

numéro d'ordre : 3442

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

par

Eric DELBOS

**Application de la photolyse laser couplée à la
fluorescence induite par laser à l'étude de la
réactivité de radicaux de type vinoxyle**

soutenue le 12 mars 2004, devant la commission d'examen composée de :

président :	Dr. P. Devolder
directeur de thèse :	Dr. C. Fittschen
codirecteur de thèse :	Dr. B. Lemoine
rapporteurs :	Pr. H. Hippler Dr. S. Le Calvé
examineur :	Dr. B. Viskolcz

A Sophie
A Gaétan, Christianne, Claudine
A mes parents, mes sœurs
A mes amies, mes amis

Remerciements

Le présent rapport est l'aboutissement de trois années et demie de travail au laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A). Si j'ai pu arriver à ce résultat, c'est grâce aux aides morale, scientifique et physique apportées par un grand nombre de personnes. Je tiens à leur faire part de ma gratitude.

La première à qui je souhaite exprimer ma reconnaissance est Sophie. Je la remercie d'avoir accepté de me suivre dans le Nord, d'avoir subi ma thèse, de l'avoir lue et relue. Je la remercie pour sa patience, son attention et son soutien quotidien. Pour sa présence et mon bien-être, merci.

Ensuite, je tiens à remercier Madame Christa Fittschen, Chargée de Recherches au CNRS, ma directrice de thèse. Je lui suis reconnaissant de m'avoir donné la chance de faire cette thèse malgré ma formation de physicien. Je la remercie pour avoir toujours été patiente, pédagogue, disponible, confiante et de bonne humeur. Merci aussi pour m'avoir offert la possibilité de faire plusieurs séjours dans des laboratoires à l'étrangers. Enfin, Christa m'a laissé beaucoup de liberté pour agir, pour travailler et elle, elle n'a jamais essayé de me dissuader de rédiger ma thèse avec le logiciel L^AT_EX. Pour tout ceci et pour les plaquettes de chocolat, merci.

La troisième personne à laquelle je veux témoigner ma gratitude est Monsieur Bernard Lemoine, Chargé de Recherches au CNRS, mon codirecteur de thèse. Lui aussi m'a beaucoup apporté. Je regrette profondément que nous n'ayons pu travailler plus longtemps ensemble. Cependant, j'ai pu partager avec lui mes goûts pour la montagne et pour la photographie. J'ai eu beaucoup de plaisir à discuter sur l'astronomie et la vidéo. Je lui dois aussi mes connaissances dans le logiciel POV-Ray, et ses retouches sur mon schéma du montage expérimental (page 22) que Christa détestait. Merci pour tout.

Je remercie Monsieur Pascal Devolder, Directeur de Recherches au CNRS. Bien que je n'ai pas travaillé directement avec lui, je l'ai côtoyé quotidiennement, et j'ai beaucoup apprécié sa gentillesse, son humour et sa bonne humeur. Je le remercie aussi pour la coupole de Saint-Omer et pour le "Grand-Paradis". Enfin, je le remercie pour avoir accepté d'être membre de ma commission d'examen (alors que le 12 mars 2004, à 14h, il aurait pu, et sans doute préféré, fouler les pavets lillois, une banderole à la main, pour sauver la Recherche Française).

Je remercie le Professeur Horst Hippler, Président de l'Université de Karlsruhe (Allemagne), le Docteur Stéphane Le Calvé, Chargé de Recherches au CNRS et le Docteur Bella Viskolcz, Chercheur à l'Université de Szeged (Hongrie) pour avoir accepté de faire partie de la commission examinant mes travaux.

Je remercie Messieurs Benjamin Hanoune, Chargé de Recherches au CNRS, et Lahcen ElMaimouni, Enseignant-Chercheur à l'Université Moulay Ismail (Maroc). J'ai eu beaucoup de contacts avec eux, ils se sont toujours montrés agréables et prévenants

à mon égard.

Ensuite, je tiens à témoigner ma reconnaissance envers le directeur du laboratoire, le Professeur Jean François Pauwels, ainsi qu'envers l'ensemble du personnel du PC2A. De près ou de loin, ils ont tous participé à mes travaux et m'ont souvent rendu de grands services. Merci à vous Jean-Jacques Ledee, Mariska Lemenu, Valérie Vilain, Patrick Bartier, Pascal Demaux, Sylvie Gosselin, Gabriel Maille, Bernard Lhoyez, Paul Mailliot et Francis Clermont. Je veux exprimer une reconnaissance spéciale pour Jean-Jacques qui a souvent accepté de me sortir de mes problèmes avec mon ordinateur personnel, pour Pascal qui s'est révélé être un fidèle des soirées "Loups-garous", et pour Sylvie qui, avec Monsieur Nicolas Visez, m'a beaucoup aidé dans la préparation de mes enseignements.

Je remercie les CAKES du C11, c'est à dire tous, ou presque tous, les étudiants du PC2A, qui m'ont supporté pendant ma thèse. J'ai passé de très bons moments avec eux, au laboratoire, chez moi ou ailleurs. Merci spécial à Sabine, Guillaume, Nicolas et Corinne.

Merci à mes parents de m'avoir permis de passer autant d'années à l'Université, et d'atteindre ce niveau. Merci d'avoir su me motiver quand c'était nécessaire. Ils ont largement contribué à ma carrière d'étudiant. Merci pour ça et pour le reste...

Merci à Brigitte et François Herlemont pour m'avoir grandement simplifié la vie quand je suis arrivé à Lille, au début de mon DEA et pour ensuite avoir été toujours accueillants et agréables.

Enfin, je suis reconnaissant envers toutes les personnes, que je ne connais pas et que je ne connaîtrai jamais, qui ont contribué à l'élaboration du langage L^AT_EX. J'ai eu beaucoup de satisfaction à l'utiliser, il a rendu la rédaction de ce rapport beaucoup moins fastidieuse et pénible que ce qu'elle aurait pu être avec ...

Table des matières

Table des figures	V
Table des tableaux	VII
Introduction générale	1
I Bases de cinétique chimique	5
Introduction	7
I.A Les cinétiques simples	7
I.A.1 Définitions	7
I.A.1.a La constante de vitesse	7
I.A.1.b L'ordre d'une réaction	8
I.A.1.c La moléularité	8
I.A.2 Dépendance en température des constantes de vitesse	9
I.A.3 Dépendance en pression des constantes de vitesse	10
I.B Les équilibres	15
I.B.1 La constante d'équilibre	15
I.B.2 Effet de la température sur la constante d'équilibre	16
I.B.3 Effet de la pression sur la constante d'équilibre	18
II Montage expérimental	19
Introduction	21
II.A Les réacteurs	21
II.A.1 Le réacteur basses pressions	21
II.A.2 Le réacteur hautes pressions	23
II.B Les réactifs	23
II.B.1 Etudes à basses pressions	23
II.B.2 Etudes à hautes pressions	24
II.B.3 Génération des radicaux	26
II.C La détection	27
II.C.1 Méthode	27
II.C.2 Mesure de la fluorescence	28
II.C.3 Excitation	29
II.D L'acquisition	30
II.D.1 Principe	30
II.D.2 Méthode	31
II.D.2.a Calculs des délais	31
II.D.2.b Mesure du signal résiduel	32
II.D.2.c Mesure de l'intensité de fluorescence	33

II.D.3	Organisation de l'acquisition	33
II.D.3.a	Le délai minimal	34
II.E	L'exploitation	34
II.E.1	En absence d'équilibre	34
II.E.1.a	Mécanisme	34
II.E.1.b	Démarche expérimentale	36
II.E.2	En présence d'équilibre	38
II.E.2.a	Mécanisme simple	38
II.E.2.b	Effet de la variation de la concentration des réactifs sur les équilibres	40
II.E.2.c	Mécanisme plus complexe	40
II.E.2.d	Procédure d'extraction des constantes de vitesse	43
III	Bibliographie	47
Introduction	49
III.A	Présentation du radical vinoxyle : bibliographie	49
III.A.1	Origine	49
III.A.2	Spectroscopie	51
III.A.3	Géométrie	54
III.B	Présentation du radical 1-méthyl vinoxyle : bibliographie	56
III.B.1	Origine	56
III.B.2	Spectroscopie	57
III.B.3	Géométrie	58
IV	Cinétiques	59
Introduction	61
IV.A	Conditions expérimentales des études à température ambiante	61
IV.B	Réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote	63
IV.B.1	Bibliographie	63
IV.B.2	Résultats expérimentaux	63
IV.B.3	Analyse théorique	68
IV.C	Réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote	70
IV.C.1	Bibliographie	70
IV.C.2	Résultats expérimentaux	70
IV.C.3	Analyse théorique	74
IV.D	Réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène	76
IV.D.1	Bibliographie	76
IV.D.2	Résultats expérimentaux	79
IV.D.3	Discussion	83
IV.E	Réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène	90
IV.E.1	Bibliographie	90
IV.E.2	Résultats expérimentaux	91
IV.E.3	Discussion	91
Conclusion	93

V Equilibres	95
Introduction	97
V.A Conditions expérimentales	99
V.B Equilibre de la réaction entre vinoxyle et l'oxygène	100
V.B.1 Bibliographie	100
V.B.2 Mécanisme	101
V.B.3 Constante de pertes	101
V.B.4 Rôle de l'oxygène	102
V.B.5 Détermination directe de k_3 et k_{d3}	102
V.B.6 Effet de la température sur les constantes de vitesse	105
V.B.7 La constante d'équilibre	108
V.B.8 Enthalpie et entropie de la réaction	110
V.B.9 Discussion	112
V.C Equilibre de la réaction entre 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène	113
V.C.1 Vérification de l'équilibre	113
V.C.2 Mécanisme	115
V.C.3 Effet de la température sur les constantes de vitesse	116
V.C.4 La constante d'équilibre	120
V.C.5 Détermination de l'enthalpie de la réaction	120
V.C.6 Discussion	122
Conclusion	123
 Conclusion générale	 125
 Bibliographie	 131

Table des figures

I.1	Energie d'activation	10
I.2	Courbe de fall-off	12
I.3	Comparaison des consommations d'un réactif dans le cas d'une réaction d'addition hors équilibre, et dans le cas d'un équilibre	15
I.4	Effet de la variation de la température sur l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	17
II.1	Schéma du montage expérimental utilisant la cellule basses pressions	22
II.2	Etalonnage de trois débitmètres	25
II.3	Fluorescences et porte du boxcar enregistrées sur l'oscilloscope	29
II.4	Gestion des mesures	30
II.5	Réalisation d'une décroissance expérimentale	31
II.6	Détermination de la constante de vitesse du second ordre à partir des décroissances expérimentales	37
II.7	Effet de la variation de $[O_2]$ sur l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	41
II.8	Exemple de régression biexponentielle	45
III.1	Spectre d'excitation de fluorescence du radical vinoxyle	51
III.2	Structure du radical vinoxyle	55
III.3	Spectres d'excitation de fluorescence du radical 1-méthyl vinoxyle	57
III.4	Formes isomériques du radical méthyl vinoxyle	58
IV.1	Mesure de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote	64
IV.2	Comportement fall-off de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote	65
IV.3	Diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote	69
IV.4	Mesure de la constante de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote	71
IV.5	Comportement fall-off de la constante de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote	73
IV.6	Diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote	75
IV.7	Valeurs de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, trouvées dans la littérature	77

IV.8	Mesure de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire	80
IV.9	Comportement fall-off de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire à 296K et 373 K	81
IV.10	Comportement fall-off de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire à 423 et 433 K	82
IV.11	Comportement fall-off de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire à 473K	83
IV.12	Shéma explicatif du comportement fall-off observé de k_3	87
IV.13	Comparaison des courbes de fall-off de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, obtenues à 296 K, 373 K, 423 K et 473 K	89
IV.14	Mesure de la constante de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	92
IV.15	Dépendance en pression de la constante de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	93
V.1	Décroissances obtenues lors de l'étude de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, à 297 et 456 K	97
V.2	Influence de la concentration d'oxygène sur l'équilibre de la réaction entre l'oxygène moléculaire et le radical vinoxyle	98
V.3	Influence de la température sur l'équilibre de la réaction entre l'oxygène moléculaire et le radical vinoxyle	98
V.4	Constantes de vitesse k_3 , k_{-3} et k_{d3} en fonction de la concentration en oxygène moléculaire	103
V.5	Détermination des constantes k_3 et k'_{d3} par régression linéaire	104
V.6	Dépendance en température des constantes de vitesse k_3 , k_{-3} et k_{d3}	106
V.7	Détermination de l'enthalpie de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire	111
V.8	Diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire	113
V.9	Effet des variations de la concentration de l'oxygène et de la température sur l'équilibre de la réaction entre l'oxygène moléculaire et le radical 1-méthyl vinoxyle	114
V.10	Constantes de vitesse k_4 et k_{-4} et constante de perte de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	119
V.11	Détermination de l'enthalpie de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	121
V.12	Diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	123

Liste des tableaux

II.1	Choix des séries de mesure et leurs caractéristiques	32
III.1	Raies les plus intenses du spectre d'excitation du radical vinoxyle, trouvées dans la littérature	52
III.2	Fréquences de vibrations obtenues par R. Wan [33] et M. Yamaguchi [38]	53
III.3	dimensions et angles des liaisons du radical vinoxyle dans l'état fondamental, trouvés dans la littérature	55
IV.1	Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote	66
IV.2	Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote, trouvée dans la littérature	67
IV.3	Limites haute et basse pression de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote	67
IV.4	Constantes de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote	72
IV.5	Limites haute et basse pression de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote	73
IV.6	Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire obtenues dans la littérature	78
IV.7	Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire en fonction de la pression à 296 K et 373 K	84
IV.8	Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire à 423 K 433 K et 473 K	85
IV.9	Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, mesurées lors de travaux antérieurs	86
IV.10	Paramètres de fall-off de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire	89
IV.11	Constantes de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire, trouvées dans la littérature	90
IV.12	Constante de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	91
V.1	Calculs de k_3 et k_{d3} à partir des régressions linéaires	104
V.2	Constantes de vitesse de l'équilibre de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire	107
V.3	Constantes de vitesse obtenues à partir des paramètres U_1 et U_2	107

V.4	Constantes d'équilibre de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire	109
V.5	Détermination des constantes de vitesse k_4 , k_{-4} et k_{perte4}	117
V.6	Constantes de vitesse intervenant dans l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	118
V.7	Constante d'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire	122

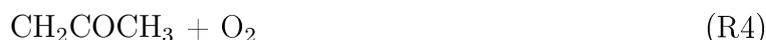
Introduction générale

Il semble désormais acquis que l'activité humaine a un impact sur l'environnement. L'effet de serre, les pluies acides ou la destruction de l'ozone stratosphérique en sont quelques exemples bien connus. Mais depuis quelques décennies, une prise de conscience de ces problèmes a fait de la pollution d'origine anthropique une réelle préoccupation. La plupart des sources sont identifiées : industries, moyens de transport, combustion, déchets... , et au fil du temps des efforts sont faits pour réduire les émissions. Néanmoins pour parvenir à des actions réellement efficaces, il est nécessaire de connaître et comprendre les mécanismes générant la pollution et ceux par lesquels elle agit sur la composition atmosphérique. En d'autres termes, il faut pouvoir identifier les espèces chimiques mises en jeu, et déterminer la manière dont elles réagissent entre elles.

Les processus chimiques peuvent devenir complexes lorsque le nombre de réactifs augmente, lorsque les réactions dépendent de la température et de la pression, et dans l'atmosphère lorsque s'ajoute l'influence du rayonnement solaire. L'élaboration de modèles explicatifs et prédictifs passe par la possession de données fiables sur des réactions plus simples, servant de base. Ces données sont la nature de la réaction, la nature et la quantité des produits formés, la constante de vitesse de la réaction... Pour cela, il est nécessaire de pouvoir recréer et étudier en laboratoire des systèmes réactionnels simples et contrôlés.

Le laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université de Lille est engagé dans cette voie depuis deux décennies. La recherche y est axée à la fois sur la chimie de la combustion et sur la chimie atmosphérique. Le premier thème est spécialisé dans l'étude de flammes et de la combustion dans les moteurs, tandis que le deuxième est consacré à l'étude de cinétiques de réactions élémentaires en phase gazeuse et à l'étude cinétique de réactions hétérogènes. Les travaux rapportés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du groupe des réactions élémentaires.

D'une manière générale, les études menées par cette équipe consistent en la mesure expérimentale de constantes de vitesse de réactions élémentaires. Ces dernières années, elle s'est beaucoup intéressée aux réactions dans lesquelles interviennent des radicaux, et notamment ceux de type alkoxy ($\text{R}\dot{\text{O}}$). Ces derniers sont rencontrés en chimie atmosphérique ou en chimie de la combustion. Selon leur taille et leur structure, ils peuvent subir des réactions d'association, d'isomérisation, ou de décomposition. Les travaux relatés dans ce rapport font partie de cette campagne. Quatre réactions ont été étudiées, deux portant sur le radical vinoxyle (CH_2CHO), et deux portant sur le radical 1-méthyl vinoxyle (CH_2COCH_3) :



Ces réactions ont été choisies parce qu'elles n'ont pas ou peu été étudiées précédemment, et ou parce que les données publiées par les différentes équipes sont en désaccord.

Les travaux ont été menés à différentes pressions et différentes températures afin de tenter d'établir les expressions des variations des constantes de vitesse de ces réactions en fonction de ces paramètres. La technique utilisée est la photolyse laser pour créer les radicaux à partir d'un précurseur, couplée à une détection des radicaux par fluorescence induite par laser.

Ce mémoire comprend cinq chapitres :

Le premier fournit quelques éléments concernant la théorie de la cinétique chimique. Il rappelle, entre autres, les formules simples de variation d'une constante de vitesse avec la température et la pression. Les cas des cinétiques simples et des équilibres chimiques y sont traités successivement.

Le deuxième chapitre présente le dispositif expérimental utilisé. Chaque élément du montage est passé en revue. Ensuite, sa mise en œuvre par le programme d'acquisition de donnée est détaillée, depuis la création des radicaux et leur détection, jusqu'à l'obtention des constantes de vitesse.

Le troisième chapitre contient une étude bibliographique sur les radicaux vinoxyle et 1-méthyl vinoxyle. Leurs origines, des travaux sur leurs propriétés spectroscopiques, et pour finir leurs structures y sont présentés.

Les deux derniers chapitres exposent les résultats des travaux effectués durant cette thèse. Le quatrième est dédié aux résultats obtenus lors des études des réactions élémentaires sans équilibre, c'est-à-dire pour lesquelles la réaction inverse de décomposition est négligeable. Il débute par la présentation des conditions expérimentales et termine par celle des résultats obtenus par les travaux sur les réactions (R1), (R2), (R3) et (R4).

Le cinquième chapitre est consacré aux résultats fournis par les travaux sur les réactions équilibrées. Deux équilibres ont été étudiés : celui sur la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène, puis celui sur la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène. Le chapitre est constitué d'une section sur les conditions expérimentales, et d'une section sur chacun des équilibres.

Chapitre I

Bases de cinétique chimique

Contenu du chapitre :

Introduction	7
I.A Les cinétiques simples	7
I.A.1 Définitions	7
I.A.1.a La constante de vitesse	7
I.A.1.b L'ordre d'une réaction	8
I.A.1.c La moléularité	8
I.A.2 Dépendance en température des constantes de vitesse	9
I.A.3 Dépendance en pression des constantes de vitesse	10
I.B Les équilibres	15
I.B.1 La constante d'équilibre	15
I.B.2 Effet de la température sur la constante d'équilibre	16
I.B.3 Effet de la pression sur la constante d'équilibre	18

Introduction

La cinétique est un domaine de la chimie physique portant sur l'étude des vitesses de réactions chimiques. Elle consiste à comprendre et prévoir leurs comportements en fonction des conditions de pression et de température. Les travaux peuvent être théoriques ou expérimentaux. Les études réalisées pour cette thèse étaient expérimentales et concernaient des réactifs en phase gaz.

Il existe un ensemble de notions couramment employées en cinétique, relatives aux réactions chimiques, et à leur comportement en fonction des conditions expérimentales. Ce premier chapitre est écrit afin de présenter cette base, essentielle à la compréhension de ce mémoire. Deux parties le composent : la première concerne les cinétiques simples et la deuxième les équilibres chimiques.

Les premiers points abordés sont des définitions : le taux de variation d'une espèce chimique, la constante de vitesse, l'ordre et la moléularité d'une réaction. Ensuite, les effets de la température et de la pression sur les réactions sont exposés. La deuxième partie débute par des explications sur le phénomène de l'équilibre chimique. Puis la constante d'équilibre est définie et partant d'elle, l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre est détaillée.

I.A Les cinétiques simples

I.A.1 Définitions

I.A.1.a La constante de vitesse

Soit la réaction entre deux espèces chimiques A et B donnant le produit C :



Les concentrations de A, B et C, (notées $[A(t)]$, $[B(t)]$ et $[C(t)]$), évoluent au cours de la réaction. Il existe un paramètre caractérisant leur comportement temporel : le taux de variation de la concentration par unité de temps, noté pour le réactif A : $\frac{d([A(t)])}{dt}$. La valeur de ce taux dépend d'une grandeur appelée *constante de vitesse* de la réaction, généralement notée k , et de la concentration des réactifs. Ainsi il est possible de connaître à tout instant de la réaction la concentration de chacune des espèces, grâce aux relations :

$$\frac{d([A(t)])}{dt} = -k \times [A(t)] \times [B(t)]$$

$$\frac{d([B(t)])}{dt} = -k \times [A(t)] \times [B(t)]$$

$$\frac{d([C(t)])}{dt} = k \times [A(t)] \times [B(t)]$$

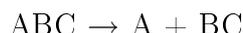
k est un paramètre intrinsèque de la réaction : il est dépendant des espèces mises en jeu, parfois de la pression et de la température du milieu réactionnel. Faire des études de cinétiques chimiques consiste à mesurer les constantes de vitesse et à en étudier le comportement en fonction des conditions expérimentales.

I.A.1.b L'ordre d'une réaction

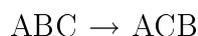
L'ordre de la réaction est une notion empirique renseignant sur le comportement de la constante de vitesse en fonction de la concentration des réactifs.

