^{\text{sc}} = \frac{Z_{L-J}}{Q_{AB}} \cdot \rho(E_0) \cdot kT \cdot \exp(-E_0 / kT) \cdot F(E) \cdot F_{\text{rot}} \cdot F_{\text{anh}} \quad (\text{XIV})$$

avec $\rho(E_0)$: densité d'états à l'énergie seuil E_0

$F(E)$: prend en compte la dépendance de la densité d'états vibrationnels avec l'énergie

F_{rot} : prend en compte la dépendance de E_0 et de $\rho(E)$ avec le niveau rotationnel de la molécule (\approx facteur centrifuge en RRKM)

F_{anh} : prend en compte l'anharmonicité de vibration

Une évaluation satisfaisante de ces différents termes peut être obtenue connaissant les fréquences vibrationnelles et les moments d'inertie de la molécule ainsi que l'énergie seuil E_0 .

Comme il a été vu dans le paragraphe I, le facteur d'élargissement du falloff, F_c , chiffre l'écart d'un falloff expérimental à un falloff Lindemann-Hinshelwood. Cet écart est dû à la non prise en compte de l'effet des collisions faibles et de la dépendance en énergie de la

constante de vitesse de dissociation. Ce facteur est donc exprimé sous forme du produit de deux paramètres relatifs à ces effets (*Troe, 1979*) :

$$F_c = F_c^{\text{wc}} \cdot F_c^{\text{sc}} \quad (\text{XV})$$

F_c^{wc} : F_c ("weak collision") est relié empiriquement à l'efficacité collisionnelle par :

$$F_c^{\text{wc}} = \beta_c^{0,14} \quad (\text{Gilbert et al., 1983}).$$

F_c^{sc} : F_c ("strong collision") se calcule à partir des données *ab initio* (E_0 , fréquences de vibration de la molécule et de l'état de transition) (*Troe, 1979 et 1983*).

Troe, 1977(a) a aussi établi une relation entre β_c et $\langle \Delta E \rangle$ qui est l'énergie moyenne transférée par collisions :

$$\frac{\beta_c}{1 - \sqrt{\beta_c}} = - \frac{\langle \Delta E \rangle}{F(E) \cdot k \cdot T} \quad \text{avec} \quad F(E) = \frac{\int_{E_0}^{\infty} \rho(E) \cdot \exp(-E / kT) \cdot dE}{\rho(E_0) \cdot \exp(-E_0 / kT) \cdot k \cdot T} \quad (\text{XVI})$$

La valeur de $\langle \Delta E \rangle$ dépend de la taille, des énergies de liaisons, de l'énergie seuil, etc... du système étudié ; elle peut donc être comparée à la valeur obtenue pour des systèmes équivalents (*Hippler et Troe, 1989*).

Dans le cas de la réaction de dissociation de l'éthoxyle, l'approche Troe a consisté au calcul de k_0^{sc} et F_c ; la valeur de k_∞ a été calculée à partir de la Théorie de l'Etat de Transition et des calculs *ab initio*.

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

Bibliographie

Baulch D.L., Campbell I.M. et Saunders S.M., "The Rate Constants for the Reaction of the Hydroxyl Radical with Methyl, n-Propyl and n-Butyl Nitrites", *Int. J. Chem. Kin.*, 17, 355 (1985)

Berman M.R. et Lin M.C., "Kinetics and Mechanism of the CH + N₂ Reaction. Temperature- and Pressure-Dependence Studies and Transition-State-Theory Analysis" *J. Phys. Chem.*, 87, 3933 (1983)

Brown H.W. et Pimentel G.C., "Photolysis of Nitromethane and of Methyl Nitrite in an Argon Matrix ; Infrared Detection of Nitroxyl, HNO", *J. Chem. Phys.*, 29, 883 (1958)

Forst W., "Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition function, with examples : CH₃ + H, CH₃ + CH₃" *J. Phys. Chem.*, 95, 3612 (1991)

Forst W. et Caralp F., "Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition function. Part 2 : CX₃ + O₂ (X = H, F, Cl)" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 2307 (1991)

Forst W., Programm FALLOFF, QCMP, 119, *Quantum Chem. Program. Exch.*, 13, 21 (1993) (a)

Forst W., Programm INTERVAR, QCMP, 121, *Quantum Chem. Program. Exch.*, 13, 21 (1993) (b)

Gardiner W.C. et Troe J., *Combustion Chemistry*, Gardiner, New-York, 173 (1984)

Gilbert R.G., K. Luther et Troe J., "Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak collision rate constants", *J. Phys. Chem.*, 87, 169 (1983)

Handbook of Heat Transfer, Rohsenow W.M. et Hartnett J.P., Mc Graw-Hill, Inc., p 2-117 (1973)

Handbook of Heat Transfer Fundamentals, 2^{ème} édition, Rohsenow W.M., Hartnett J.P. et Ganic E.N., Mc Graw-Hill, Inc. (1985), table 75

Hills A.J., Cicerone R.J., Calvert J.G. et Birks J.W., "Kinetics of the Reactions of S₂ with O, O₂, O₃, N₂O, NO and NO₂", *J. Phys. Chem.*, 91, 1199 (1987)

Hippler H. et Troe J., "Bimolecular Collisions", Baggott J.E. et Ashfold M.N., The Royal Society of Chemistry, London, p 209 (1989)

Hirschfelder J.O., Curtiss C.F. et Bird R.B., "Molecular theory of gases and liquids", Wiley, p 538 (1954)

Holbrook K.A., Pilling M.J. et Robertson S.H., "Unimolecular Reactions" (2^{ème} édition), Wiley, New-York (1996)

Howard C.J., "Kinetic measurements using flow tubes", J. Chem. Soc., 338 (1935)

Rogers J.D., "Ultraviolet Absorption Cross Sections and Atmospheric Photodissociation Rate Constants of Formaldehyde", J. Phys. Chem., 94, 4011 (1990)

Schneider W., Moortgat G.K., Tyndall G.S. et Burows J.P., "Absorption cross-sections of NO₂ in the UV and visible region (200-700 nm) at 298 K", Journal of Photochem. Photobiol. A, p 195 (1987)

Spence R. et Wild W., "The Preparation of Liquid Monomeric Formaldehyde", J. Phys. Chem., 83, 3 (1979)

Tartre P., "Rotational Isomerism as a General Property of Alkyl Nitrites", J. Chem. Phys., 20, 1570 (1952)

Temps F. et Wagner H.Gg., "Kinetics of the Reactions of HCO with HCO and O₂", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 410 (1984)

Troe J., "Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. I. Solutions of the master equation", J. Chem. Phys., 66, 4745 (1977) (a)

Troe J., "Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. II. Strong collision rate constants. Applications", J. Chem. Phys., 66, 4758 (1977) (b)

Troe J., "Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory", J. Phys. Chem., 83, 114 (1979)

Troe J., "Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong collision rate constants", J. Phys. Chem., 87, 161 (1983)

Tylan, "Mass Flow Controllers FC-260, FC-261 and FC-262", Instruction manual (1994)