Une réaction est dite *d'ordre un*, ou du *premier ordre*, si l'étude expérimentale révèle une dépendance linéaire du taux de variation en fonction de la concentration des réactifs. C'est le cas, par exemple, des réactions :

– de décomposition :



– d'isomérisation :



Pour ce type de réactions, la concentration du réactif ABC, notée $[ABC]$, suit la loi :

$$\frac{d([ABC(t)])}{dt} = -k \times [ABC(t)] \quad (\text{I.1})$$

Si le taux de variation dépend du carré de la concentration du réactif, la réaction est dite *d'ordre deux*, ou du *deuxième ordre*. C'est le cas de réactions d'addition du type :

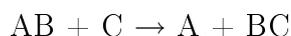


Ceci conduit à :

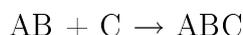
$$\frac{d([A(t)])}{dt} = -2 \times k \times [A(t)]^2$$

En revanche, une réaction mettant en jeu deux réactifs différents est du premier ordre pour chaque réactif. Il en est ainsi pour les réactions :

– d'abstraction :



– d'addition :



Expérimentalement, il est montré que le taux de variation dépend de la concentration des deux réactifs, mais linéairement avec chacun :

$$\frac{d([AB(t)])}{dt} = -k \times [AB(t)] \times [C(t)] \quad (\text{I.2})$$

I.A.1.c La molécularité

La molécularité d'une réaction est déterminée par le nombre de réactifs mis en jeu. Par exemple, une réaction de décomposition est dite *unimoléculaire* et une réaction d'addition *bimoléculaire*. Donc la dimension de la constante de vitesse dépend de la molécularité :

- Dans une réaction unimoléculaire, les réactifs suivent la loi (I.1) page 8. Cette équation peut être réécrite sous la forme :

$$\frac{d([ABC(t)])}{[ABC(t)]} = -k \times dt$$

t étant exprimé en s, k est exprimée en s^{-1} ,

- Pour une réaction bimoléculaire, les réactifs obéissent à la loi (I.2) page 8, conduisant à :

$$\frac{d([AB(t)])}{[AB(t)]} = -k \times [C(t)] \times dt$$

Comme les concentrations sont exprimées en *molecule* cm^{-3} , la constante de vitesse est exprimée en $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$

I.A.2 Dépendance en température des constantes de vitesse

L'effet de la température sur les constantes de vitesse a été décrit par S. Arrhénus en 1889. Il a établi empiriquement une relation appelée loi d'Arrhénus :

$$k(T) = A \times e^{\frac{-E_a}{R \times T}} \quad (I.3)$$

Dans cette expression, la dépendance en température, notée T , est surtout due à l'exponentielle, mais le facteur préexponentiel, A , varie aussi, très faiblement, avec T . L'unité de A est celle de la constante de vitesse : s^{-1} pour une constante unimoléculaire et $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ pour une constante bimoléculaire. La température est, elle, exprimée en degrés Kelvin, R est la constante des gaz parfaits, en $J K^{-1} mol^{-1}$. E_a est appelée énergie d'activation, et est exprimée en $J mol^{-1}$.

La présence de l'énergie d'activation pour une réaction se traduit, sur la surface de l'énergie potentielle, par l'existence d'une barrière entre les réactifs et les produits, ou d'un puits duquel les réactifs doivent s'extraire pour former les produits. La figure I.1 page suivante illustre ces notions dans le cas d'une réaction exothermique avec barrière.

Il est possible de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation : l'équation (I.3) peut être réécrite sous la forme :

$$\ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

et donc, en mesurant la constante de vitesse k de la réaction étudiée à différentes températures, et en traçant la droite d'équation $\ln(k(T)) = f(\frac{1}{T})$, E_a et A peuvent être déduits.

Généralement, les réactions d'addition sont faiblement dépendantes de la température, elles possèdent une énergie d'activation peu importante. En revanche, celle des réactions de décomposition peut être élevée ce qui les rend fortement dépendantes de la

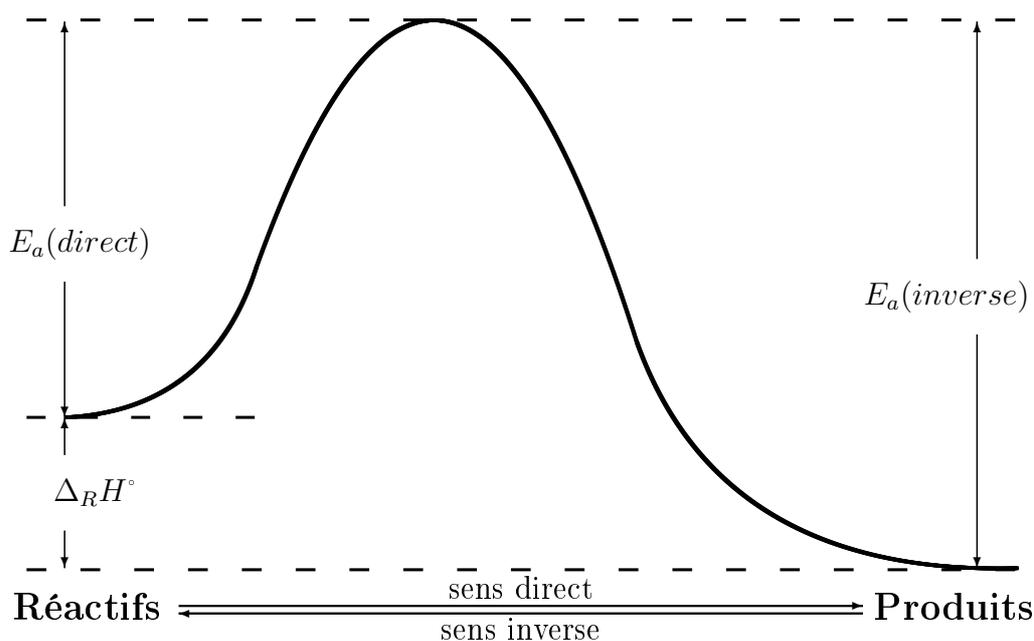


FIG. I.1 : Energie d'activation

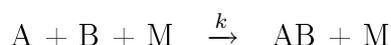
température.

La température n'est pas le seul paramètre influant sur les constantes de vitesse. La pression joue aussi un rôle important. Ce sujet est abordé dans la section suivante.

I.A.3 Dépendance en pression des constantes de vitesse

Les constantes de vitesse de certaines réactions chimiques dépendent de la pression. C'est le cas par exemple des réactions unimoléculaires et des réactions d'addition : expérimentalement, il est constaté que le comportement de leur constante de vitesse en fonction de la pression peut être dissocié en trois parties (voir la figure I.2 page 12). Dans une zone dite *région basse pression*, k augmente linéairement quand la pression croît. Dans une zone appelée *région haute pression*, la dépendance a disparu, la constante de vitesse est stabilisée à une valeur maximale, quelle que soit la pression. La partie comprise entre ces deux régions est appelée zone de *Fall-off*, la dépendance de la constante de vitesse y passe de la linéarité à la valeur maximale. Les pressions qui la délimitent sont propres à chaque réaction.

Il est possible d'expliquer un tel comportement par un mécanisme, proposé par Lindemann et Hinshelwood, et basé sur le transfert d'énergie entre molécules. Pour les réactions d'addition, il faut considérer un mélange gazeux contenant deux réactifs A et B dilués dans un troisième gaz de molécules M. La réaction observée est la suivante :

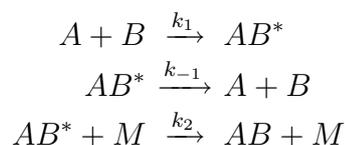


Elle est le résultat de trois réactions simultanées :

- la réaction d'addition formant un produit excité,
- la décomposition de ce produit excité, reformant les réactifs,

– la désexcitation du produit.

Ce mécanisme est représenté par les équations suivantes :



L'équation différentielle qui régit les variations de la concentration de AB^* est :

$$\frac{d[AB^*(t)]}{dt} = k_1 \times [A(t)] \times [B(t)] - k_{-1} \times [AB^*(t)] - k_2 \times [AB^*(t)] \times [M]$$

Sa résolution peut être simplifiée si *l'approximation des états quasi-stationnaires* est utilisée. Cette astuce repose sur l'hypothèse que les molécules AB^* ont une durée de vie suffisamment courte pour qu'elles ne puissent pas s'accumuler au cours de la réaction. Dans ce cas, les processus de consommation et de production de AB^* conduisent cette espèce vers une concentration stationnaire, donc à :

$$\frac{d[AB^*(t)]}{dt} = 0$$

ce qui implique :

$$k_1 \times [A(t)] \times [B(t)] = k_{-1} \times [AB^*(t)] + k_2 \times [AB^*(t)] \times [M]$$

et donc

$$[AB^*(t)] = \frac{k_1 \times [A(t)] \times [B(t)]}{k_{-1} + k_2 \times [M]}$$

D'autre part, la variation de la quantité de AB au cours de la réaction est décrite par l'équation :

$$\frac{d[AB(t)]}{dt} = k_2 \times [AB^*(t)] \times [M]$$

donc

$$\frac{d[AB(t)]}{dt} = \frac{k_1 \times k_2 \times [M]}{k_{-1} + k_2 \times [M]} \times [A(t)] \times [B(t)]$$

Ainsi, avec ce mécanisme, il est possible d'exprimer la constante de vitesse k par la relation :

$$k = \frac{k_1 \times k_2 \times [M]}{k_{-1} + k_2 \times [M]} \quad (\text{I.4})$$

Il existe deux cas limites dans le comportement de k en fonction de la pression :

– le premier est à basse pression ; en effet dans ce cas $k_2 \times [M] \ll k_{-1}$, ce qui conduit à :

$$k = \frac{k_1 \times k_2 \times [M]}{k_{-1}} = k_0 \times [M]$$

la constante de vitesse augmente linéairement avec la pression ;

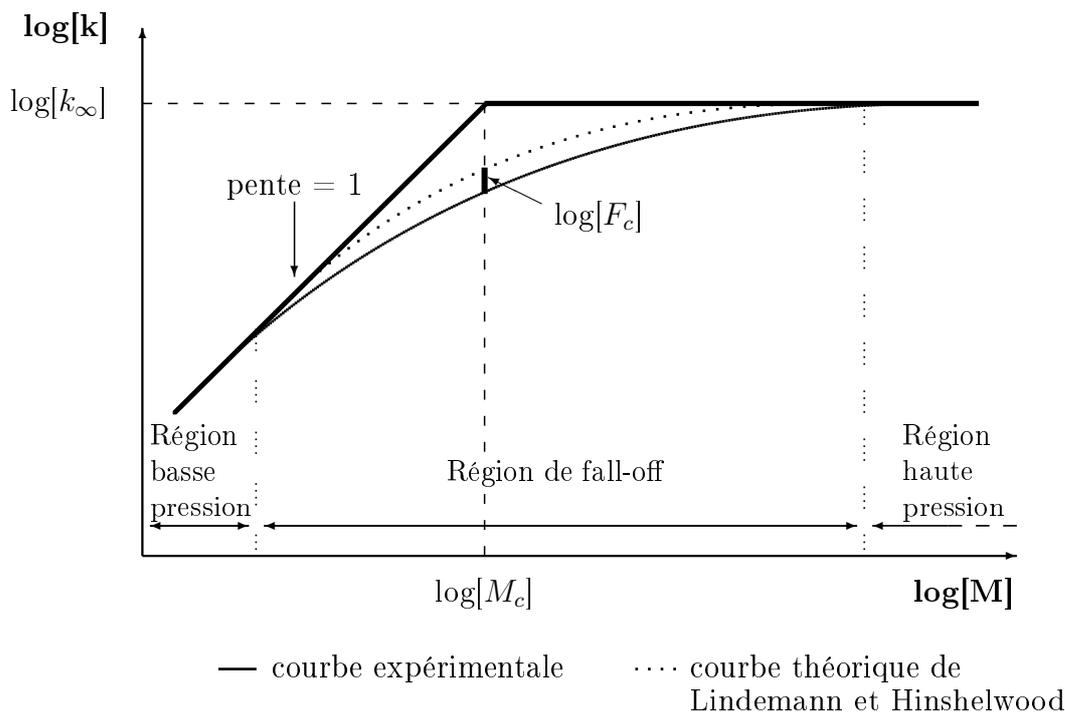


FIG. I.2 : Courbe de fall-off

– le deuxième est à haute pression, $k_2 \times [M] \gg k_{-1}$, ce qui mène à :

$$k = k_1 = k_\infty$$

La constante de vitesse ne dépend plus de la pression.

Les constantes k_0 et k_∞ sont appelées respectivement limite basse pression et limite haute pression de la constante de vitesse et leur dimension est respectivement des $\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et des $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

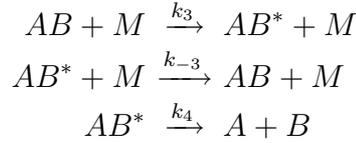
La définition (I.4) de k peut être réécrite en fonction des limites haute pression et basse pression. Son expression est alors :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{1}{k_0 \times [M]} \quad (\text{I.5})$$

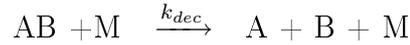
Elle traduit bien l'effet de la pression sur la constante de vitesse. La figure I.2 montre une courbe de fall-off. Elle représente $\log[k] = f(\log[M])$, et résume toutes ces notions sur l'effet de la pression et introduit le paramètre $[M_c]$, appelé *centre de la courbe de fall-off*, et défini par $k_0[M] = k_0[M_c] = k_\infty$.

Le comportement en fonction de la pression des réactions unimoléculaires peut être expliqué d'une manière similaire. Pour établir le mécanisme réactionnel, il faut considérer des molécules d'une espèce AB diluées dans un gaz de molécules M. Les

échanges d'énergie entre les molécules se font de la manière suivante :



La réaction globale de décomposition, transformant AB en A et B est :



ce qui conduit à :

$$\frac{d[AB^*(t)]}{dt} = k_3 \times [AB(t)] \times [M] - k_{-3} \times [AB^*(t)] \times [M] - k_4 \times [AB^*(t)]$$

En appliquant *l'approximation des états quasi-stationnaires* à AB*, il vient :

$$\frac{d[AB^*(t)]}{dt} = 0$$

ce qui implique :

$$k_3 \times [AB(t)] \times [M] = k_{-3} \times [AB^*(t)] \times [M] + k_4 \times [AB^*(t)]$$

et

$$[AB^*(t)] = \frac{k_3 \times [AB(t)] \times [M]}{k_{-3} \times [M] + k_4}$$

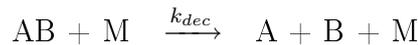
Par ailleurs,

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = k_4 \times [AB^*(t)] = k_4 \times \frac{k_3 \times [AB(t)] \times [M]}{k_{-3} \times [M] + k_4} = k_{uni} \times [AB(t)]$$

avec

$$k_{uni} = \frac{k_4 \times k_3 \times [M]}{k_{-3} \times [M] + k_4} \quad (I.6)$$

Donc pour la réaction de décomposition :



la constante de vitesse k_{dec} observée n'est autre que k_{uni} .

Les expressions (I.4) et (I.6) sont semblables, la dépendance en pression des réactions de décomposition est identique à celle des réactions d'addition. Il est donc possible d'exprimer k_{dec} en fonction des limites haute pression ($k_{\infty,dec}$), et basse pression ($k_{0,dec}$) :

$$\frac{1}{k_{dec}} = \frac{1}{k_{\infty,dec}} + \frac{1}{k_{0,dec} \times [M]} \quad (I.7)$$

avec :

$$k_{0,dec} = k_3 \quad (cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1})$$

$$k_{\infty,dec} = \frac{k_4 \times k_3}{k_{-3}} \quad (s^{-1})$$

Il n'est pas aisé de déterminer expérimentalement les limites k_0 et k_∞ . Les mesures de la constante de décomposition en fonction de la pression doivent être effectuées à une température donnée, dans une gamme de pressions suffisamment large pour contenir les régions basse et haute pressions de la courbe de fall-off.

Pour une réaction donnée, lorsque les deux limites sont déterminées théoriquement, la courbe de fall-off qui en découle est invariablement située au dessus de la courbe expérimentale. Ceci est schématisé sur la figure I.2 page 12.

Il existe une explication de cet écart systématique. Elle a été avancée par J. Troe [9], [29] et [30]. Il base sa théorie sur une surestimation de l'efficacité des collisions dans les mécanismes cités précédemment. La solution qu'il propose est d'ajouter un terme correctif F ($0 < F < 1$) aux expressions (I.4) et (I.6) pour tenir compte du fait que toutes les collisions ne sont pas également efficaces dans le transfert d'énergie. Les expressions des constantes de vitesse sont alors de la forme :

$$k = \frac{k_0 \times [M]}{1 + \frac{k_0 \times [M]}{k_\infty}} \times F \quad (I.8)$$

avec :

$$\text{Log}(F) = \frac{\text{Log}(F_c)}{1 + \left(\frac{\text{Log}\left(\frac{k_0 \times [M]}{k_\infty}\right)}{N} \right)^2}$$

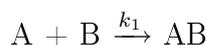
où $N = 0,75 - 1,27 \times \text{Log}(F_c)$. La valeur de k dépend donc des trois paramètres fall-off k_0 , k_∞ et F_c . Il est à remarquer que F_c n'a pas de dimension.

Cette section termine la partie sur les cinétiques des réactions simples. La suite du chapitre est consacrée à la théorie sur les équilibres.

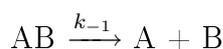
I.B Les équilibres

I.B.1 La constante d'équilibre

Lorsqu'une réaction bimoléculaire est observée, il semble que le système évolue dans le sens de la formation des produits :



cependant, la réaction inverse a lieu :



L'état final du système est un état *d'équilibre* entre les deux réactions. La concentration de chacune des espèces dépend de l'importance des deux constantes de vitesse.

La réaction inverse peut paraître sans effet si k_{-1} est petit devant k_1 . C'est le cas des réactions étudiées dans cette thèse, à température ambiante, avec le dispositif expérimental utilisé : l'équilibre n'est pas observé. Toutefois, la dépendance en température de k_{-1} est plus forte que celle de k_1 . T influe donc sur la concentration finale des espèces, et l'équilibre peut être observable à partir d'une température donnée. Au cours des travaux de cette thèse, il a été possible de mettre en évidence celui de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène, à partir de 423 K.

Les études présentées dans ce mémoire ont été faites en suivant la consommation d'un des réactifs. Les allures des décroissances obtenues dans les cas de l'équilibre observable et hors équilibre sont représentées sur la figure I.3.

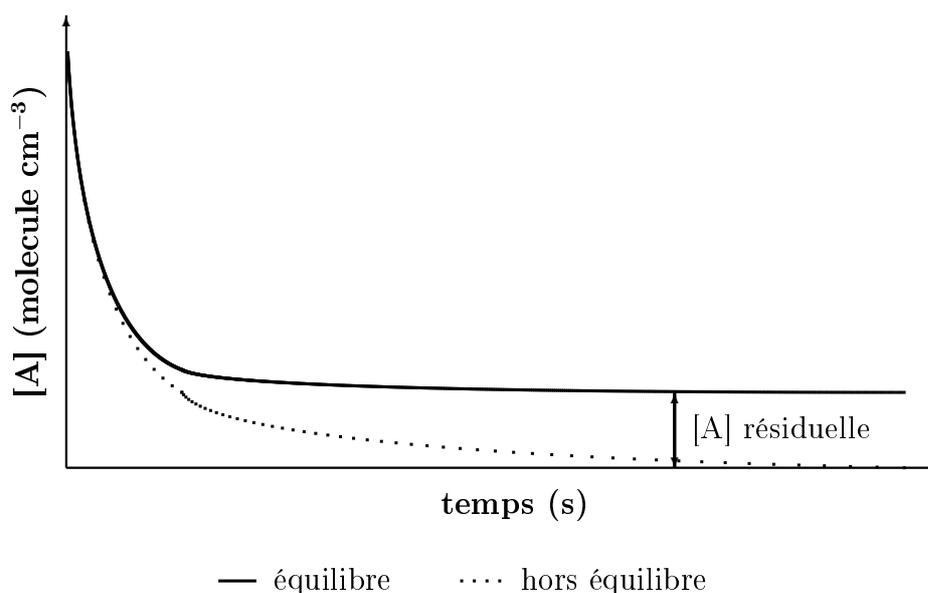


FIG. I.3 : Comparaison des consommations d'un réactif dans le cas d'une réaction d'addition hors équilibre, et dans le cas d'un équilibre

Dès lors que l'équilibre est observable, la réaction de décomposition influe sur le mécanisme, il faut en tenir compte dans l'écriture de l'équation différentielle qui régit le comportement de $[A(t)]$:

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = \underbrace{-k_1 \times [A(t)] \times [B(t)]}_{\text{réaction directe}} + \underbrace{k_{-1} \times [AB(t)]}_{\text{réaction inverse}}$$

Lorsque le système a atteint son état final, la concentration des espèces n'évolue plus. Il est alors possible d'écrire :

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = 0$$

Il s'ensuit :

$$k_1 \times [A]_{eq} \times [B]_{eq} = k_{-1} \times [AB]_{eq}$$

ce qui équivaut à :

$$\frac{[AB]_{eq}}{[A]_{eq} \times [B]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Cette égalité permet de définir la *constante d'équilibre*, notée K_c :

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (\text{I.9})$$

ou

$$K_c = \frac{[AB]_{eq}}{[A]_{eq} \times [B]_{eq}} \quad (\text{I.10})$$

Dans l'exemple donné, k_1 est une constante bimoléculaire et k_{-1} une constante unimoléculaire. Par conséquent, l'unité de K_c est *molecule⁻¹ cm³*.

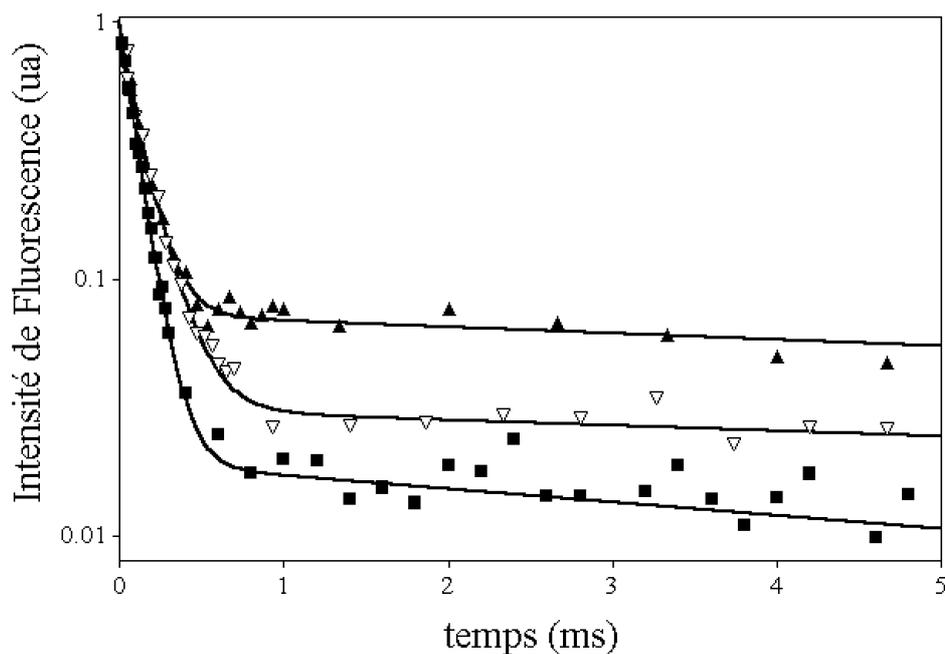
I.B.2 Effet de la température sur la constante d'équilibre

L'effet de la température sur des réactions chimiques isolées a déjà été vu dans la section I.A.2, page 9. k_1 dépend peu de T et k_{-1} en dépend fortement. Par conséquent, K_c dépend de la température.

La figure I.4 contient trois décroissances expérimentales obtenues au cours des travaux sur la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire. D'une courbe à l'autre, la pression et la concentration des réactifs sont identiques, et les températures sont différentes. L'effet de T sur l'équilibre est bien net.

La constante d'équilibre peut être exprimée en fonction de la température de la manière suivante :

$$K_p = e^{-\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{R \times T}\right)}$$



pression = 133 mbar, $[O_2] = 1,1 \times 10^{16}$ molecule cm^{-3} ,
 $[2,4\text{-pentanedione}] = 1,2 \times 10^{13}$ molecule cm^{-3} ,
 $\blacktriangle T = 471K$, $\nabla T = 459K$, $\blacksquare T = 447K$

FIG. I.4 : Effet de la variation de la température sur l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire

où $\Delta_r G^\circ$ est l'enthalpie libre de la réaction dans les conditions standard.

K_p est la même constante que K_c mais exprimée dans une autre unité. Alors que K_c est exprimée en $cm^3 molecule^{-1}$, K_p est elle exprimée en atm^{-1} . Le passage de l'une à l'autre se fait par la formule suivante :

$$K_p = K_c \times (R' \times T)^{\Delta\nu}$$

T est la température en degrés Kelvin, $\Delta\nu$ est la différence entre les coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs, donc dans le cas de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène, $\Delta\nu = -1$, R' est la constante des gaz parfaits :

$$R' = 1,36 \times 10^{-22} \text{ atm molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}$$

En mesurant K_p à différentes températures, il est possible de déterminer l'enthalpie et l'entropie de la réaction :

$$\Delta_r G^\circ = -R \times T \times \ln(K_p)$$

or

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

Ce qui revient à écrire :

$$-R \times T \times \ln(K_p) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

Et donc, tracer :

$$\ln(K_p) = f\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

fournit une droite de coefficient directeur $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$.

I.B.3 Effet de la pression sur la constante d'équilibre

On a vu dans la section I.A.3, page 10, l'influence de la pression sur les réactions d'addition et de décomposition : leur constante de vitesse varie de la même manière avec la pression. Si l'on reprend la définition (I.9) de K_c page 16, il apparaît que la constante ne dépend pas de la pression.

Chapitre II

Montage expérimental

Contenu du chapitre :

Introduction	21
II.A Les réacteurs	21
II.A.1 Le réacteur basses pressions	21
II.A.2 Le réacteur hautes pressions	23
II.B Les réactifs	23
II.B.1 Etudes à basses pressions	23
II.B.2 Etudes à hautes pressions	24
II.B.3 Génération des radicaux	26
II.C La détection	27
II.C.1 Méthode	27
II.C.2 Mesure de la fluorescence	28
II.C.3 Excitation	29
II.D L'acquisition	30
II.D.1 Principe	30
II.D.2 Méthode	31
II.D.2.a Calculs des délais	31
II.D.2.b Mesure du signal résiduel	32
II.D.2.c Mesure de l'intensité de fluorescence	33
II.D.3 Organisation de l'acquisition	33
II.D.3.a Le délai minimal	34
II.E L'exploitation	34
II.E.1 En absence d'équilibre	34
II.E.1.a Mécanisme	34
II.E.1.b Démarche expérimentale	36
II.E.2 En présence d'équilibre	38
II.E.2.a Mécanisme simple	38
II.E.2.b Effet de la variation de la concentration des réactifs sur les équilibres	40
II.E.2.c Mécanisme plus complexe	40
II.E.2.d Procédure d'extraction des constantes de vitesse	43

Introduction

L'essentiel des travaux présentés dans cette thèse a porté sur les mesures de constantes de vitesse de réactions chimiques en phase gazeuse. Les réactions qui ont été étudiées mettaient en jeu des radicaux de type alkoxy ($\text{RO}\cdot$) et l'oxygène moléculaire ou le monoxyde d'azote. Les travaux ont porté sur deux radicaux : le vinoxyle et le 1-méthyl vinoxyle.

Il existe plusieurs techniques expérimentales permettant de mesurer les constantes de vitesse de ce type de réactions : les radicaux peuvent être créés chimiquement, thermiquement, ou par photolyse laser d'un précurseur et être détectés par exemple, par fluorescence induite par laser, ou par la technique du cavity ring-down spectroscopy. Le dispositif expérimental utilisé pour les travaux rapportés ici est la photolyse couplée à la fluorescence induite par laser.

Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental, représenté sur la figure II.1 page suivante. Il contient la description des outils employés : les réacteurs, les gaz, les débitmètres, les lasers, et les appareils de mesure. Simultanément, des explications sur l'utilisation de la photolyse pour créer les radicaux, concernant l'emploi de la fluorescence induite par laser pour la détection, et concernant le couplage informatisé photolyse/fluorescence pour l'acquisition des décroissances des cinétiques sont données. La dernière partie du chapitre présente la procédure suivie pour obtenir les valeurs des constantes de vitesse à partir des mesures enregistrées.

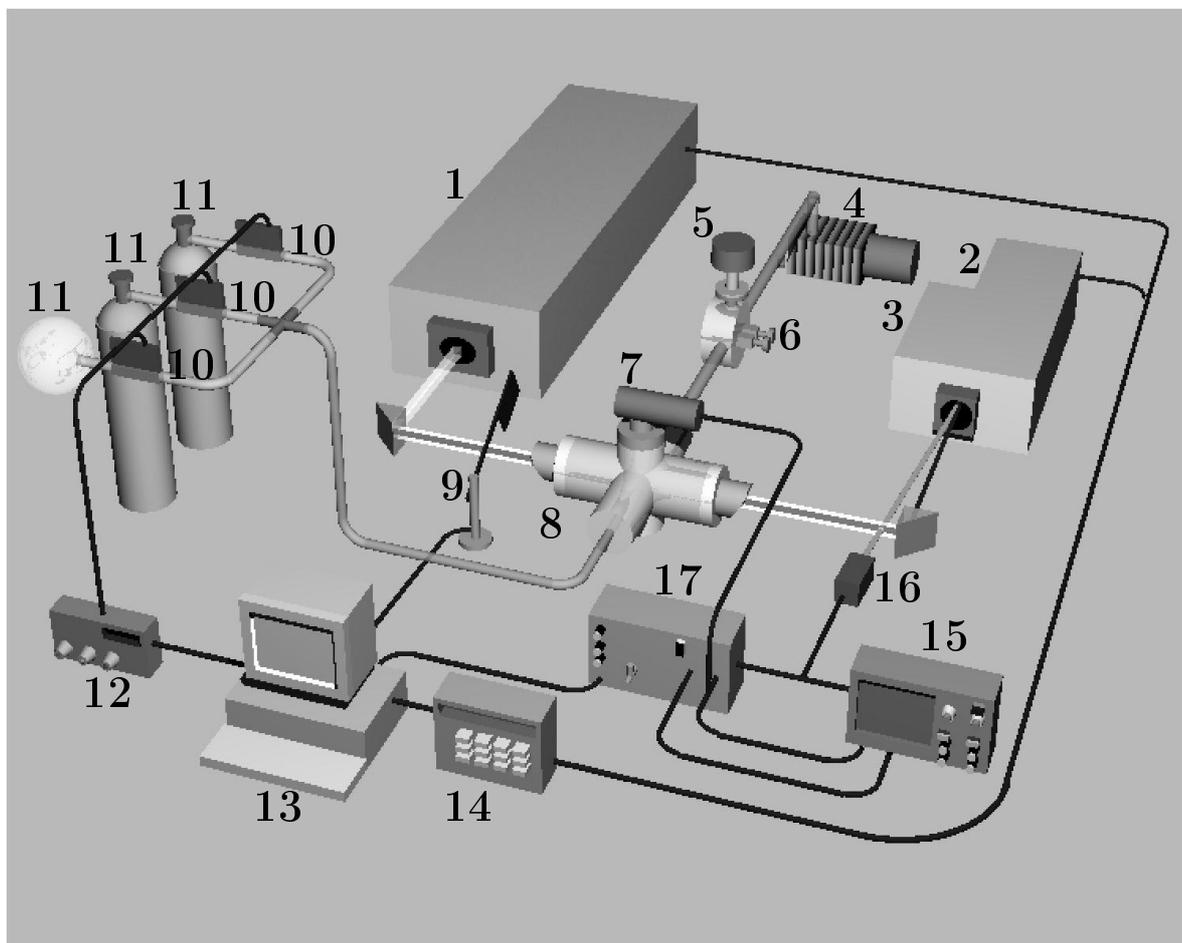
II.A Les réacteurs

Il existe au laboratoire deux réacteurs. L'un est utilisé pour effectuer des mesures à des pressions inférieures à 10^3 mbar, et le second pour des mesures à des pressions comprises entre 10^3 et 5×10^4 mbar. Même si les formes générales de ces deux cellules sont identiques, la mise en œuvre du réacteur à hautes pressions est très différente de celle de la cellule basses pressions. Les similitudes et les distinctions sont signalées au cours de ce chapitre.

II.A.1 Le réacteur basses pressions

Le réacteur utilisé pour les basses pressions (numéro 8 sur la figure II.1) est composé de trois tubes en acier inoxydable, d'environ 6 cm de diamètre interne, fermés à leurs extrémités. Ils sont assemblés selon trois axes, perpendiculaires deux à deux.

Un des tubes est fermé par des fenêtres en quartz, d'environ 1 cm de diamètre, donnant aux faisceaux des lasers l'accès au milieu réactionnel. Le deuxième est percé en ses extrémités de manière à permettre d'un côté l'entrée des réactifs étudiés et de l'autre leur pompage. Enfin le dernier tube a son extrémité supérieure close par une fenêtre en quartz, et est pourvu d'une monture en acier prévue pour recevoir un photomultiplicateur. L'extrémité inférieure du tube est usinée de façon à pouvoir introduire un thermocouple au centre du réacteur.



- | | | | | | |
|---|------------------------|----|-----------------------|----|----------------------|
| 1 | Laser à excimère | 7 | Photomultiplicateur | 13 | Ordinateur |
| 2 | Laser YAG | 8 | Réacteur | 14 | Générateur de délais |
| 3 | Laser à colorant | 9 | Ecran | 15 | Oscilloscope |
| 4 | Pompe à vide | 10 | Débitmètres massiques | 16 | Photodiode |
| 5 | Jauge de pression | 11 | Gaz | 17 | Boxcar |
| 6 | Régulateur de pression | 12 | Régulateur de débits | | |

FIG. II.1 : Schéma du montage expérimental utilisant la cellule basses pressions

Les parois du réacteur sont entourées de cordons chauffants, alimentés par un régulateur de température *West 3500*. La cellule est munie d'un système de refroidissement à eau protégeant les différents joints en viton, qui assurent son étanchéité, lorsque le chauffage est important. La température d'étude est déterminée à l'aide d'un thermocouple introduit au centre du réacteur, sans contact avec les parois. Avec cet équipement il est possible de travailler à des températures comprises entre la température ambiante et 573 K.

De manière à maintenir constante la pression de travail, le débit des gaz est contrôlé par un régulateur à membrane de marque *Leybold Heraeus*, modèle *MR16*. Il est placé entre la sortie des gaz et la pompe à vide. La pression est mesurée par une jauge tolérant jusqu'à 133 mbar, de marque *MKS Baratron*, lorsque les études sont faites à des pressions inférieures à 133 mbar et par une jauge supportant 1333 mbar, de marque *Edwards*, si la pression de travail est comprise entre 133 mbar et 10^3 mbar. Le régulateur et une jauge de pression sont représentés sur la figure II.1 page précédente aux numéros 6 et 5 respectivement.

II.A.2 Le réacteur hautes pressions

Le deuxième réacteur est dessiné sur la même base que le précédent, mais est plus petit. Ses fenêtres d'entrée sont approximativement de 5 mm de diamètre. Il est conçu pour permettre de travailler à des pressions élevées allant de 10^3 à 5×10^4 mbar. La jauge de pression employée pour cette cellule est de marque *VDO Industries-Messtechnik GMBH*, fonctionnant pour des pressions atteignant 16×10^4 mbar.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été menés à des pressions variant entre 30 et 5×10^4 mbar.

II.B Les réactifs

Quelle que soit la cellule employée, le mélange gazeux préparé pour les études est constitué d'un gaz vecteur (de l'hélium), du précurseur du radical et du réactif (oxygène ou monoxyde d'azote). Tous les réactifs circulent en flux continu à travers le réacteur. En revanche, la préparation du mélange, ainsi que le contrôle du flux et des concentrations des espèces, diffèrent d'une cellule à l'autre.

II.B.1 Etudes à basses pressions

Pour la cellule à basses pressions, les espèces sont stockées séparément, à l'abri de la lumière, dans des bouteilles ou des ballons (N°11 sur la figure II.1 page ci-contre), et sont mélangées dans les proportions désirées peu avant leur entrée dans le réacteur.

Les expériences à basses pressions ont été menées avec des concentrations de précurseur variant entre 7 et 1000×10^{11} molécule cm^{-3} pour celui du radical 1-méthyl vinoxyle, et comprise entre 3 et 300×10^{11} molécule cm^{-3} pour celui du radical vinoxyle. Ces quantités sont déterminées par les seuils de détection du radical et de saturation du photomultiplicateur. Les concentrations d'oxygène moléculaire et de monoxyde d'azote

ont respectivement varié de 0,06 à 15×10^{16} molécule cm^{-3} et de 1 à 60×10^{14} molécule cm^{-3} .

Les concentrations dans le réacteur sont déterminées à l'aide de la loi des gaz parfaits. Elle est reformulée pour obtenir la concentration de chacun des réactifs à partir des données expérimentales : pression, température, dilution du gaz considéré, débits des gaz. L'expression utilisée est :

$$[R] = \frac{D_R \times d \times P \times 9,66 \times 10^{16}}{T \times D_T} \quad (\text{II.1})$$

- avec [R] : la concentration du réactif considéré, en molécule cm^{-3}
 D_R : le débit du réactif R, en $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
d : la dilution dans le ballon du réactif R, en %
P : la pression du milieu réactionnel, en Torr
T : la température du milieu réactionnel, en degrés Kelvin
 D_T : la somme de tous les débits, en $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$

Le contrôle des débits se fait au moyen de débitmètres massiques, commandés par un régulateur de débits (respectivement N°10 et 12 sur la figure II.1 page 22). Ce dernier agit en imposant une tension de consigne aux débitmètres. La connaissance des débits suppose donc la connaissance de la relation volt/débit. Pour cela, il faut étalonner chaque débitmètre avec les gaz qui le traverseront au cours des études.

La procédure est schématisée sur la figure II.2 page ci-contre. Elle présente les étapes de l'étalonnage de trois débitmètres massiques : 50, 300, et $1000 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$. Le calibrage est fait en mesurant le temps nécessaire à un gaz pour remplir un volume donné, pour différentes tensions U appliquées. Ceci peut être réalisé à l'aide d'un débitmètre à bulle, par exemple. Pour chaque U, il faut déduire des couples (temps/volume) les débits D en $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Le tableau contient les débits en fonction de la tension de contrôle. Ensuite, comme le montre le graphique, il faut réaliser une régression linéaire sur les valeurs $D = f(U)$. L'équation obtenue est la relation recherchée : la droite d'étalonnage.

La gamme de débitmètres (de type *Tylan FC260*) utilisés est comprise entre $10 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ et $1000 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$, dans les conditions standard de température et de pression. La vitesse d'écoulement du mélange dans la cellule est environ de 1 cm s^{-1} , ce qui est faible, le réacteur est dit quasi-statique.

II.B.2 Etudes à hautes pressions

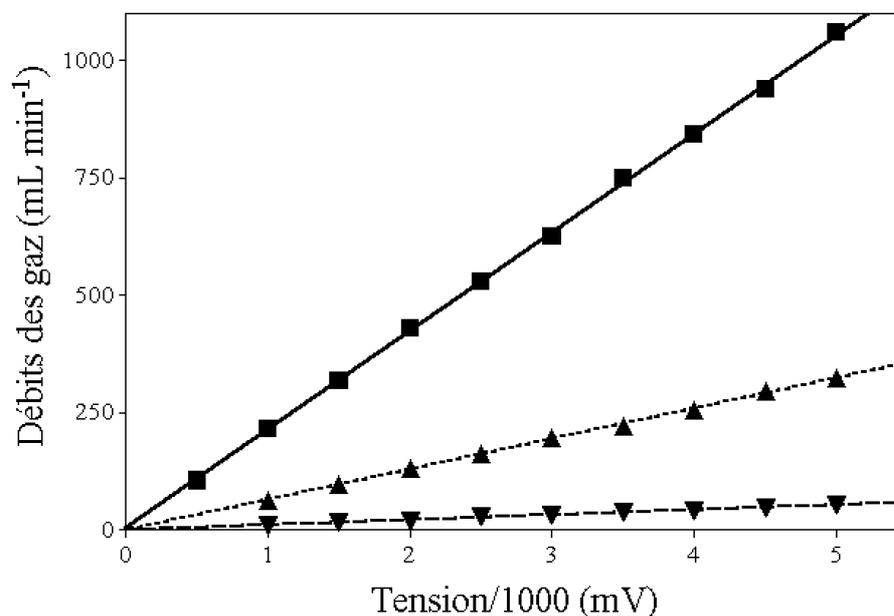
La mise en œuvre du dispositif expérimental pour les mesures à hautes pressions est sensiblement différente de celle pour les mesures à basses pressions.

Les gaz nécessaires aux travaux sont prémélangés dans les proportions voulues, dans une bouteille spécialement dédiée à cet emploi. Les quantités sont calculées avant

1^{ère} étape : mesure des débits en fonction de la tension de contrôle

tension U (mV)	débits D (cm ³ min ⁻¹)		
	▼ 50 cm ³ min ⁻¹	▲ 300 cm ³ min ⁻¹	■ 1000 cm ³ min ⁻¹
5000	54,6	323,4	1059,0
4500	48,2	297,0	937,8
4000	42,8	256,4	841,2
3500	37,4	222,2	750,0
3000	32,3	196,1	625,2
2500	29,4	162,2	529,4
2000	21,1	130,2	428,6
1500	16,1	97,7	319,2
1000	11,1	64,5	215,28
500			105,2

2^{ème} étape : Régression linéaire



Equations obtenues :

$$\blacktriangledown D = (1,07 \pm 0,06) \times 10^{-2} \times V + (0,38 \pm 1,96) \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$\blacktriangle D = (6,48 \pm 0,18) \times 10^{-2} \times V - (0,19 \pm 5,90) \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$\blacksquare D = (0,21 \pm 0,03) \times V + (4,02 \pm 11,03) \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

FIG. II.2 : Etalonnage de trois débitmètres 50, 300 et 1000 cm³ min⁻¹ (les erreurs indiquées correspondent aux limites de l'intervalle de confiance au degré 0,95)

le remplissage, en fonction de la concentration des réactifs, de la pression et de la température utilisées dans la cellule.

La pression partielle des gaz impose l'ordre dans lequel ils sont insérés dans la bouteille : le remplissage se fait dans l'ordre croissant des concentrations souhaitées. La pression totale dans la bouteille est choisie en fonction de la pression voulue dans le réacteur pour l'étude ; elle est généralement le double de la pression maximale utilisée. Le remplissage des réactifs est contrôlé au moyen d'une jauge de pression de marque *MKS Baratron* tolérant jusqu'à 1333 mbar et celui du gaz vecteur par une jauge *AEP*, tolérant jusqu'à 10^5 mbar.

Une fois le remplissage effectué, il est possible de réaliser les expériences à différentes pressions, en commençant par la plus élevée. Mais les quantités étant fixées dans la bouteille, ceci implique une diminution proportionnelle des concentrations des réactifs. En conséquence, pour une étude systématique en pression, il faut faire une série de remplissages afin d'avoir plusieurs concentrations de réactifs par pression.

Au sein du réacteur, la pression de travail est réglée par un détendeur placé sur la bouteille de stockage, et est contrôlée par la jauge placée sur la cellule.

Le débit des gaz est imposé par une vanne à aiguille placée à la sortie de la cellule. Elle est réglée de manière à permettre un renouvellement du mélange gazeux dans le volume d'observation entre deux tirs successifs des lasers. Un débitmètre massique *Bronkhorst* de 12 L min^{-1} permet de surveiller le débit du mélange. Il était généralement compris entre $0,7$ et 3 L min^{-1} .

A haute pression, seule la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire a été étudiée. Pour ce faire, les concentrations ont varié dans les gammes suivantes :

$$[\text{précurseur}] : \text{de } 1,7 \text{ à } 100 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$$

$$[\text{O}_2] : \text{de } 0,26 \text{ à } 70 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}.$$

II.B.3 Génération des radicaux

La méthode utilisée pour créer les radicaux est la même pour les deux réacteurs, c'est la photolyse laser.

Les précurseurs employés pour les travaux présentés dans ce rapport sont :

- 2,4-pentanedione pour le radical 1-méthyl vinoxyle

$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$$
- l'éthyl vinyl éther pour le radical vinoxyle :

$$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$$

Ce sont des produits *Fluka* à 99% de pureté.

Ils ont tous deux été photolysés à 193 nm



La photolyse est faite au moyen d'un laser à excimère de marque *Lambda Physik LPX 200* (N°1 sur la figure II.1 page 22). C'est un laser pulsé, pouvant tirer à différentes fréquences. Il a généralement été employé à 10 Hz. La durée de ses impulsions est de l'ordre de 20 ns. Le laser peut émettre à quatre longueurs d'onde différentes, selon le mélange gazeux utilisé :

151 nm	avec un mélange	fluor/fluor
193 nm	avec un mélange	argon/fluor
248 nm	avec un mélange	krypton/fluor
351 nm	avec un mélange	xenon/fluor

La section du faisceau est approximativement de 12 mm × 23 mm.

En supposant que la section efficace de ces deux molécules soit proche de celle du méthyl vinyl éther $\sigma_{193 \text{ nm}} = 8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ [24], que l'énergie moyenne par unité de surface du laser soit 30 mJ cm⁻² par impulsion et que le rendement quantique de la photolyse soit $\Phi = 1$, l'efficacité de la photolyse est estimée être 20%.

Le laser n'est pas placé dans l'axe de la cellule, le faisceau est guidé vers le réacteur au moyen d'un prisme en quartz employé en réflexion totale (voir la figure II.1 page 22).

Pour limiter la diffusion du faisceau, et donc le signal parasite qu'il génère, le faisceau est tronqué dans la cellule par un collimateur d'un centimètre de diamètre, centré sur l'axe du réacteur.

Lorsque la cellule hautes pressions est utilisée, étant donnée la petite taille de ses fenêtres, le faisceau du laser à excimère est focalisé par deux lentilles convergentes plan-cylindriques en quartz, de focale respective 150 mm et 50 mm. Ceci permet de réduire la section du faisceau de manière à faire pénétrer le plus possible d'énergie dans le réacteur. Autre différence notable, la cellule hautes pressions ne contient pas de collimateur.

II.C La détection

II.C.1 Méthode

Pour observer l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps, il faut suivre l'évolution de la concentration d'une des espèces mises en jeu : l'un des réactifs ou le produit de la réaction. Pour ce faire, la méthode utilisée dans le dispositif expérimental est la fluorescence induite par laser. Elle a les avantages d'être sélective, non intrusive, résolue dans le temps et de plus, l'intensité de fluorescence émise varie linéairement avec la concentration de l'espèce sondée.

Le principe de cette méthode est d'exciter une molécule à l'aide d'une impulsion laser de courte durée, et de détecter la fluorescence émise lors de la désexcitation de la

molécule. C'est un phénomène temporaire, diminuant exponentiellement. Son intensité est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce sondée.

Le dispositif expérimental mis en œuvre pour cette thèse applique cette technique sur les radicaux. Le schéma II.3 page suivante montre deux exemples de fluorescences du radical vinoxyle enregistrées à l'oscilloscope lors de l'étude de sa réaction avec l'oxygène moléculaire. Sur la figure de gauche, il n'y a pas eu de photolyse, il n'y a donc pas de radical. Ce signal est dû à la diffusion de la lumière du laser d'excitation. Sur celle de droite, la photolyse a eu lieu, suivie 30 μs plus tard par l'excitation.

La fluorescence est détectée au moyen d'un photomultiplicateur (*Hamamatsu R928*) (N°7 sur la figure II.1 page 22) placé sur le réacteur perpendiculairement à l'axe des faisceaux laser afin de limiter leur détection. Pour augmenter la sensibilité, dans le réacteur, la fluorescence est focalisée par deux lentilles plan-convexe en quartz sur le détecteur, et est épurée spectralement par un filtre passe haut ($\lambda > 375 \text{ nm}$). Son rôle est notamment d'éviter la détection de la lumière issue de la diffusion des faisceaux des lasers. La fluorescence est observée sur un oscilloscope de marque *Tektronix* (N°15 sur la figure II.1 page 22).

Le réacteur utilisé pour les mesures à hautes pressions n'est pas muni de lentille interne. Pour augmenter la fluorescence observée, la concentration du précurseur utilisé est plus importante que lorsque des études sont faites avec la cellule basses pressions.

Pour que le signal soit proportionnel à la concentration du radical, il faut veiller à ce que le photomultiplicateur ne soit pas saturé par la fluorescence. Ce problème est évité en adaptant la concentration du radical.

II.C.2 Mesure de la fluorescence

L'appareil utilisé pour quantifier la fluorescence détectée est un boxcar moyenneur, de type *4121B*, et conçu par la société *EG&G* (N°17 sur la figure II.1 page 22). Il fournit la valeur moyenne des signaux qu'il reçoit. Il détermine celle-ci en intégrant le signal émis par le photomultiplicateur durant un intervalle de temps donné, puis en divisant ce résultat par la largeur de l'intervalle.

L'intervalle de temps est assimilable à une porte temporelle qui, durant son ouverture, permet au boxcar d'effectuer son intégration. Les instants d'ouverture et de fermeture de cette porte sont choisis par l'utilisateur, par rapport au déclenchement du boxcar.

Le déclenchement est assuré par une photodiode (N°16 sur la figure II.1 page 22) placée sur la trajectoire d'un des faisceaux (le visible) du laser d'excitation.

Afin de régler au mieux l'ouverture de la porte d'intégration sur la fluorescence détectée par le photomultiplicateur, le boxcar est connecté à l'oscilloscope. Ceci permet d'observer simultanément la fluorescence et la porte (voir la figure II.3) et donc d'ajuster convenablement cette dernière.

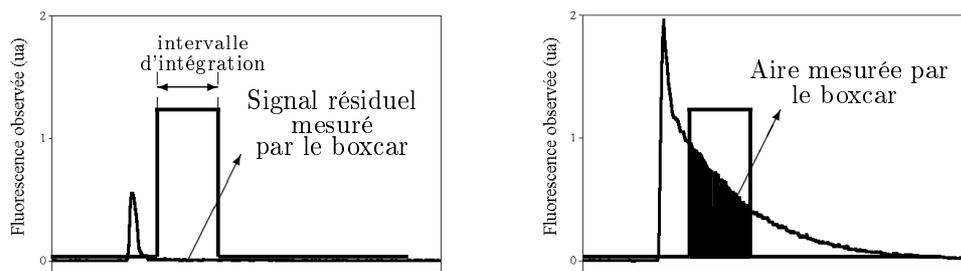


FIG. II.3 : Porte du boxcar et aires mesurées sur deux signaux : en absence de radical et 30 μ s après la photolyse de l'éthyl vinyl éther

II.C.3 Excitation

L'excitation des radicaux est faite à l'aide d'un laser à colorant. Ce type de laser a l'avantage de pouvoir émettre dans une large gamme de longueurs d'onde. Le domaine accessible dépend du colorant utilisé. La fréquence émise est sélectionnée grâce à un réseau optique placé dans la cavité du laser, et à un miroir de cavité orientable. Le choix du colorant est imposé par le radical étudié : la gamme de longueurs d'onde obtenue doit coïncider avec des raies d'absorption radicalaires.

Le laser présent au laboratoire est un laser à colorant (*Quantel TDL50*), pompé par un laser Nd :YAG (*Quantel YG 781C*) pulsé (N°2 et 3 sur la figure II.1 page 22). Ses cadences de tir sont 2, 5 et 10 Hz. Il a généralement été employé à 10 Hz.

L'impulsion émise par le laser YAG a une longueur d'onde de 1064 nm. L'énergie moyenne délivrée par ce faisceau est 720 mJ par impulsion à 10 Hz. Il est doublé en fréquence par un cristal non linéaire, ce qui génère un deuxième faisceau de longueur d'onde 532 nm. C'est celui-ci qui est employé pour pomper le *TDL50* ; son énergie moyenne est 350 mJ par impulsion.

Les radicaux étudiés possèdent un spectre d'excitation de fluorescence compris entre 340 et 350 nm¹. Pour cette gamme de longueurs d'onde, le colorant adapté est constitué d'un mélange de DCM et de LDS 698 fabriqués par la société *Exciton* dissous dans du méthanol de qualité spectroscopique (99,8% de pureté), de marque *SDS*. Le laser émet un faisceau d'une énergie moyenne de 40 mJ par impulsion à 10 Hz, de section circulaire de 5 mm de diamètre et de longueur d'onde comprise entre 680 et 700 nm. Pour obtenir la longueur d'onde nécessaire à l'excitation des radicaux il est nécessaire de le doubler en fréquence. Un cristal non linéaire de KDP est placé sur sa trajectoire. Un faisceau de longueur d'onde accordable entre 340 et 350 nm, de même section que le faisceau visible et ayant une énergie moyenne de 5 mJ par impulsion est alors généré. Les deux faisceaux, rouge et ultraviolet, sont séparés en sortie du laser par un prisme Pellin Broca. Pour le radical vinoxyle, la longueur d'onde excitatrice était 347 nm, et pour le radical 1-méthyl vinoxyle elle était 340 nm. Leur limite de détection est estimée à 6×10^9 molécule cm^{-3} pour le premier et à 1×10^{10} molécule cm^{-3} pour le second.

Le faisceau ultraviolet est aligné sur l'axe de la cellule, grâce à un prisme en quartz utilisé en réflexion totale. Le faisceau rouge est utilisé pour déclencher le boxcar avec la

¹voir les figures III.1 page 51 et III.3 page 57

photodiode (voir le schéma II.1 page 22).

Lorsque la cellule hautes pressions est utilisée, il est nécessaire, aussi pour ce laser, d'employer une lentille convergente. Elle est placée de manière à ce que son point focal soit derrière la cellule. La lentille utilisée est en quartz, et est de focale $f = 50$ cm.

II.D L'acquisition

II.D.1 Principe

L'observation de la concentration résolue dans le temps des radicaux nécessite la synchronisation de tous les éléments du dispositif expérimental. Les enregistrements des cinétiques sont décrits par une série de valeurs $(\Delta t; I_{\Delta t})$ où $I_{\Delta t}$ est l'intensité de fluorescence mesurée par le boxcar, pour un délai Δt entre l'impulsion de photolyse et l'impulsion de sonde.

L'acquisition de ces mesures est pilotée par un ordinateur. Il gère à la fois la synchronisation des lasers et l'enregistrement des intensités. Un générateur de délais de marque *EG&G 9650* (N°14 sur la figure II.1) fait le lien entre le programme d'acquisition et les lasers. Le schéma ci-dessous illustre ce dispositif.

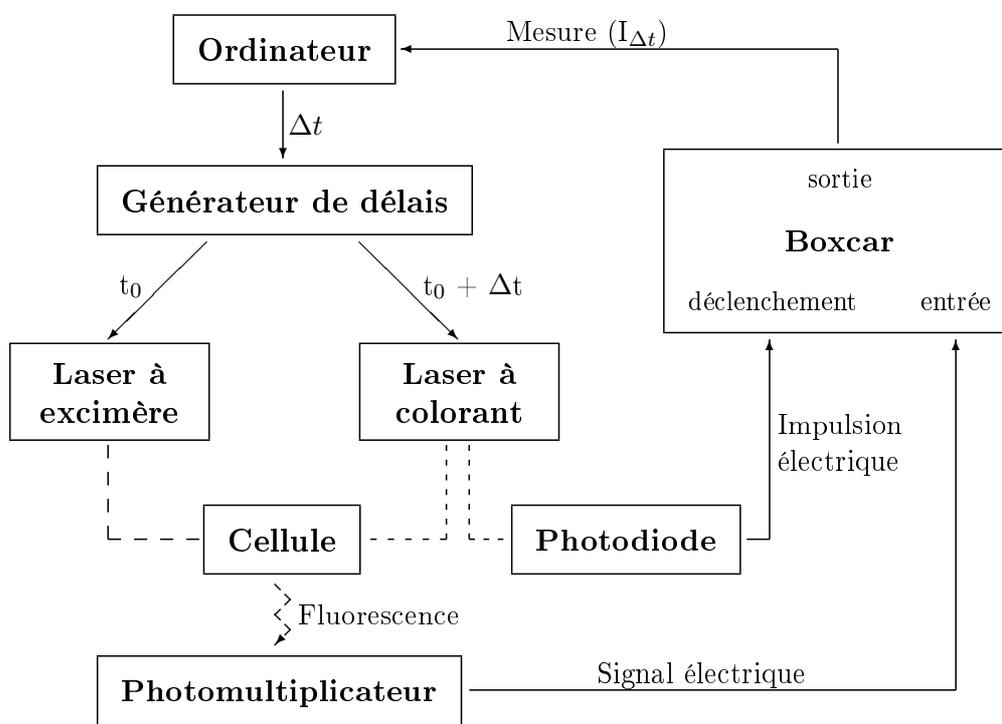


FIG. II.4 : Gestion des mesures

II.D.2 Méthode

II.D.2.a Calculs des délais

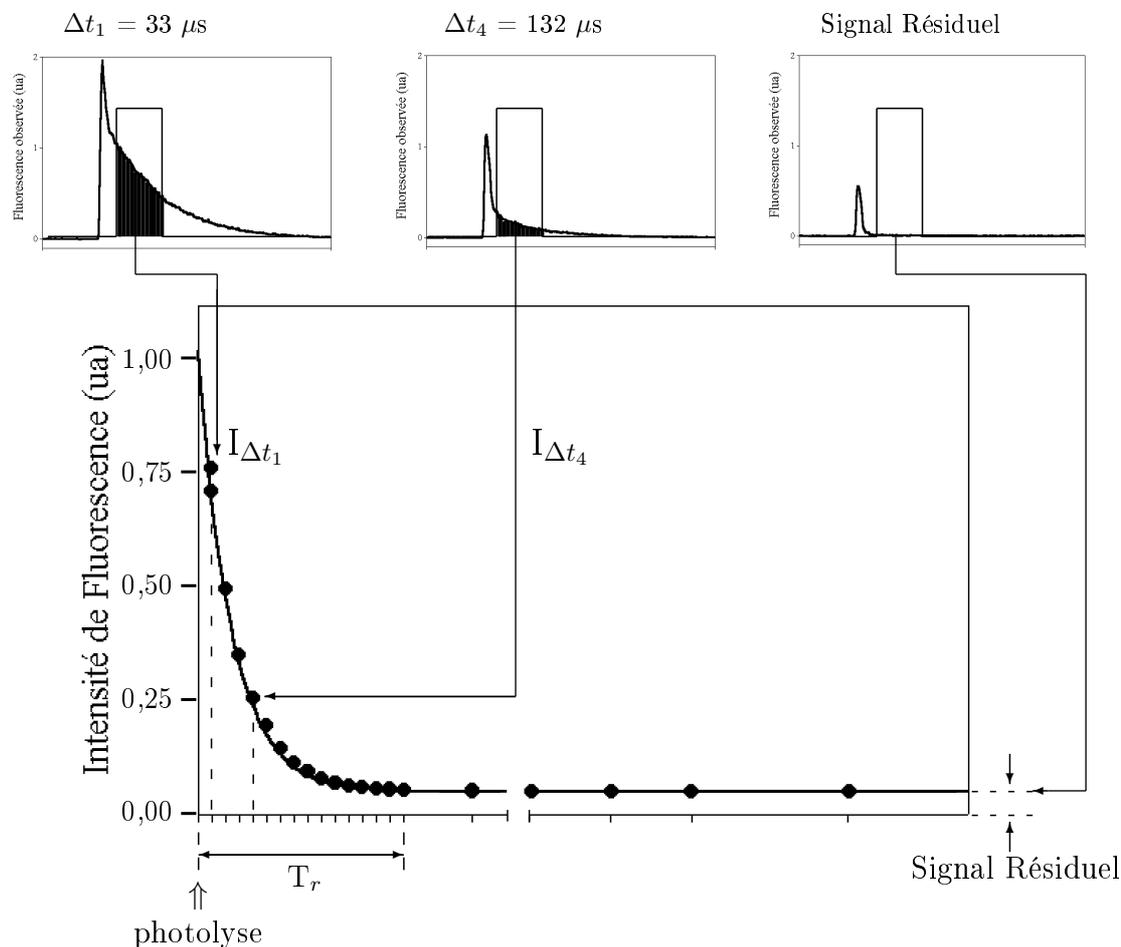


FIG. II.5 : Réalisation d'une décroissance expérimentale

La figure II.5 présente un exemple de cinétique enregistrée lors d'une réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène. Il y apparaît que la courbe est divisible en deux parties, l'une, d'une durée T_r , est décroissante, et l'autre est stable.

La constante de vitesse de la réaction observée est déduite de la partie décroissante. La partie stable est enregistrée pour contrôler le signal détecté lorsque la réaction est supposée terminée (il doit être identique à celui mesuré sans photolyse).

Le programme d'acquisition est conçu pour enregistrer plusieurs couples (Δt ; $I_{\Delta t}$) entre la photolyse et T_r , pour représenter convenablement la décroissance, puis quelques couples supplémentaires à plus longs délais, pour observer la fluorescence en fin de réaction. L'utilisateur peut choisir parmi cinq possibilités le nombre de couples (Δt ; $I_{\Delta t}$) utilisés pour décrire les cinétiques. Le tableau II.1 page suivante présente les caractéristiques de ces séries.

Le choix dépend de l'intention motivant l'enregistrement. Les trois premières séries sont écrites pour obtenir rapidement une cinétique. Elles ne permettent pas de mesurer

choix proposés	10	16	19	29	41
nombre total de couples pour la série	11	17	20	30	42
nombre de couples pour la décroissance	6	9	15	15	15
nombre de couples à longs délais	0	3	0	10	22
pas du délai	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{15}$
délai le plus long de la série	T_r	$9 \times T_r$	T_r	$10 \times T_r$	$16 \times T_r$
nombre de mesures du signal résiduel	3	3	3	3	3
nombre de mesures du premier point	2	2	2	2	2

TAB. II.1 : Choix des séries de mesure et leurs caractéristiques

la fluorescence à longs délais. La série de 29 couples est employée pour enregistrer des cinétiques simples, les quelques valeurs mesurées à longs délais suffisent pour rendre compte du signal présent en fin de réaction. Enfin, celle de 41 couples est adaptée aux études des équilibres. Beaucoup de mesures sont réalisées très tardivement et de manière espacée, après T_r .

Les délais sont déterminés par l'ordinateur, à partir du paramètre T_r de la manière suivante : $\Delta t_1 = \frac{T_r}{15}$ pour le premier couple de l'enregistrement, $\Delta t_2 = 2 \times \frac{T_r}{15}$ pour le deuxième, $\Delta t_3 = 3 \times \frac{T_r}{15}$ pour le troisième et ainsi de suite jusqu'au quinzième, pour les couples décrivant la partie décroissante. Les mesures faites à longs délais sont, elles, effectuées à des délais supérieurs à T_r , jusqu'à seize fois.

Le paramètre T_r est évalué par l'utilisateur. Ce temps correspond au délai à partir duquel il n'est plus possible de différencier la fluorescence du signal résiduel. Si T_r n'est pas correctement estimé, l'enregistrement risque de ne pas être exploitable.

II.D.2.b Mesure du signal résiduel

Il faut noter sur la figure II.5 page précédente, que chaque valeur fournie par le boxcar contient la mesure réelle de la fluorescence à laquelle s'ajoute le signal mesuré sans photolyse. L'origine de ce dernier est multiple : il est dû à la diffusion de l'impulsion du laser à colorant, ou à une impureté émettant de la fluorescence ou encore au réglage du boxcar. En effet la carte d'acquisition de l'ordinateur, recevant les données transmises par le boxcar ne peut convertir des signaux négatifs. En conséquence, l'utilisateur règle le boxcar en ajoutant un décalage positif systématique et identique à tous les signaux

reçus du photomultiplicateur.

Il est nécessaire d'évaluer ce signal sans photolyse, afin de le retirer des $I_{\Delta t}$, avant l'exploitation de la décroissance conduisant à la constante de vitesse. Pour ce faire, il y a deux procédures différentes : au moment de sa mesure, au cours de l'acquisition,

- le délai Δt imposé (95 ms) permet une mesure peu avant le tir de photolyse, quand il n'y a normalement pas de radical,
- l'ordinateur fait baisser un écran qui arrête le faisceau de photolyse.

Ces deux techniques peuvent être employées ensemble ou séparément, mais l'utilisation de l'écran est indispensable quand des équilibres sont étudiés. Dans ce cas, la concentration du radical à l'équilibre entraîne l'existence d'une fluorescence quel que soit le délai. Sans l'écran cette fluorescence serait assimilée au signal résiduel et serait retirée des signaux. L'équilibre passerait inaperçu et les enregistrements seraient traités comme des cinétiques simples.

II.D.2.c Mesure de l'intensité de fluorescence

La fluorescence observée est tributaire de l'énergie des impulsions des lasers à colorant et à excimère.

Pour diminuer l'effet des variations tir à tir, l'intensité de fluorescence affichée pour chaque couple (Δt ; $I_{\Delta t}$) est une valeur moyenne calculée sur plusieurs mesures, généralement entre cent et deux cents. Ce nombre est choisi par l'utilisateur.

II.D.3 Organisation de l'acquisition

La procédure d'acquisition est conçue de façon à pallier les instabilités du dispositif expérimental. En effet, durant l'enregistrement des cinétiques, il peut survenir des problèmes de débits ou de dérive à long terme de l'énergie des lasers. Il faut pouvoir se rendre compte de ces perturbations. Les solutions apportées sont intégrées à l'organisation de l'acquisition :

Quel que soit le nombre de délais choisi pour décrire la cinétique, l'enchaînement des mesures n'est pas fait dans l'ordre croissant des délais, mais dans le désordre. L'ordinateur commence par quelques couples (Δt ; $I_{\Delta t}$) à courts délais, puis il passe aux délais les plus longs et termine par les délais intermédiaires.

De plus, la mesure ayant le plus court délai est prise deux fois : une fois au début et une fois à la fin de la série (ceci est visible sur la figure II.5 page 31 : il y a deux mesures affichées pour le plus court délai).

Grâce à ces précautions, si, par exemple, une des concentrations dérive au cours de la réaction, des discontinuités apparaissent dans la décroissance, puisque la quantité de radicaux présents dans le réacteur n'évolue pas régulièrement.

Par ailleurs, le signal résiduel est déterminé à trois reprises, parmi les mesures des autres couples de la cinétique : au début, au milieu, et à la fin de l'enregistrement. A

partir de ces trois mesures, une valeur moyenne est calculée par le programme et est retranchée aux $I_{\Delta t_i}$. La comparaison des trois valeurs permet de juger la stabilité du laser à colorant.

II.D.3.a Le délai minimal

Le laser à excimère peut créer des radicaux excités qui relaxent en émettant de la fluorescence détectée par le photomultiplicateur. Si le délai Δt est très court, la relaxation peut ne pas être achevée au moment du tir du laser à colorant. Dans ce cas, les deux fluorescences se chevauchent et la mesure faite par le boxcar est surestimée.

La durée de vie de la fluorescence des radicaux vinoxyle et 1-méthyl vinoxyle est de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Cela signifie que le délai Δt le plus court doit être supérieur à 100 ns pour éviter ce problème, la durée de la réaction T_r ne doit donc pas être inférieure à 1,5 μs . Ce temps est généralement inférieur à ceux rencontrés au cours des travaux cités dans ce rapport (il est possible de contrôler T_r pour les réactions bimoléculaires en choisissant la concentration des réactifs²). Malgré tout, parfois les conditions expérimentales entraînent une réaction très rapide. Il faut alors vérifier s'il y a chevauchement, et le cas échéant, les valeurs concernées sont retirées pour l'exploitation de l'enregistrement.

II.E L'exploitation

Cette section est consacrée à la démarche suivie pour obtenir les constantes de vitesse à partir des décroissances enregistrées.

Sa première partie présente le traitement des signaux obtenus lors d'études sur les cinétiques simples. Sa deuxième partie contient des explications sur la procédure utilisée pour les travaux sur les équilibres.

II.E.1 En absence d'équilibre

II.E.1.a Mécanisme

Les réactions d'addition peuvent être écrites sous la forme :



La technique expérimentale de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser impose la prise en compte de la diffusion des radicaux hors du volume d'observation. A ceci, il faut ajouter les réactions parallèles du radical avec le précurseur et avec les impuretés. L'ensemble de ces pertes est assimilé à une réaction unimoléculaire unique ayant la constante de vitesse (constante de pertes) k_{perte} :



²voir la section II.E.1.a

Ainsi, le taux de consommation du réactif A obéit à la loi :

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = -k \times [A(t)] \times [B(t)] - k_{perte} \times [A(t)] \quad (\text{II.2})$$

Il apparaît que la différentielle dépend de la concentration des deux réactifs A(t) et B(t). Or [A(t)] et [B(t)] varient tous les deux au cours de la réaction. Pour résoudre cette équation, il faut savoir comment la quantité de B évolue avec le temps. Le problème peut être simplifié si [B(t)] reste constante durant la réaction : il n'y a alors plus qu'une seule inconnue.

Si le réactif B est en large excès par rapport au réactif A :

$$[A] \ll [B]$$

seul un faible pourcentage de B a réagit en fin de réaction. Il est alors possible de considérer que sa concentration est restée constante au cours de la réaction. Ceci revient à écrire :

$$k \times [B(t)] = k \times [B] = \text{constante} = k''$$

et à poser :

$$k' = k'' + k_{perte} \quad (\text{II.3})$$

La constante k' est la constante de vitesse de disparition de l'espèce A observée. Elle est exprimée en s⁻¹, ainsi que k'' qui est appelée *constante de pseudo-premier ordre*.

La constante k' permet de réexprimer l'équation (II.2) sous la forme :

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = -k' \times [A(t)] \quad (\text{II.4})$$

Sa solution est une fonction monoexponentielle :

$$[A(t)] = [A_0] \times e^{-k' \times t} \quad (\text{II.5})$$

[A₀] est la concentration de l'espèce A au début de la réaction.

D'après l'expression (II.5) il est possible de déterminer k'. Pour ce faire il faut réécrire l'égalité sous la forme :

$$\ln([A(t)]) = \ln([A_0]) - k' \times t$$

Ceci est l'équation d'une droite de coefficient directeur k'. Donc à partir de la consommation du réactif A, il est possible, par simple régression linéaire, de remonter à la constante de vitesse de pseudo premier-ordre.

Ensuite, si cette constante de vitesse est déterminée pour plusieurs valeurs de [B], l'expression (II.3) donne accès à la constante bimoléculaire k et à la constante de pertes k_{perte} :

$$k' = f([B])$$

cela forme une droite de coefficient directeur k et d'ordonnée à l'origine k_{perte} .

Cette procédure est résumée par la figure II.6 page suivante. Elle montre le traitement des enregistrements de la consommation du radical vinoxyle réagissant avec de l'oxygène en excès.

En plus de réduire la loi de consommation du réactif minoritaire à une simple monoexponentielle, travailler sous la condition de pseudo-premier ordre a l'avantage de permettre la détermination expérimentale de la constante bimoléculaire sans connaître la concentration absolue de l'espèce A.

II.E.1.b Démarche expérimentale

Les mesures des constantes de vitesse effectuées dans le cadre de cette thèse ont systématiquement été réalisées sous la condition de pseudo-premier ordre. Le dispositif expérimental et le programme d'acquisition sont conçus pour déterminer les constantes de vitesse de cette manière.

Quand les études sont réalisées à basses pressions, le programme d'acquisition peut déterminer le débit des gaz et contrôler celui du réactif en excès. En effet, comme le montre la figure II.1 page 22, l'ordinateur est connecté au contrôleur de débit. Le programme d'acquisition est donc en mesure de lire les tensions de contrôle de chacun des débitmètres massiques. En outre, les paramètres des droites de calibration³ sont entrés dans l'ordinateur.

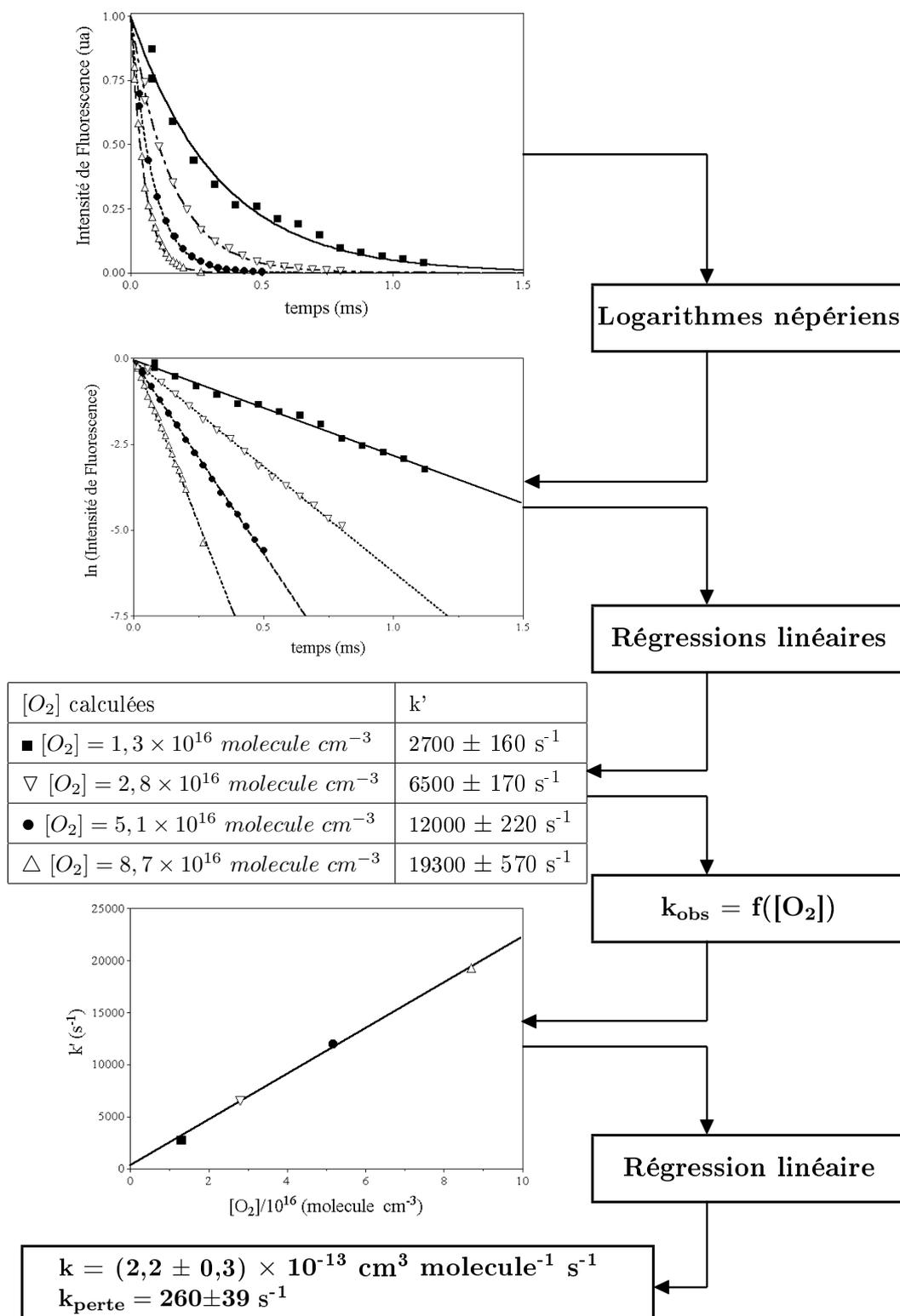
Ceci permet au programme de calculer le débit, puis la concentration de chaque réactif. Pour cette dernière, il utilise la formule (II.1) page 24, la température et la pression de travail lui étant indiquées. Si cela est nécessaire, le programme est capable d'imposer la concentration du réactif en excès. La concentration de l'oxygène (ou du monoxyde d'azote) est déterminée systématiquement avant chaque enregistrement de cinétique.

Le schéma II.6 page ci-contre montre le processus aboutissant aux constantes bimoléculaires. Les décroissances expérimentales sont des enregistrements typiques de la consommation du radical vinoxyle lors de sa réaction avec l'oxygène moléculaire, réalisée sous la condition de pseudo-premier ordre. L'importance de $[\text{O}_2]$ sur la vitesse de décroissance due à la relation (II.3) est bien visible sur les deux figures du haut.

La première étape du processus est l'enregistrement des cinétiques. L'utilisateur impose les concentrations de la série de cinétiques désirée, entre la température et la pression de travail dans l'ordinateur et lance l'acquisition. Les enregistrements obtenus sont du même type que ceux présentés sur le graphique du haut de la figure.

Une fois la série terminée, l'ordinateur calcule le logarithme népérien de chacune des intensités enregistrées, puis détermine leur constante de vitesse k_{obs} par régression linéaire. Ceci est représenté sur le deuxième graphique.

³ voir la figure II.2 page 25



pression = 133 mbar, $T = 296 \text{ K}$, [éthyl vinyl éther] = $2,2 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$

FIG. II.6 : Détermination de la constante de vitesse du second ordre à partir des décroissances expérimentales (les erreurs associées à k' définissent l'intervalle de confiance au degré 0,95, celles indiquées sur k et k_{perte} sont les erreurs expérimentales (15%))

Enfin, il trace k' en fonction de la concentration, et en déduit les constantes k et k_{perte} par régression linéaire, ce qui correspond au graphique du bas de la figure.

Pour les études à hautes pressions, les réactifs sont prémélangés dans les proportions désirées, dans une bouteille de stockage. De plus, il n'y a qu'un seul débitmètre, il est utilisé pour contrôler le débit du mélange gazeux. Il n'est par conséquent pas possible pour l'ordinateur de déterminer et de faire varier les concentrations des réactifs.

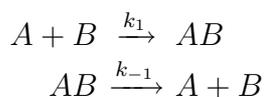
Dans ce cas, le programme d'acquisition est utilisé uniquement pour enregistrer les cinétiques de pseudo-premier ordre et pour en évaluer la constante de réaction observée. La détermination de la constante du second ordre est faite ensuite, à partir de l'ensemble des k' obtenues.

Du fait de l'utilisation de la condition de pseudo-premier ordre pour obtenir les constantes de vitesse, l'incertitude expérimentale sur la concentration d'oxygène se répercute sur la valeur des constantes. Les concentrations sont déterminées à l'aide de la pression, de la température et des débits. Chacun de ces paramètres est connu à une erreur près qu'il est difficile d'évaluer. Les plus importantes sont sans doute celles sur la température et la pression. Il a été décidé de tenir compte de toutes ces erreurs en utilisant une incertitude globale de 15 %, entachant chacune des constantes de vitesse. Cette valeur arbitraire est jugée suffisante pour contenir toutes les incertitudes.

II.E.2 En présence d'équilibre

II.E.2.a Mécanisme simple

Les équilibres ont été abordés dans la section I.B page 15 à partir du mécanisme réactionnel suivant :



ce qui conduit aux équations différentielles suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d[A(t)]}{dt} &= -k_1 \times [A(t)] \times [B(t)] + k_{-1} \times [AB(t)] \\ \frac{d[AB(t)]}{dt} &= k_1 \times [A(t)] \times [B(t)] - k_{-1} \times [AB(t)] \end{aligned}$$

Ces deux équations sont simplifiées si l'une des concentrations reste constante. Dans ce but, les travaux ont été menés avec un réactif en excès par rapport à l'autre, par exemple $[B(t=0)] \gg [A(t=0)]$ (condition de pseudo-premier ordre). Dans ce cas, il est possible de considérer la concentration de ce réactif constante pendant toute la réaction : $[B(t)] = [B]$. Le système d'équations différentielles peut être réécrit sous la

forme :

$$\begin{pmatrix} \frac{d[A(t)]}{dt} \\ \frac{d[AB(t)]}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 \times [B] & k_{-1} \\ k_1 \times [B] & -k_{-1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} [A(t)] \\ [AB(t)] \end{pmatrix}$$

Soient

$$M = \begin{pmatrix} -k_1 \times [B] & k_{-1} \\ k_1 \times [B] & -k_{-1} \end{pmatrix}$$

et λ_1, λ_2 les deux solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$|M - \lambda \times I| = 0$$

où I est la matrice identité 2×2 . Ceci revient à écrire que λ_1 et λ_2 sont solutions de l'équation du second degré suivante :

$$\left(-k_1 \times [B] - \lambda \right) \times \left(-k_{-1} - \lambda \right) - \left(k_1 \times [B] \times k_{-1} \right) = 0$$

Ce qui aboutit aux racines :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0 \\ \lambda_2 &= -\left(k_1 \times [B] + k_{-1} \right) \end{aligned}$$

Et finalement :

$$\begin{aligned} [A(t)] &= C_1 \times e^{(\lambda_2 \times t)} + C_2 \\ [AB(t)] &= C_3 \times e^{(\lambda_2 \times t)} + C_4 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} C_1 + C_2 &= [A(t=0)] \\ C_3 + C_4 &= [AB(t=0)] = 0 \end{aligned}$$

Il est à constater que :

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} ([A(t)]) &= C_2 \\ \lim_{t \rightarrow \infty} ([AB(t)]) &= C_4 \end{aligned}$$

Les couples (C_1, C_2) et (C_3, C_4) ne sont pas indépendants l'un de l'autre. Lorsque le système chimique cité précédemment est à l'équilibre, la quantité des espèces ne varie plus. Les taux de variation des concentrations dans les sens direct et inverse sont tous deux nuls, et donc :

$$k_1 \times [A]_{eq} \times [B] = k_{-1} \times [AB]_{eq}$$

ce qui équivaut à

$$\frac{[AB]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{C_4}{C_2} = [B] \times \frac{k_1}{k_{-1}}$$

La deuxième égalité implique que les deux constantes d'intégration sont non nulles. Les consommations de A et AB sont donc des fonctions monoexponentielles décroissantes

tendant vers une valeur minimum différente de zéro. Ainsi, comme cela a été évoqué dans la section I.B, **il reste une quantité résiduelle des espèces A et AB.**

La constante d'équilibre apparaît dans l'égalité précédente :

$$K_c = \frac{[AB]_{eq}}{[A]_{eq} \times [B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

II.E.2.b Effet de la variation de la concentration des réactifs sur les équilibres

Les constantes k_1 et k_{-1} sont indépendantes de la concentration, donc K_c l'est aussi. Cela signifie que les valeurs de $[A]_{eq}$, $[B]$ et $[AB]_{eq}$ sont liées.

La figure II.7 montre des exemples d'équilibres de la réaction entre l'oxygène moléculaire et le radical 1-méthyl vinoxyle. Les décroissances représentent la consommation du radical. Elles sont obtenues dans les mêmes conditions de pression, de température et de concentration de précurseur du radical 1-méthyl vinoxyle. D'une courbe à l'autre, seule la concentration en oxygène varie. L'effet de la variation de $[O_2]$ sur la concentration du radical 1-méthyl vinoxyle à l'équilibre est flagrant : quand la concentration de O_2 augmente, la concentration du radical 1-méthyl vinoxyle à l'équilibre diminue (conformément à $K_c = \frac{[AB]_{eq}}{[A]_{eq} \times [B]}$)

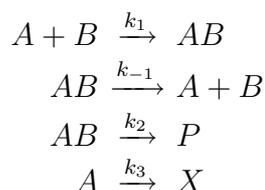
II.E.2.c Mécanisme plus complexe

Il est visible sur la figure II.7 qu'à l'équilibre la concentration de radical 1-méthyl vinoxyle n'est pas rigoureusement stationnaire. Il y a une légère pente, impliquant une consommation lente des radicaux ayant une cause autre que la réaction d'addition. En raison de la technique expérimentale de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser, cette disparition peut être due aux réactions de pertes, mais il faut aussi envisager l'existence d'une voie consommant le produit AB. Le mécanisme réactionnel à utiliser est donc sensiblement plus complexe que celui basé seulement sur deux réactions opposées.

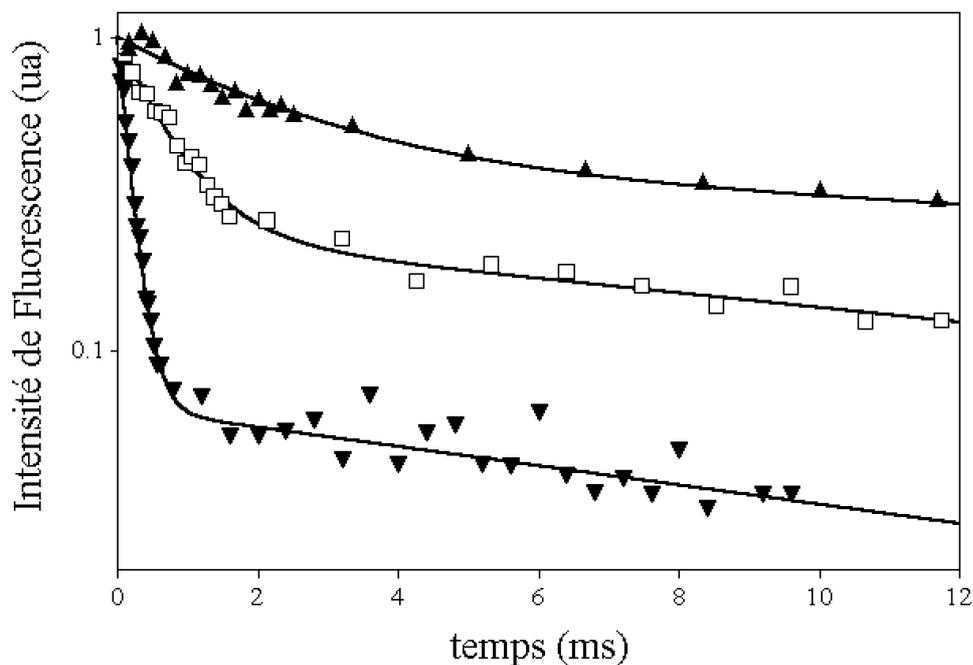
Le mécanisme utilisé pour les études réalisées au laboratoire est modélisé de la manière suivante :

- Deux espèces chimiques A et B, réagissent sous la condition de pseudo-premier ordre en A pour former AB,
- AB est consommé en formant un produit P,
- A disparaît en formant le produit X

Le mécanisme réactionnel complet est :



Les variations temporelles de $[A(t)]$ et $[AB(t)]$ sont solutions du système suivant :



pression= 133 mbar, T= 464 K,

[2,4-pentanedione] = $1,2 \times 10^{13}$ molecule cm^{-3} ,

▲ $[O_2] = 4,1 \times 10^{14}$ molecule cm^{-3} , □ $[O_2] = 1,8 \times 10^{15}$ molecule cm^{-3} ,

▼ $[O_2] = 8,7 \times 10^{15}$ molecule cm^{-3}

FIG. II.7 : Effet de la variation de $[O_2]$ sur l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = -(k_1 \times [B] + k_3) \times [A(t)] + k_{-1} \times [AB(t)] \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{d[AB(t)]}{dt} = k_1 \times [B] \times [A(t)] - (k_{-1} + k_2) \times [AB(t)] \quad (\text{II.7})$$

En posant $k'_1 = k_1 \times [B]$, ce système peut être réécrit de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} \frac{d[A(t)]}{dt} \\ \frac{d[AB(t)]}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k'_1 - k_3 & k_{-1} \\ k'_1 & -k_{-1} - k_2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} [A(t)] \\ [AB(t)] \end{pmatrix}$$

soit

$$M = \begin{pmatrix} -k'_1 - k_3 & k_{-1} \\ k'_1 & -k_{-1} - k_2 \end{pmatrix}$$

Soient λ_1 et λ_2 les deux solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$|M - \lambda \times I| = 0$$

où I est la matrice identité 2×2 . Ceci revient à écrire que λ_1 et λ_2 sont les racines de l'équation du second degré suivante :

$$\lambda^2 + (k'_1 + k_3 + k_{-1} + k_2) \times \lambda + k_2 \times (k'_1 + k_3) + k_{-1} \times k_3 = 0$$

ou, sous une autre forme :

$$\lambda^2 + \alpha \times \lambda + \beta = 0$$

avec

$$\alpha = k'_1 + k_3 + \gamma$$

$$\beta = k_3 \times \gamma + k_2 \times k'_1$$

$$\gamma = k_2 + k_{-1}$$

ce qui mène aux résultats suivants :

$$\lambda_1 = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4 \times \beta}}{2}$$

$$\lambda_2 = \frac{-\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4 \times \beta}}{2}$$

Il est à noter que les deux racines sont négatives, que $\lambda_1 + \lambda_2 = -\alpha$ et que $\lambda_1 \times \lambda_2 = \beta$. Le choix de convention suivant est fait : $|\lambda_1| < |\lambda_2|$.

Ces calculs montrent que $[A(t)]$ et $[AB(t)]$ suivent des lois **biexponentielles** :

$$[A(t)] = C_1 \times e^{\lambda_1 \times t} + C_2 \times e^{\lambda_2 \times t}$$

$$[AB(t)] = C_3 \times e^{\lambda_1 \times t} + C_4 \times e^{\lambda_2 \times t}$$

Ceci est très différent de la consommation monoexponentielle obtenue quand la réaction d'addition est seule avec la réaction de décomposition. Le programme d'acquisition n'est pas conçu pour exploiter ce type de décroissance. Dans ce cas, il est utilisé uniquement pour enregistrer les cinétiques. L'exploitation est réalisée ailleurs, indépendamment du dispositif expérimental.

Du fait de la coexistence des vitesses λ_1 et λ_2 , la courbe $[A(t)]$ peut être décomposée en deux parties : une rapide et une lente. La première est essentiellement due à la réaction d'addition. La deuxième est engendrée à la fois par la transformation du produit AB en P et par la transformation de A en X. Si aucune de ces deux réactions n'existait, la quantité résiduelle de A se trouverait approximativement au niveau du passage de la partie rapide à la partie lente.

Les constantes C_1 , C_2 , C_3 et C_4 peuvent être exprimées en fonction de λ_1 et λ_2 . Ceci permet de connaître le nombre réel d'inconnues dans les expressions biexponentielles. Soient A le radical, et B l'oxygène moléculaire. Sachant que lors des études présentées dans ce rapport, il n'y a que la concentration du radical qui est suivie au cours des réactions, seuls les calculs concernant l'espèce A sont effectués.

Au moment de la photolyse, à $t = 0$:

$$[A(t = 0)] = [A_0] = C_1 + C_2$$

$$[AB(t = 0)] = 0 = C_3 + C_4$$

Et en réécrivant les équations (II.6) et (II.7) pour $t=0$, il reste :

$$\frac{d[A(t = 0)]}{dt} = -(k'_1 + k_3) \times [A_0]$$

$$\frac{d[AB(t = 0)]}{dt} = k'_1 \times [A_0]$$

Ceci mène aux résultats suivants :

$$C_1 = \frac{(\lambda_1 + \gamma) \times [A_0]}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

$$C_2 = -\frac{(\lambda_2 + \gamma) \times [A_0]}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

Ainsi, en insérant ces deux expressions dans $[A(t)]$, il vient :

$$[A(t)] = [A_0] \times \left[\frac{(\lambda_1 + \gamma)}{\lambda_1 - \lambda_2} \times e^{\lambda_1 \times t} - \frac{(\lambda_2 + \gamma)}{\lambda_1 - \lambda_2} \times e^{\lambda_2 \times t} \right] \quad (\text{II.8})$$

$[A(t)]$ dépend des trois paramètres λ_1 , λ_2 et γ .

Pour connaître $[A(t)]$, il suffit de déterminer ces trois quantités. Le paragraphe suivant explique la démarche suivie pour obtenir λ_1 , λ_2 et γ , et en déduire les constantes de vitesse k_1 , k_{-1} , k_2 et k_3 .

II.E.2.d Procédure d'extraction des constantes de vitesse

Le programme d'acquisition permet d'enregistrer les cinétiques de la consommation du radical. Les constantes de vitesse du mécanisme en sont extraites à l'aide d'une régression non linéaire de type biexponentielle. L'expression utilisée est :

$$[A(t)] = \frac{V}{U_2 - U_1} \times \left[(C - U_1) \times e^{-U_1 \times t} - (C - U_2) \times e^{-U_2 \times t} \right] \quad (\text{II.9})$$

Elle est identique à l'équation (II.8) car U_1 et U_2 sont choisis positifs, avec $U_1 > U_2$, V équivaut à $[A_0]$ et C à γ .

Les régressions sont réalisées à l'aide du logiciel de calcul *Graphpad* (*Graphpad Software inplot, version 3.0*), qui fournit les valeurs de V , C , U_1 et U_2 .

A partir de ces paramètres α , β et γ sont déduits :

$$\alpha = U_1 + U_2$$

$$\beta = U_1 \times U_2$$

$$\gamma = C$$

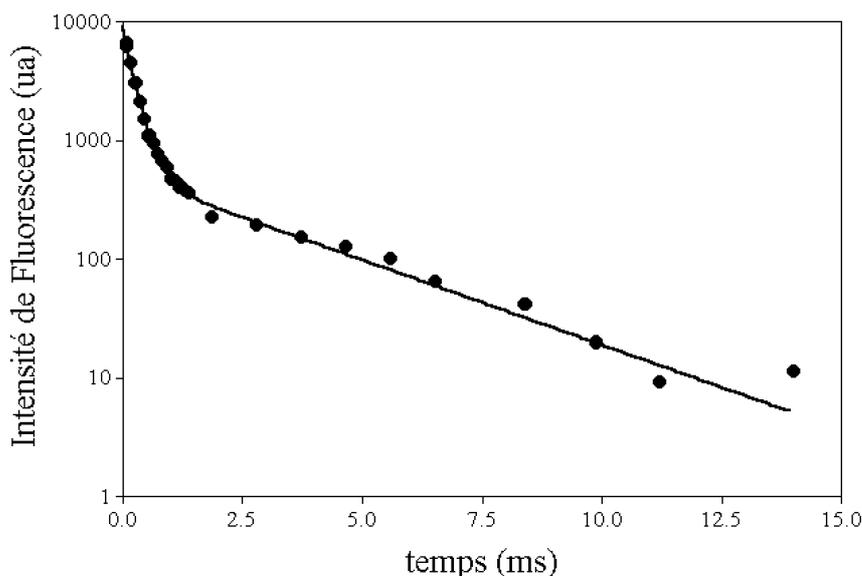
puis, les constantes de vitesse sont déterminées :

$$k_1 = \frac{\alpha - (\gamma + k_3)}{[O_2]}$$

$$k_2 = \frac{\beta - k_3 \times \gamma}{\alpha - (\gamma + k_3)}$$

$$k_{-1} = \gamma - k_2$$

Le graphique de la figure II.8 montre un exemple de courbe biexponentielle. Le tableau qui l'accompagne contient les valeurs des constantes déterminées par régression non linéaire, celles des paramètres intermédiaires, et celle des constantes de vitesse.



- $[O_2]=2,5 \times 10^{16}$ molecule cm^{-3} , — Régression non linéaire,
 $[éthyl\ vinyl\ éther] = 1,5 \times 10^{14}$ molecule cm^{-3} ,
 Pression = 150 mbar, T = 439 K

Paramètres de la régression	
V	9010,0 ¹
C	556,0 ²
U ₁	4274,0 ²
U ₂	329,4 ²

→

Paramètres intermédiaires	
α	4603,4 ²
β	1407855,6 ³
γ	556,0 ²

→

Constantes de vitesse	
$k_1 \times [O_2]$	4047,4 ²
k_2	347,8 ²
k_{-1}	208,1 ²
k_1	$1,62 \times 10^{-13}$ ⁴

unités	¹ en molecule cm^{-3} ; ² en s^{-1} ; ³ en s^{-2} ; ⁴ en cm^3 molecule ⁻¹ s ⁻¹
--------	---

FIG. II.8 : Exemple de régression biexponentielle

Il y a un dernier point intéressant à signaler. Les expressions des paramètres α et β :

$$\alpha = k_1 \times [B] + k_3 + \gamma$$

$$\beta = k_2 \times k_1 \times [B] + k_3 \times \gamma$$

permettent d'atteindre directement les constantes de vitesse k_1 et k_2 . En effet,

$$\lambda_1 + \lambda_2 = -\alpha = -(U_1 + U_2)$$

$$\lambda_1 \times \lambda_2 = \beta = U_1 \times U_2$$

ainsi en traçant $\lambda_1 + \lambda_2$ et $\lambda_1 \times \lambda_2$ en fonction de $[B]$, des droites de coefficients directeurs $-k_1$ pour la première et $k_2 \times k_1$ pour la deuxième doivent apparaître.

Il est aussi possible par cette technique de déterminer la constante k_3 , en exploitant les valeurs fournies par les régressions linéaires pour $[B] = 0$.

Cette méthode constitue une voie d'accès directe, à ces trois constantes de vitesse, à partir des paramètres de la régression non linéaire. Cependant, elle n'est réellement efficace que si λ_1 et λ_2 sont déterminés pour un grand nombre de $[B]$ prises dans une large gamme.

Les études d'équilibres effectuées dans le cadre de cette thèse, ont été réalisées avec différentes concentrations d'oxygène moléculaire, mais pas suffisamment pour exploiter pleinement cette procédure. En revanche, elle constitue un moyen de vérifier les constantes de vitesse obtenues par le traitement complet des constantes de la régression non linéaire.

Chapitre III

Bibliographie

Contenu du chapitre :

Introduction	49
III.A Présentation du radical vinoxyle : bibliographie	49
III.A.1 Origine	49
III.A.2 Spectroscopie	51
III.A.3 Géométrie	54
III.B Présentation du radical 1-méthyl vinoxyle : bibliographie .	56
III.B.1 Origine	56
III.B.2 Spectroscopie	57
III.B.3 Géométrie	58

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des radicaux 1-méthyl vinoxyle et vinoxyle. Il introduit l'origine des études spectroscopiques et la structure géométrique de chacun d'eux.

III.A Présentation du radical vinoxyle : bibliographie

III.A.1 Origine

Le vinoxyle est un radical surtout rencontré en chimie de la combustion. Il intervient en tant qu'intermédiaire dans les mécanismes chimiques. Voici une liste non exhaustive de réactions dans lesquelles le radical a été détecté.

Le radical vinoxyle a été détecté en produit des réactions entre l'oxygène atomique $O(^3P)$ et les alcènes suivants :

éthylène



propène



1-butène



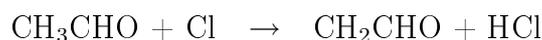
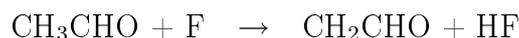
R. Quandt et ses collaborateurs ont montré [25] que le radical vinoxyle n'est pas un produit direct de ces deux dernières réactions. Il est issu d'une série de réactions successives contenant la réaction d'addition, une isomérisation et une décomposition :



R représentant H, CH_3 ou C_2H_5 .

Le radical vinoxyle peut aussi être formé par des réactions d'abstraction : G. Inoue et H. Akimoto [15] en ont détecté en étudiant les réactions suivantes :

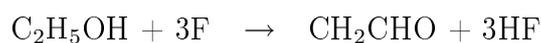
acétaldéhyde + fluor atomique ou chlore atomique



oxyde d'éthylène + fluor atomique

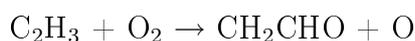


éthanol + fluor



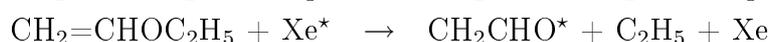
La réaction entre l'acétaldéhyde et le fluor a aussi été étudiée par J. Sehested et ses coéquipiers [27].

A. Mebel et son équipe [20] ont calculé les surfaces d'énergie potentielle de la réaction d'oxydation du radical vinyl. Ils en ont conclu la formation du radical vinoxyle lors de la réaction :

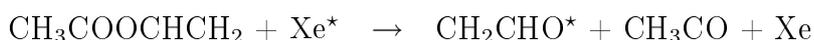


Il est aussi possible de créer le radical par des réactions de décompositions : toujours dans la publication [15], G. Inoue et H. Akimoto ont observé la formation du radical vinoxyle par ces réactions :

éthyl vinyl éther + mercure excité ou xénon excité

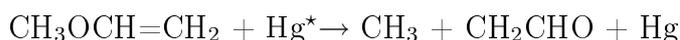


vinyl acétate + xénon excité

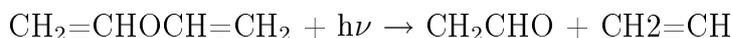


Ils ont aussi étudié la réaction entre l'acétaldéhyde et l'oxygène, mais n'ont pas détecté le radical vinoxyle, bien qu'ils en supposent l'existence.

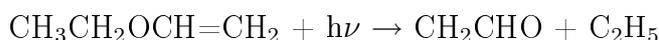
R. V. Morris et S.V. Filseth [21] ont trouvé le radical dans la décomposition du méthyl vinyl éther initiée par le mercure excité :



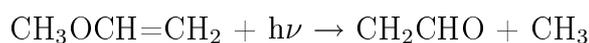
Enfin, le radical vinoxyle peut aussi être créé par la photolyse d'un précurseur : K. O. MacFadden et C. L. Currie en ont obtenu en photolysant le divinyl éther avec des lampes flash [19] :



F. Murad a, lui, obtenu du radical vinoxyle en photolysant de l'éthyl vinyl éther à 193 nm [22] :



G. Gutman et H. H. Nelson l'ont généré en photolysant du méthyl vinyl éther à 193 nm [11] :



III.A.2 Spectroscopie

De nombreuses équipes ont travaillé sur l'étude des spectres du radical vinoxyle. L'identification des raies a été progressive. Les premières analyses ont permis de déterminer quelques transitions à partir d'une structure simplifiée du radical, puis au fil du temps, la résolution des spectres a été améliorée, et à l'aide d'un modèle plus complexe de la structure du radical, le nombre de raies identifiées a été augmenté.

G. Inoue et H. Akimoto [15] sont parmi les premiers à avoir publié des spectres du radical vinoxyle, aussi bien de fluorescence que d'excitation. Ils ont travaillé avec un tube à écoulement rapide couplé à un laser à colorant pour la détection. Ils ont créé le radical en utilisant différentes réactions chimiques mentionnées précédemment. Puis en comparant entre eux les spectres d'excitation alors enregistrés entre 28500 cm^{-1} et 30500 cm^{-1} , ils ont constaté des similitudes qu'ils ont supposé dues à l'unique espèce commune à toutes les réactions : le radical vinoxyle. La figure III.1 contient l'un des spectres qu'ils ont obtenus.

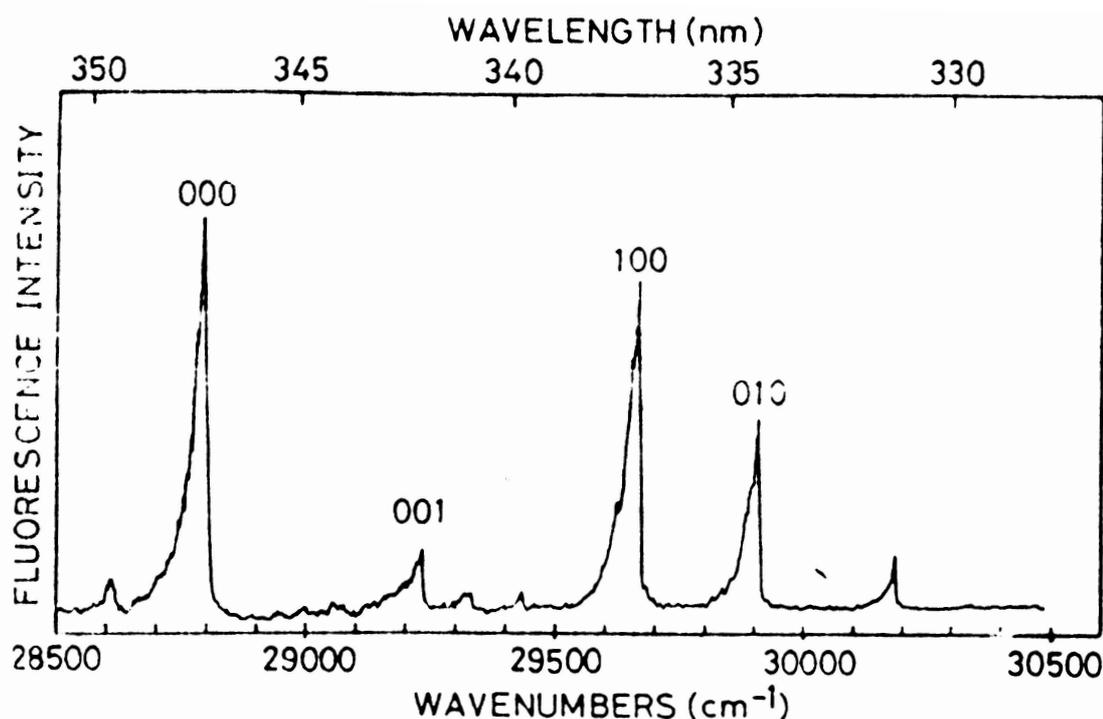


FIG. III.1 : Spectre d'excitation du radical vinoxyle extrait de [15], obtenu à 4 mbar, par la réaction entre l'acétaldéhyde et le fluor, dans un tube à écoulement rapide

Ils ont aussi enregistré plusieurs spectres de fluorescence du radical vinoxyle, à différentes longueurs d'onde d'excitation : 28798 cm^{-1} , 29230 cm^{-1} , 29670 cm^{-1} et 29908 cm^{-1} . Le radical était alors formé par la réaction $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{F}$. Ils ont identifié les raies de ces spectres en assimilant le radical vinoxyle à une molécule triatomique : $(\text{CH}_2)-(\text{CH})-\text{O}$. Les modes propres de vibrations qu'ils ont déterminés sont :

v_1	C-O stretching
v_2	C-C stretching
v_3	C-C-O bending

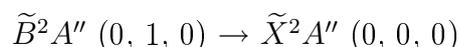
Les quatre raies les plus intenses observées sur le spectre d'excitation sont identifiées comme étant des transitions entre l'état fondamental électronique \tilde{X}^2A'' , au niveau vibrationnel $(v_1'', v_2'', v_3'')=(0'', 0'', 0'')$, et l'état électronique excité \tilde{B}^2A'' au niveau vibrationnel (v_1', v_2', v_3') . Ces raies sont notées dans le tableau suivant.

(v_1', v_2', v_3')	$(0', 0', 0')$	$(0', 0', 1')$	$(1', 0', 0')$	$(0', 1', 0')$
position de la raie (cm^{-1})	28798	29230	29670	29908
longueur d'onde (nm)	347,2	342,1	337,0	334,4

TAB. III.1 : Raies les plus intenses du spectre d'excitation du radical vinoxyle entre 28500 cm^{-1} et 30500 cm^{-1} , valeurs issues de [15]

La même année que G. Inoue et H. Akimoto, K. Kleinermanns et A. C. Luntz [16] ont étudié expérimentalement la répartition de populations sur les niveaux vibrationnels du niveau fondamental à partir de spectres de fluorescence. Ils ont généré le radical vinoxyle en faisant réagir de l'oxygène atomique sur de l'éthylène, du propène et du 1-butène. Ils ont détecté le radical par fluorescence induite par laser.

Ensuite, en 1983, M. Heaven et ses collaborateurs [13] ont publié et analysé un des premiers spectres du radical résolu rotationnellement. Ils ont utilisé une technique de jet supersonique couplé pour la détection à un laser à colorant. Ce dernier était équipé d'un étalon intracavité abaissant sa largeur spectrale à $0,05 \text{ cm}^{-1}$ (contre $4,5 \text{ cm}^{-1}$ pour le laser employé dans l'expérience de G. Inoue et H. Akimoto). Le radical était créé par la photolyse de l'éthyl vinyl éther ou du méthyl vinyl éther. Ils ont évalué la température des radicaux à 10 K. Le spectre qu'ils ont obtenu est compris entre 29896 et 29912 cm^{-1} ce qui correspond à la bande des transitions entre les niveaux



avec les notations employées par G. Inoue.

Un an plus tard, la même équipe a à nouveau publié des travaux sur un spectre du radical vinoxyle résolu rotationnellement, obtenu avec la même technique expérimentale [3]. La température des radicaux était de l'ordre de 5 K. Dans cet article, l'analyse spectrale est plus approfondie que dans le précédent, puisqu'ils ont déterminé les constantes rotationnelles de plusieurs transitions. Ils ont utilisé le modèle triatomique de la structure du radical proposé par G. Inoue.

En 1985, Y. Endo et son équipe ont étudié le spectre de rotation pure du radical vinoxyle pour des fréquences comprises entre 80 et 176 GHz en employant un spectromètre millimétrique [7]. Ils ont créé le radical chimiquement en faisant réagir de l'éthène avec de l'oxygène atomique ou de l'acétaldéhyde avec du fluor. Ils ont résolu la structure

fine et partiellement la structure hyperfine du radical.

En 1990, M. Yamaguchi et ses collaborateurs ont mené une étude théorique sur le radical. Ils ont calculé ses fréquences de vibration et ses facteurs de Franck-Condon [38] en utilisant la structure réelle du radical vinoxyle. Ceci les a conduits à l'introduction de nouvelles transitions, jusqu'alors non envisagée par le modèle triatomique de G. Inoue :

ν_1	CHH	asym. stretching	ν_5	CH ₂	scissors	ν_9	CCO	bending
ν_2	CCH	sym. stretching	ν_6	OCH	bending	ν_{10}	CH	wagging
ν_3	CH	stretching	ν_7	CH ₂	rock	ν_{11}	CC	torsion
ν_4	CO	stretching	ν_8	CC	stretching	ν_{12}	CHH	wagging

Plus tard, en 1996, R. Wan et ses collaborateurs se sont aussi penchés sur l'étude spectroscopique du radical vinoxyle [33]. Ils l'ont créé en photolysant du méthyl vinyl éther et l'ont détecté au moyen d'un laser à colorant ayant une résolution de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Ils ont enregistré des spectres de fluorescence et d'excitation. Leur spectre d'excitation de fluorescence est compris entre 28653 et 31650 cm^{-1} . Il contient de nouvelles transitions, y compris dans la gamme de fréquences explorée par G. Inoue (28500 - 30500 cm^{-1}). L'étude du spectre qu'ils ont menée est inspirée des travaux, de M. Yamaguchi et de ses collaborateurs. Ils ont identifié les raies suivantes, pour la transition $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$:

Transition	Mode	R. Wan (exp.)	M. Yamaguchi (calc.)
9_0^1	C ₂ O bending	459	475
8_0^1	CC stretching	942	992
7_0^1	CH ₂ rock	1124	1210
6_0^1	OCH bending	1413	1431
5_0^1	CH ₂ scissors	1583	1559
4_0^1	CO stretching	1634	1868

TAB. III.2 : Fréquences de vibrations obtenues par R. Wan [33] et M. Yamaguchi [38], les fréquences sont données en cm^{-1} , et représentent les décalages en fréquences par rapport à la transition 0-0 située à 28798 cm^{-1}

H. Su et R. Bersohn, en 2001 [28] ont obtenu le radical vinoxyle par voie chimique en faisant réagir de l'oxygène atomique avec de l'éthylène, du propène, du 1-butène et du 1-pentène, et par voie photochimique par photolyse de l'éthyl vinyl éther. A partir de spectres d'excitations, ils ont montré que quelle que soit la voie de formation, le radical est produit dans un état excité vibrationnellement.

Des études théoriques sur le radical vinoxyle ont aussi été réalisées. Elles ont permis d'aider et de corroborer les résultats expérimentaux.

Ainsi, en 1982 M. Dupuis et son équipe [4] ont travaillé sur la structure du radical vinoxyle en utilisant une multiconfiguration Hartree-Fock. Leurs résultats ont beaucoup été utilisés par les expérimentateurs qui ont étudié ce sujet. M. Dupuis a de plus évalué

à 3,22 eV la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité. Cette valeur est en accord avec la valeur expérimentale 3,57 eV (28798 cm^{-1}), observée pour la transition $\tilde{B}^2A''(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{X}^2A''(0, 0, 0)$.

III.A.3 Géométrie

Parmi les chercheurs ayant travaillé sur la spectroscopie du radical vinoxyle, nombreux sont ceux qui ont mené leurs analyses jusqu'à l'obtention d'informations sur la géométrie du radical.

Ce dernier point est un sujet relativement complexe car le radical est le siège d'une résonance électronique entre deux structures. Cela mène à l'existence de deux mésomères distingués par la position du centre radicalaire. Ce dernier peut se localiser sur l'un ou l'autre des deux sites suivants :

- sur l'atome de carbone terminal, conduisant à la structure : $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{O}$, le radical est alors appelé formyle méthyle ou 2-oxoéthyle
- sur l'atome d'oxygène ce qui donne la structure : $\text{CH}_2=\text{CH}\dot{\text{O}}$ nommée éthenyloxy ou vinyloxy.

G. Inoue et H Akimoto ont tenté de déterminer les dimensions et les angles des liaisons du radical vinoxyle [15]. Mais leurs travaux reposent sur un modèle triatomique du radical. Ils ont estimé la longueur des liaisons suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{C-C} & 1,48 \text{ \AA} \\ \text{C-O} & 1,27 \text{ \AA} \end{array}$$

Ensuite, M. Dupuis et ses coéquipiers [4], ont obtenu des informations sur la structure du radical par calculs *ab-initio*. Ils ont comparé leurs résultats, montrés dans le tableau III.3 page suivante, avec la dimension de la liaison :

- CC dans l'éthylène : $R(\text{CC}) = 1,325 \text{ \AA}$,
- CO dans l'éthanol : $R(\text{CO}) = 1,402 \text{ \AA}$.

Ils en ont conclu que dans son état fondamental, le radical vinoxyle se présente majoritairement sous la forme du formyle méthyle, et sur les deux niveaux électroniques suivants, il se trouve sous la forme du vinyloxy.

Les résultats publiés par M. Dupuis ont parfois été utilisés par la suite, par les expérimentateurs cherchant à obtenir des informations sur la structure du radical à partir de leurs spectres. Ainsi ont procédé L. F. DiMauro [3], et Y. Endo [7]. Les valeurs obtenues par cette dernière équipe sont rassemblées dans le tableau III.3.

M. Yamaguchi a écrit deux articles dans lesquels il s'intéresse à la structure du radical vinoxyle [37] [38]. D'une publication à l'autre, différentes méthodes de calcul sont utilisées. Les résultats de l'article [38] sont montrés dans le tableau III.3.

	M. Dupuis [4]	Y.Endo [7]	M. Yamaguchi [38]
$R(C_1C_2)$ (Å)	1,405	1,398	1,444
$R(C_2O)$ (Å)	1,275	1,275	1,226
$R(C_1H_1)$ (Å)	1,071	1,071	1,074
$R(C_1H_2)$ (Å)	1,070	1,070	1,075
$R(C_2H_3)$ (Å)	1,078	1,078	1,089
$\angle(H_1C_1C_2)$ (°)	120,2	120,2	119,2
$\angle(H_2C_1C_2)$ (°)	120,5	120,5	119,7
$\angle(H_3C_2C_1)$ (°)	117,8	117,8	117,8
$\angle(C_1C_2O)$ (°)	122,9	122,2	122,5

TAB. III.3 : dimensions et angles des liaisons du radical vinoxyle dans l'état fondamental, trouvés dans la littérature

Les conclusions de ces travaux sont en accord. Le radical vinoxyle est une espèce chimique plane [7] dont la forme générale est représentée sur la figure suivante.

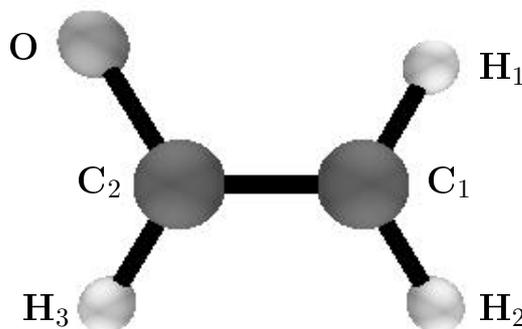


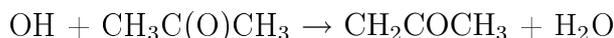
FIG. III.2 : Structure du radical vinoxyle

III.B Présentation du radical 1-méthyl vinoxyle : bibliographie

III.B.1 Origine

Le 1-méthyl vinoxyle, ou acétonyle, CH_2COCH_3 , est un radical rencontré en chimie atmosphérique.

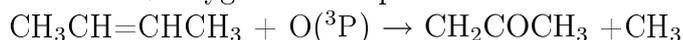
J. Sehested et ses coéquipiers, [26], M. Wollenhaupt et ses collaborateurs [36] et G. Vasvári et ses coauteurs [32], ont étudié sa formation dans l'atmosphère, par l'oxydation de l'acétone initiée par le radical hydroxyle :



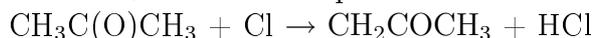
Il existe d'autres voies chimiques conduisant à ce radical :

N. Washida et son équipe [34] ont détecté la formation du radical 1-méthyl vinoxyle dans différentes réactions :

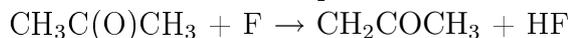
2-butène + oxygène atomique



acétone + chlore atomique

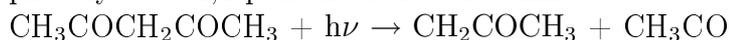


acétone + fluor atomique

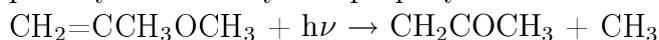


Ils l'ont aussi créé par photolyse :

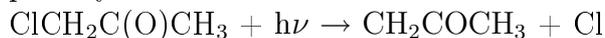
photolyse du 2,4-pentanedione à 193 nm



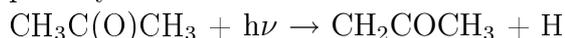
photolyse du méthyle isopropényle éther à 193 nm



photolyse du chloroacétone à 193 nm



photolyse de l'acétone à 193 nm



III.B.2 Spectroscopie

Au moins deux équipes différentes ont publié des spectres du radical. La première est celle de S. Williams [35], qui a mesuré un spectre d'excitation de fluorescence. Il a été obtenu entre 27000 et 30000cm^{-1} , et a permis d'identifier cinquante bandes vibrationnelles.

La deuxième est celle de N. Washida [34]. Elle présente deux spectres : le premier obtenu à partir de la réaction entre le chlore atomique et l'acétone et le deuxième enregistré à la suite de la photolyse du 2,4-pentanedione à 193 nm . Ils sont montrés sur la figure III.3.

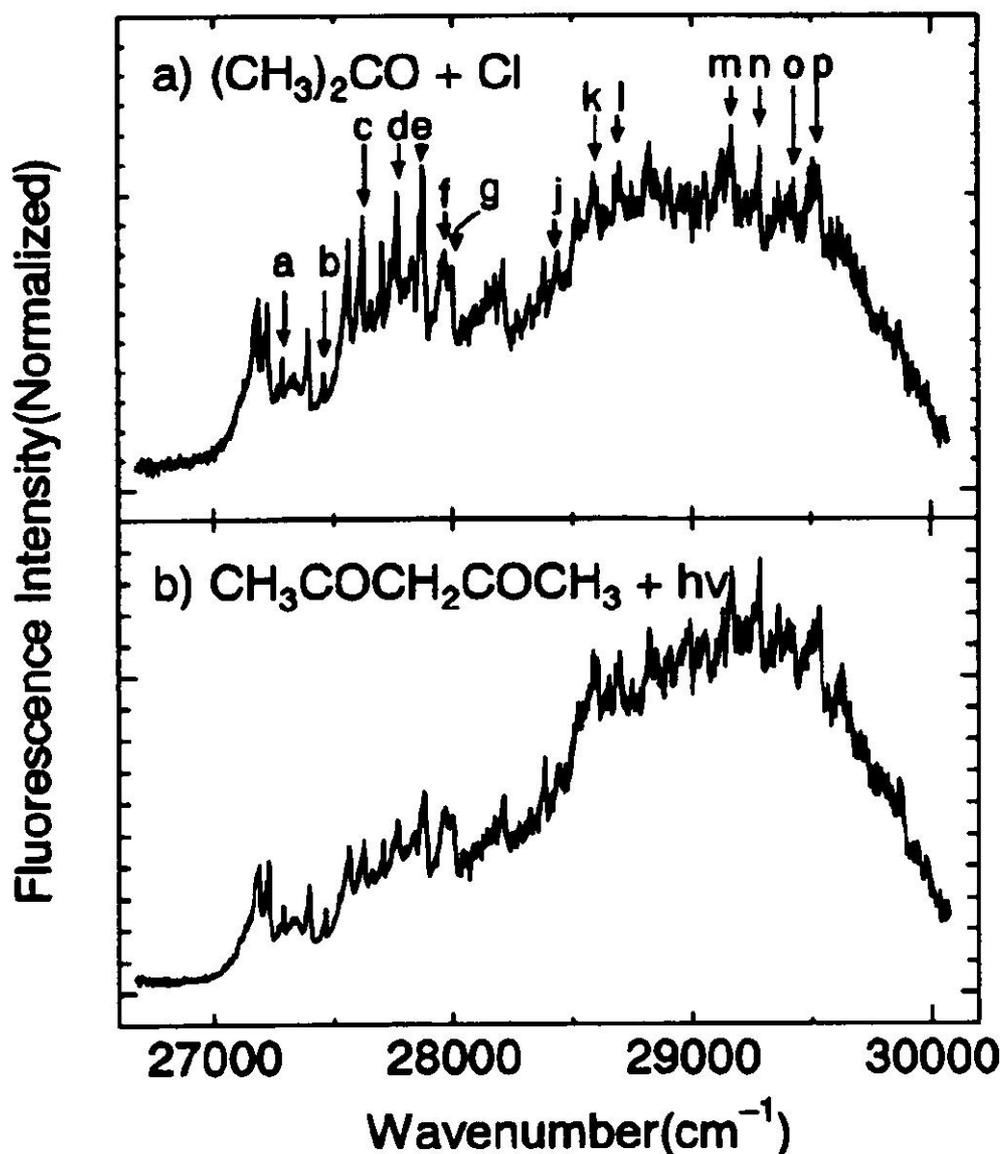
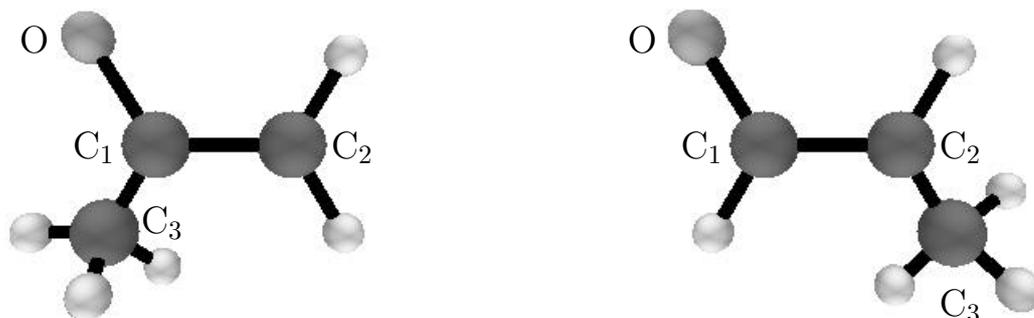


FIG. III.3 : Spectres d'excitation de fluorescence du radical 1-méthyl vinoxyle, extrait de [34], obtenus à 2 mbar, par réaction entre l'acétone et le chlore (a) et par la photolyse du 2,4-pentanedione à 193 nm (b)

III.B.3 Géométrie

Le radical méthyl vinoxyle peut se trouver sous la forme de deux isomères distingués par la position du groupement méthyle. Ils sont représentés sur la figure III.4. L'isomère étudié au cours des travaux de cette thèse est le radical 1-méthyl vinoxyle.



à gauche, le radical 1-méthyl vinoxyle, à droite le radical 2-méthyl vinoxyle

FIG. III.4 : Formes isomériques du radical méthyl vinoxyle

Selon S. Williams [35], quel que soit l'isomère, lorsque le radical se trouve sur l'état électronique fondamental, la double liaison se situe entre l'atome d'oxygène et le carbone C_1 ; et le centre radicalaire est placé sur le carbone C_2 .

Aucune information concernant la dimension des liaisons et la valeur des angles n'a été trouvée dans la littérature.

Chapitre IV

Cinétiques

Contenu du chapitre :

Introduction	61
IV.A Conditions expérimentales des études à température ambiante	61
IV.B Réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote .	63
IV.B.1 Bibliographie	63
IV.B.2 Résultats expérimentaux	63
IV.B.3 Analyse théorique	68
IV.C Réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote	70
IV.C.1 Bibliographie	70
IV.C.2 Résultats expérimentaux	70
IV.C.3 Analyse théorique	74
IV.D Réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène	76
IV.D.1 Bibliographie	76
IV.D.2 Résultats expérimentaux	79
IV.D.3 Discussion	83
IV.E Réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène . .	90
IV.E.1 Bibliographie	90
IV.E.2 Résultats expérimentaux	91
IV.E.3 Discussion	91
Conclusion	93

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus au cours des études de réactions simples (sans équilibre). Les constantes de vitesse mesurées sont celles des réactions :

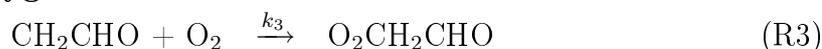
radical vinoxyle + monoxyde d'azote



radical 1-méthyl vinoxyle + monoxyde d'azote



radical vinoxyle + oxygène



radical 1-méthyl vinoxyle + oxygène



Le chapitre commence par la présentation des conditions expérimentales, puis les études de ces réactions sont traitées une à une. Pour les deux premières une comparaison avec des résultats obtenus par calculs *ab-initio* menés parallèlement est faite.

IV.A Conditions expérimentales des études à température ambiante

Les quatre réactions ont été étudiées en fonction de la pression, dans une gamme allant de 0,8 à 920 mbar (de 0,8 à 5×10^3 mbar pour la réaction (R3)), et en fonction de la température, dans une gamme allant de 295 K à 420 K. Le gaz vecteur était l'hélium.

Les concentrations en précurseurs¹ étaient typiquement :

$$\begin{array}{ll} 0,03 \text{ à } 10 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3} & \text{pour l'éthyl vinyl éther} \\ 0,7 \text{ à } 10 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3} & \text{pour le 2,4-pentanedione} \end{array}$$

Les concentrations très faibles des radicaux rendent négligeables les réactions entre les radicaux et entre les radicaux et les autres produits de photolyse (l'éthyl vinyl éther photolysé conduit aussi à C_2H_5 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ et C_2H_3 , et le 2,4-pentanedione à CH_3CO , $\text{CH}_3\text{COCHCCH}_3$, OH , CH_3 et $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}$).

Avec le dispositif expérimental utilisé au laboratoire, il a été constaté que le comportement, en fonction de la pression, des constantes de vitesse mesurées à des pressions inférieures à 30 mbar n'est pas celui attendu. Ceci est interprété par le fait que la photolyse peut créer des radicaux vibrationnellement excités ne pouvant se thermaliser

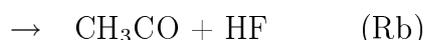
¹voir la section II.B page 23

suffisamment rapidement à faible pression. La variation de fluorescence alors enregistrée n'est pas uniquement due à la réaction étudiée. A plus haute pression le problème ne semble pas se poser, sans doute parce que les collisions sont suffisantes pour thermaliser les radicaux.

Cependant, afin d'élargir la gamme de pressions explorée, des constantes de vitesse ont été mesurées entre 0,8 et 10 mbar [6] à l'aide d'un second dispositif expérimental : le tube à écoulement rapide [5] [10].

Pour cette technique, les radicaux ont été générés chimiquement, par les réactions :

pour le radical vinoxyle : acétaldéhyde + fluor atomique



pour le radical 1-méthyl vinoxyle : acétone + fluor atomique



Il a été montré que la réaction (R) produit 35% de radical vinoxyle (Ra) et 65% d'acéthyle (Rb) [27].

Le fluor atomique est obtenu par la décomposition de tétrafluorométhane (CF_4) soumis à une décharge microondes.

Les gaz étaient dilués dans l'hélium, leurs concentrations étaient typiquement :

2×10^{12} molécule cm^{-3} pour le tétrafluorométhane

1×10^{14} molécule cm^{-3} pour l'acétaldéhyde

3×10^{14} molécule cm^{-3} pour l'acétone

Le tube à écoulement rapide était associé à une détection par fluorescence induite par laser identique à celle qui est couplée à la technique de photolyse laser.

Les mesures ont été faites à température ambiante, à 323 et 373 K.

Quel que soit le dispositif expérimental employé, les concentrations des réactifs étaient ajustées de manière à ce que le monoxyde d'azote ou l'oxygène soit toujours en excès vis à vis des radicaux, afin de satisfaire la condition de pseudo-premier ordre².

²voir la section II.E.1.a page 34

IV.B Réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote



IV.B.1 Bibliographie

Seule une publication concernant cette réaction a été répertoriée. Il s'agit d'une étude réalisée par D. Gutman et H. H. Nelson en 1983 [11]. Ils ont produit le radical vinoxyle en photolysant du méthyl vinyl éther à 193 nm. L'étude a été faite entre 3 et 40 mbar, dans l'azote, à température ambiante.

L'ensemble des résultats obtenus est exposé dans le tableau IV.2 page 67. A partir de ces valeurs, ils ont déterminé les paramètres de fall-off du formalisme de Troe³ suivant :

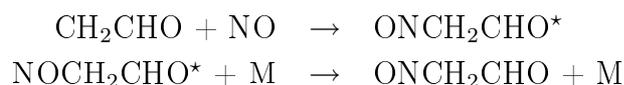
$$k_0 = (6,53 \pm 0,85) \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = (2,51 \pm 0,30) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$F_c = 0,54 \pm 0,08$$

Ils ont de plus mesuré la constante de vitesse de cette réaction en remplaçant l'azote par du SF₆, à 13 et 53 mbar. Les valeurs alors obtenues sont 15% plus importantes que celles acquises dans l'azote.

Enfin, en considérant le comportement en pression des constantes de vitesse et la comparaison des résultats obtenus avec les deux gaz diluants, ils font l'hypothèse que la réaction est une réaction d'addition se déroulant de la manière suivante :



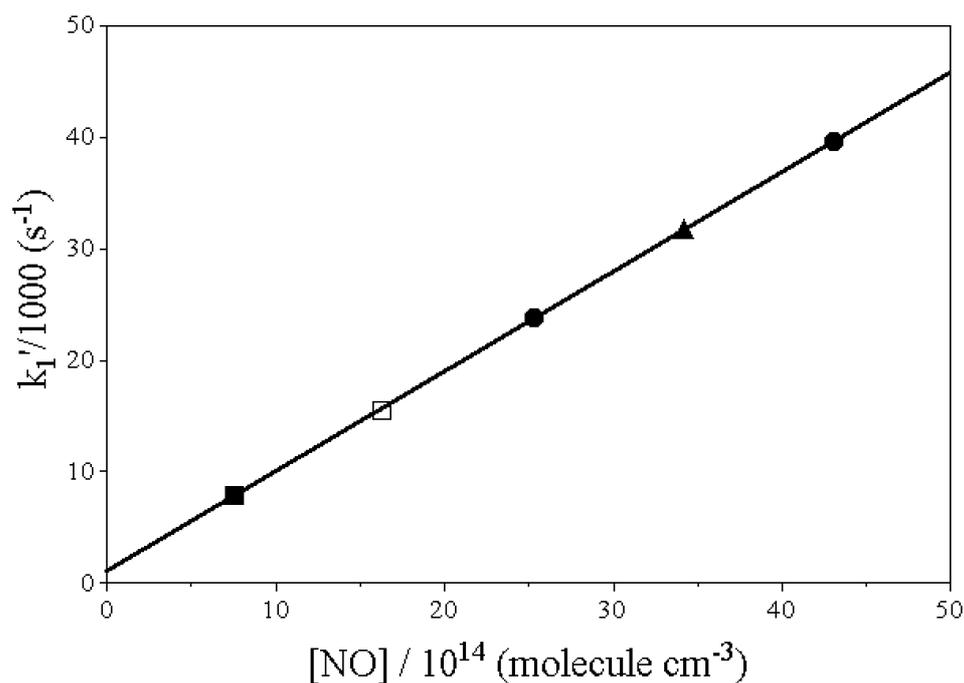
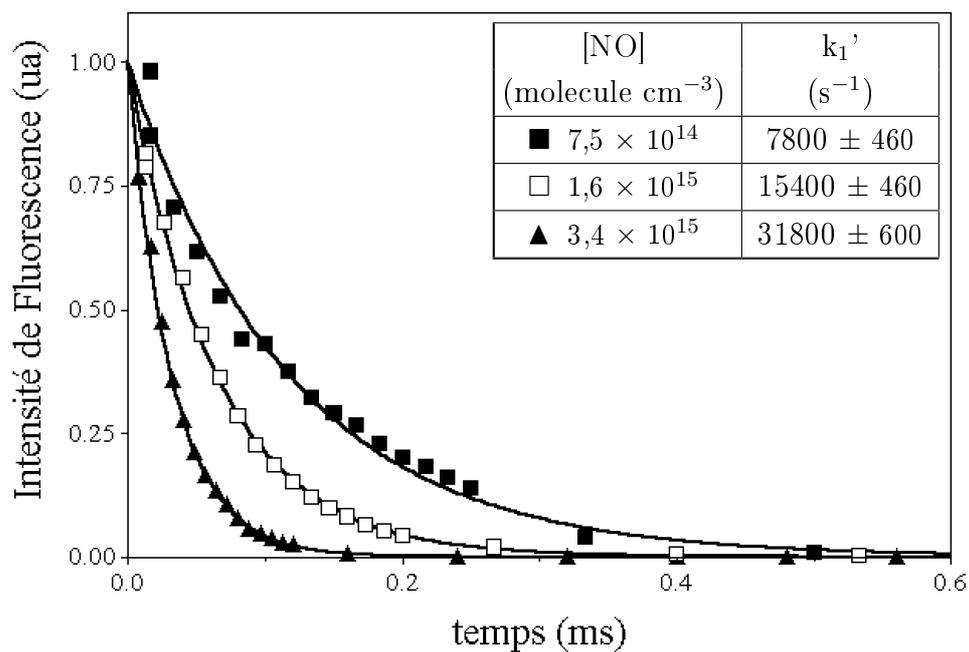
IV.B.2 Résultats expérimentaux

La constante de vitesse k_1 de la réaction (R1) a été mesurée en fonction de la pression et de la température. La figure IV.1 page suivante montre des décroissances monoexponentielles obtenues au cours de ces travaux. Sur le graphique du bas, la régression linéaire conduisant à la constante k_1 est représentée.

L'ensemble des résultats obtenus par ces travaux ainsi que les conditions appliquées sont rassemblés dans le tableau IV.1 page 66.

La figure IV.2 page 65 représente les valeurs de k_1 en fonction de la pression. Les constantes obtenues par D. Gutman et H. H. Nelson dans l'azote sont ajoutées, à titre comparatif. Pour tenir compte de la différence de gaz vecteur, leurs valeurs de pressions

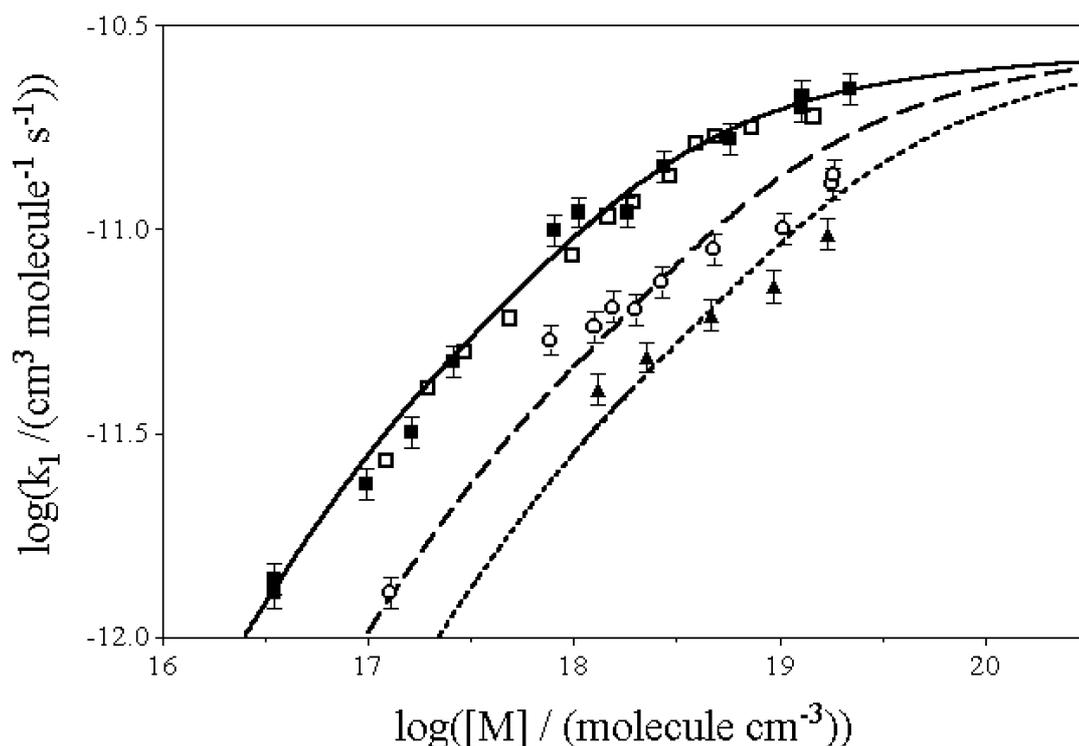
³voir la section I.A.3 page 10



$$k_1 = (0,90 \pm 0,13) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{perte}} = 1009 \pm 151 \text{ s}^{-1}$$

FIG. IV.1 : Exemple de mesure de la constante k_1 , à 128 mbar et 351 K (les erreurs associées à k_1' définissent l'intervalle de confiance au degré 0,95, celles ajoutées à k_1 correspondent à l'erreur expérimentale (15%))



valeurs expérimentales : ■ 298 K, ○ 373 K, ▲ 413 K, □ D. Gutman à 298 K [11]

courbes de fall-off : — 298 K, - - - 373 K, - - - - 413 K

FIG. IV.2 : Comportement fall-off de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote (les erreurs sont expérimentales (15%))

ont été multipliées par 1,5. Ce coefficient est appliqué couramment pour corriger la différence d'efficacité des collisions entre ces deux gaz. Il apparaît un accord très satisfaisant.

Le comportement de la constante k_1 en fonction de la pression a été décrit à l'aide de l'expression suivante du formalisme de J. Troe⁴ :

$$\log(k) = \log\left(\frac{k_0 \times [M] \times k_\infty}{k_\infty + k_0 \times [M]}\right) + \frac{\log(F_c)}{1 + \left(\frac{\log\left(\frac{k_0 \times [M]}{k_\infty}\right)}{N}\right)^2}$$

avec

$$N = 0,75 - 1,27 \times \log(F_c)$$

Pour chacune des quatre températures d'étude (298 K, 351 K, 373 K et 413 K), k_∞ , k_0 et F_c sont obtenus par ajustement de la courbe théorique " $\log(k) = f(\log([M]))$ " sur les valeurs expérimentales de la constante de vitesse. La figure IV.2 montre les courbes obtenues à 298 K, 373 K et 413 K. Leur comparaison avec les données expérimentales rend compte de la qualité des ajustements.

⁴voir la section I.A.3 page 10

T (K)	P (mbar)	$[\text{NO}]_{\min} \times 10^{14}$ (molecule cm^{-3})	$[\text{NO}]_{\max} \times 10^{14}$ (molecule cm^{-3})	$k_1 \times 10^{-11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)
298	1,42	0,05	1	$0,14 \pm 0,02$
	1,42	0,4	2	$0,13 \pm 0,02$
	3,99	0,04	1,2	$0,24 \pm 0,04$
	6,62	0,06	0,6	$0,32 \pm 0,05$
	10,6	0,05	0,4	$0,48 \pm 0,07$
	32,9	11	39	$1,00 \pm 0,15$
	43,4	9,9	46	$1,11 \pm 0,16$
	75,0	14	51	$1,11 \pm 0,16$
	112	11	46	$1,44 \pm 0,22$
	234	11	46	$1,68 \pm 0,25$
	524	12	50	$2,01 \pm 0,30$
	528	12	46	$2,14 \pm 0,21$
900	14	52	$2,22 \pm 0,33$	
351	73,7	7,3	43	$0,74 \pm 0,11$
	128	7,5	43	$0,90 \pm 0,13$
	264	7,2	43	$1,11 \pm 0,17$
	534	7	43	$1,32 \pm 0,19$
	922	6	41	$1,63 \pm 0,24$
373	6,62	0,03	0,2	$0,13 \pm 0,02$
	39,2	12	46	$0,54 \pm 0,08$
	65,0	7	46	$0,58 \pm 0,09$
	79,3	1	53	$0,65 \pm 0,10$
	103	7	52	$0,64 \pm 0,10$
	137	7,8	46	$0,75 \pm 0,11$
	247	12	50	$0,90 \pm 0,14$
	536	11	50	$1,01 \pm 0,15$
	929	14	51	$1,30 \pm 0,02$
	945	15	60	$1,37 \pm 0,21$
413	74,0	10	34	$0,41 \pm 0,06$
	128	10	49	$0,49 \pm 0,07$
	262	10	49	$0,62 \pm 0,09$
	528	11	49	$0,73 \pm 0,11$
	964	12	50	$0,98 \pm 0,15$

TAB. IV.1 : Dépendance en température et pression de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote dans l'hélium (les erreurs sont expérimentales (15%))

P (mbar)	$k_1 \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	p (mbar)	$k_1 \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
3,3	$0,270 \pm 0,008$	53	$1,16 \pm 0,05$
5,3	$0,406 \pm 0,024$	79	$1,35 \pm 0,06$
7,9	$0,498 \pm 0,018$	106	$1,62 \pm 0,06$
13	$0,603 \pm 0,021$	133	$1,68 \pm 0,04$
26	$0,860 \pm 0,049$	199	$1,77 \pm 0,06$
39	$1,07 \pm 0,07$	399	$1,88 \pm 0,06$

TAB. IV.2 : Etude en pression de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote, dans l'azote à 295 K, effectuée par D. Gutman [11] (les erreurs sont statistiques)

Les paramètres de fall-off conduisant aux meilleurs ajustements sont contenus dans le tableau IV.3. Il a été considéré que l'erreur sur ces paramètres est identique à celle associée aux mesures des constantes de vitesse (15%) (les paramètres ayant été obtenus par ajustement et non par régression linéaire, il n'a pas été possible de déterminer une erreur statistique).

T (K)	$k_{\infty,1} \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{0,1} \times 10^{29}$ ($\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	$F_{c,1}$
298	$2,89 \pm 0,43$	$6,04 \pm 0,91$	$0,462 \pm 0,069$
351	$3,06 \pm 0,46$	$2,16 \pm 0,32$	$0,410 \pm 0,061$
373	$3,11 \pm 0,46$	$1,72 \pm 0,26$	$0,400 \pm 0,060$
413	$3,20 \pm 0,48$	$0,81 \pm 0,12$	$0,366 \pm 0,054$
valeurs de D. Gutman et H. H. Nelson			
295	$(2,51 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	$(6,53 \pm 0,85) \times 10^{-29}$	$0,54 \pm 0,08$

TAB. IV.3 : Limites haute pression et basse pression de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote, dans l'hélium, ainsi que celles de la référence [11] (les erreurs sur les valeurs issues de cette thèse sont expérimentales (15%))

A partir des valeurs du tableau IV.3, les expressions décrivant la variation des paramètres fall-off en fonction de la température ont été déterminées (les erreurs sont expérimentales) :

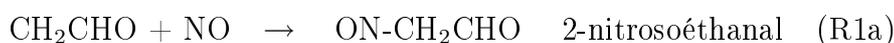
$$\left\{ \begin{array}{l} k_{\infty,1}(T) = (2,9 \pm 0,4) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{0,30} \quad (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}) \\ k_{0,1}(T) = (5,8 \pm 0,9) \times 10^{-29} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-6,0} \quad (\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}) \\ F_{c,1}(T) = 0,460 \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-0,7} \end{array} \right.$$

Le centre de la courbe de fall-off à température ambiante se trouve à environ 20 mbar.

IV.B.3 Analyse théorique

J. T. Jodkowski et son équipe ont mené des études théoriques sur la réaction (R1), en complément des travaux expérimentaux faits dans le cadre de cette thèse. Les conclusions auxquelles ils parviennent, complètent les résultats présentés précédemment. En conséquence, il paraît intéressant de les évoquer dans ce rapport.

Le radical vinoxyle réagit avec le monoxyde d'azote par une réaction d'addition. A priori, deux produits peuvent être formés :



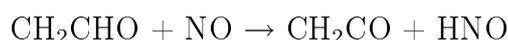
Le diagramme d'énergie potentielle mettant en jeu les espèces intermédiaires de cette réaction a été déterminé, avec la méthode G2. Elles sont représentées sur la figure IV.3 page suivante.

Les deux voies réactionnelles sont envisageables. Ils ont montré que la voie (R1a) est plus exothermique que la voie (R1b) et qu'une isomérisation entre les deux produits est possible par l'état de transition TS1.

Selon leurs calculs, il existe une seconde voie d'isomérisation de l'éthène nitrite menant à la formation de nitroéthène : CH_2CHNO_2 , passant par l'état de transition TS2. Mais la barrière énergétique de cette réaction est de 248 kJ mol^{-1} , elle est donc défavorisée dans les conditions expérimentales utilisées pour cette étude.

Il y a un écart de 18 kJ mol^{-1} entre la barrière énergétique de l'état de transition TS1 et celle de la réaction inverse de décomposition (R-1). Dans les conditions d'études, l'isomérisation est donc avantagée par rapport à la décomposition.

Enfin, ils ont étudié la réaction d'abstraction suivante :



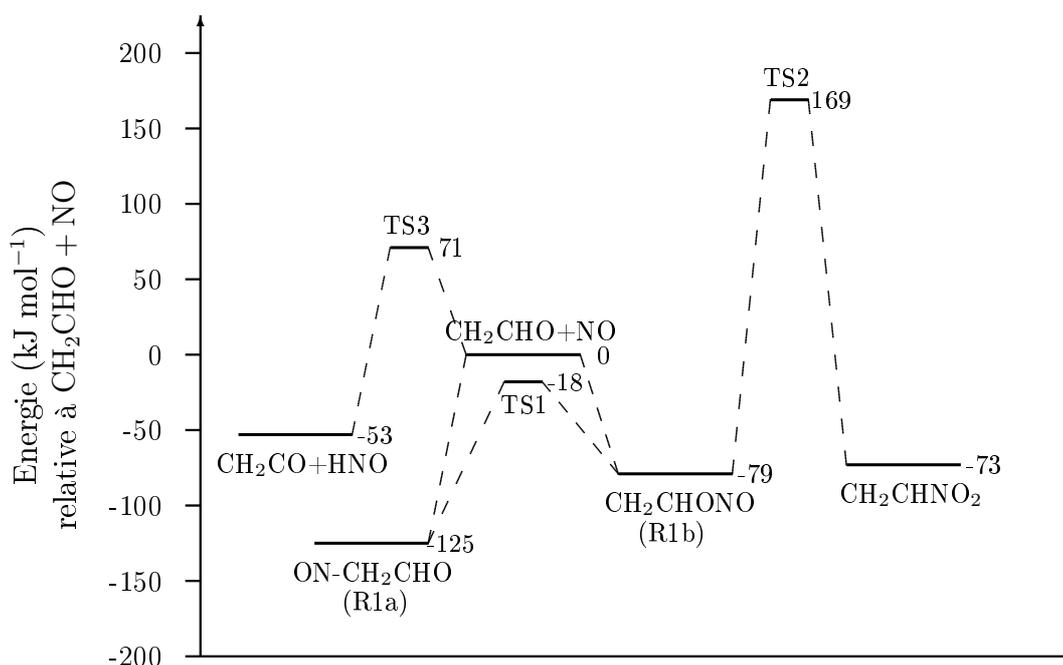


FIG. IV.3 : Diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote [2]

Les calculs ont localisé un état de transition (TS3) ayant une barrière énergétique de 71 kJ mol^{-1} , ce qui fait que cette voie réactionnelle peut être négligée par rapport aux réactions (R1a) et (R1b), dans les conditions expérimentales utilisées.

Ils ont déterminé l'enthalpie de formation du radical vinoxyle avec la méthode G2 :

$$\Delta H^\circ_{f,298K}(\text{CH}_2\text{CHO}) = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ce résultat est en accord avec les valeurs expérimentales trouvées dans la littérature : $\Delta H^\circ_{f,298K}(\text{CH}_2\text{CHO}) = 13 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1], et $16 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1], [14].

IV.C Réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote



IV.C.1 Bibliographie

Cette réaction a été étudiée par J. Sehested et ses collaborateurs [26]. Ils ont créé le radical 1-méthyl vinoxyle chimiquement, par la réaction entre l'acétone et le fluor. Ils ont détecté le radical par absorption uv, à 320 nm, à l'aide d'une lampe à Xenon pulsée. La mesure de la constante a été effectuée à 10^3 mbar dans SF_6 , à 295 K. Ils ont obtenu la valeur suivante : $k = (2,6 \pm 0,4) \times 10^{-11}$ molecule cm^{-3} . Elle est représentée sur la figure IV.5 page 73.

IV.C.2 Résultats expérimentaux

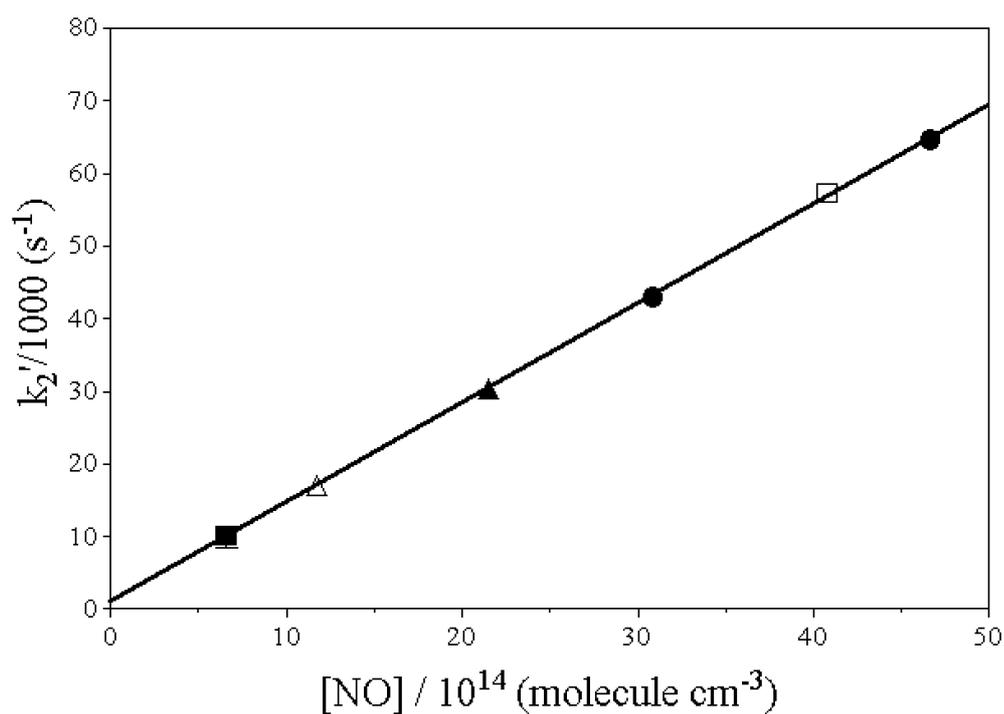
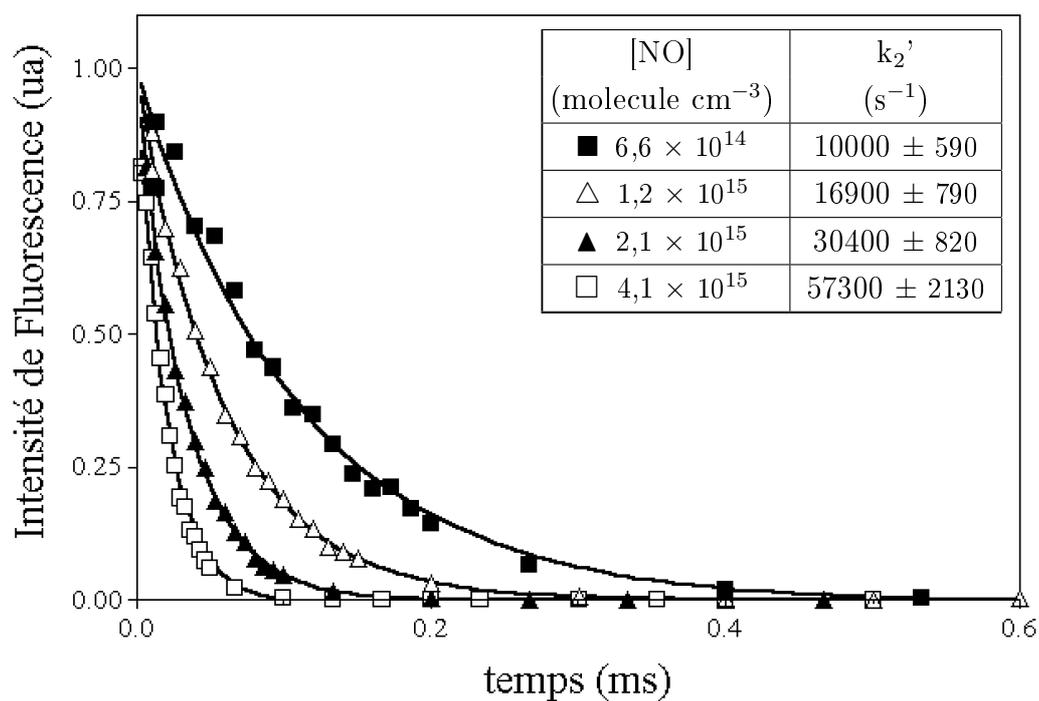
Les constantes de vitesse de la réaction (R2) ont été déterminées de la même façon que (R1). La figure IV.4 page suivante montre quelques cinétiques typiques enregistrées lors de ces travaux. Elles ont permis d'obtenir la valeur de la constante k_2 déterminée en bas de la figure.

Les valeurs obtenues par cette étude et les conditions expérimentales appliquées sont regroupées dans le tableau IV.4 page 72. La figure IV.5 page 73 montre l'effet de la pression sur la constante k_2 à 298 K, 323 K et 398 K. A titre comparatif, la valeur mesurée à 10^3 mbar, à 295 K par l'équipe de J. Sehested y est jointe. Afin de tenir compte de la différence d'efficacité de collision entre He et SF_6 , leur pression a préalablement été multipliée par deux. L'accord obtenu est tout à fait satisfaisant.

Ces mesures de k_2 à différentes pressions ont permis de déterminer les paramètres de fall-off de la réaction. Comme pour (R1), ils sont obtenus par ajustement de la fonction $\log(k) = f(\log([M]))$ sur les valeurs expérimentales de la constante de vitesse. Ces travaux ont conduit aux résultats rassemblés dans le tableau IV.5 page 73. Les erreurs qui y sont indiquées sont expérimentales (15 %). La figure IV.5 contient les courbes théoriques obtenues à 298 K, à 323 K et à 398 K.

D'après ces valeurs, la limite haute pression ne dépend que faiblement de la température. La valeur obtenue à 298 K, $k_{\infty,2} = 3,1 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$, est 10% plus importante que celle du radical vinoxyle réagissant avec le monoxyde d'azote dans des conditions expérimentales identiques : $k_{\infty,1} = 2,9 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Les valeurs de la limite basse pression sont plus importantes pour cette réaction ($k_{0,2} = 1,6 \times 10^{-27} \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{s}^{-1}$ à 298 K) que pour celle entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote ($k_{0,1} = 6,0 \times 10^{-29} \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{s}^{-1}$ à 298 K). Ceci est notable en considérant le centre de la courbe de fall-off à 298 K : il se trouve à 0,8 mbar pour le radical 1-méthyl vinoxyle et à 20 mbar pour le radical vinoxyle. Il apparaît que la limite basse pression dépend beaucoup de la température.



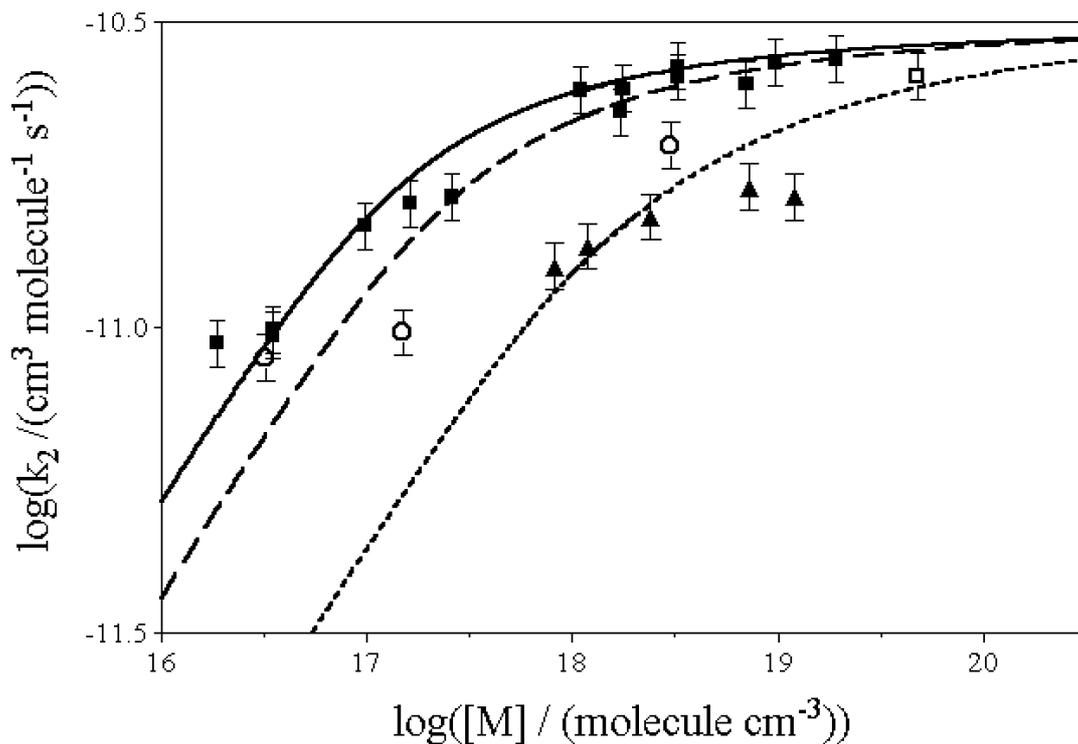
$$k_2 = (1,37 \pm 0,21) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{perte}} = 952 \pm 143 \text{ s}^{-1}$$

FIG. IV.4 : Exemple de mesure de la constante k_2 , à 64,5 mbar et 398 K (les erreurs associées à k_2' définissent l'intervalle de confiance au degré 0,95, celles ajoutées à k_2 correspondent à l'erreur expérimentale (15%))

T (K)	P (mbar)	$[\text{NO}]_{min} \times 10^{14}$ (molecule cm^{-3})	$[\text{NO}]_{max} \times 10^{14}$ (molecule cm^{-3})	$k_2 \times 10^{-11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
298	0,76	0,05	0,17	$0,95 \pm 0,14$
	1,42	0,05	0,28	$0,98 \pm 0,15$
	1,42	0,05	0,32	$1,00 \pm 0,15$
	4,00	0,07	0,25	$1,48 \pm 0,22$
	6,62	0,03	0,21	$1,61 \pm 0,24$
	10,6	0,04	0,16	$1,65 \pm 0,25$
	44,7	6,4	40	$2,47 \pm 0,37$
	69,7	6	30	$2,27 \pm 0,34$
	72,4	6	35	$2,48 \pm 0,37$
	133	6	30	$2,59 \pm 0,39$
	134	7	50	$2,70 \pm 0,41$
	289	7	50	$2,52 \pm 0,38$
	401	7	50	$2,74 \pm 0,41$
	787	10	54	$2,77 \pm 0,42$
323	1,43	0,05	0,19	$0,90 \pm 0,14$
	6,61	0,04	0,19	$0,99 \pm 0,15$
	133	7	45	$2,00 \pm 0,30$
353	1,45	0,09	0,23	$0,61 \pm 0,09$
	132	6	40	$1,61 \pm 0,24$
373	1,45	0,04	0,24	$0,38 \pm 0,06$
	6,62	0,03	40	$0,88 \pm 0,13$
398	44,7	6,2	33	$1,27 \pm 0,19$
	64,5	6,6	47	$1,37 \pm 0,21$
	132	6,7	49	$1,53 \pm 0,23$
	395	7,1	50	$1,71 \pm 0,26$
	658	8	39	$1,65 \pm 0,25$
411	132	6	35	$1,22 \pm 0,18$
447	132	6	30	$1,02 \pm 0,15$

TAB. IV.4 : Dépendance en température et pression de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote dans l'hélium (les erreurs sont expérimentales (15%))



valeurs expérimentales : ■ 298 K, ○ 323 K, ▲ 398 K, □ J. Sehested à 295 K [26]
 courbes de fall-off : — 298 K, - - - 323 K, 398 K

FIG. IV.5 : Comportement fall-off de la constante de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote (les erreurs sont expérimentales (15%))

T (K)	$k_{\infty,2} \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{0,2} \times 10^{28}$ ($\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	$F_{c,2}$
298	$3,13 \pm 0,47$	$15,8 \pm 2,4$	$0,473 \pm 0,070$
323	$3,18 \pm 0,47$	$9,98 \pm 1,50$	$0,419 \pm 0,063$
373	$3,27 \pm 0,49$	$4,15 \pm 0,62$	$0,328 \pm 0,049$
398	$3,30 \pm 0,49$	$2,72 \pm 0,41$	$0,290 \pm 0,043$
411	$3,31 \pm 0,49$	$2,19 \pm 0,32$	$0,272 \pm 0,041$
447	$3,33 \pm 0,49$	$1,22 \pm 0,18$	$0,228 \pm 0,034$

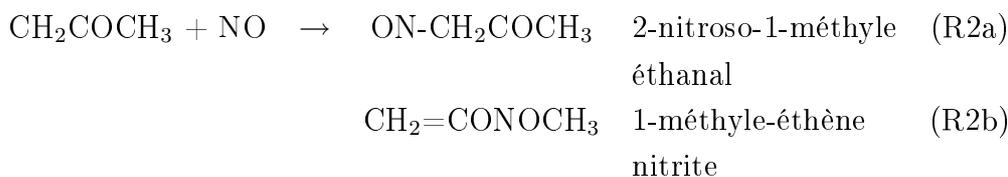
TAB. IV.5 : Limites haute pression et basse pression de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote, dans l'hélium (les erreurs sont expérimentales (15%))

Finalement, la dépendance en T des paramètres fall-off est décrite par les expressions suivantes (les erreurs ont la même origine que celles jointes aux constantes de vitesse) :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{\infty,2}(T) = (3,1 \pm 0,4) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{0,16} \quad (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}) \\ k_{0,2}(T) = (1,6 \pm 0,5) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-6,3} \quad (\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}) \\ F_{c,2}(T) = 0,477 \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-1,8} \end{array} \right.$$

IV.C.3 Analyse théorique

J. T. Jodkowski et son équipe ont réalisé le même type de calculs que ceux faits pour la réaction (R1) [2]. Le mécanisme réactionnel qu'ils ont étudié prend en compte l'existence de deux produits :



Par calculs *ab initio*, avec la méthode G2, ils ont déterminé le diagramme d'énergie potentielle du mécanisme. Ils sont parvenus aux résultats présentés sur la figure IV.6 page suivante.

Leurs résultats ont montré que la réaction (R2a) est plus exothermique que la réaction (R2b), la différence est de 64 kJ mol⁻¹.

Il existe deux réactions d'isomérisation du produit de la réaction (R2b). L'une conduisant à la formation de ON-CH₂COCH₃, passant par l'état de transition TS4, et l'autre, à la formation de CH₂CNO₂CH₃. Mais la barrière énergétique de cette dernière, TS5, est cinq fois plus importante que celle de la première, ce qui fait de cette isomérisation une réaction mineure, dans les conditions expérimentales utilisées.

De même, il y a une différence de 23 kJ mol⁻¹ entre la barrière de l'état de transition TS4 et celle de la réaction inverse de décomposition, (R-2). L'isomérisation est donc favorisée devant la décomposition, dans les conditions d'études employées.

L'enthalpie de formation du radical 1-méthyl vinoxyle a été calculée par la méthode G2 :

$$\Delta H^\circ_{f,298K}(\text{CH}_2\text{COCH}_3) = -28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

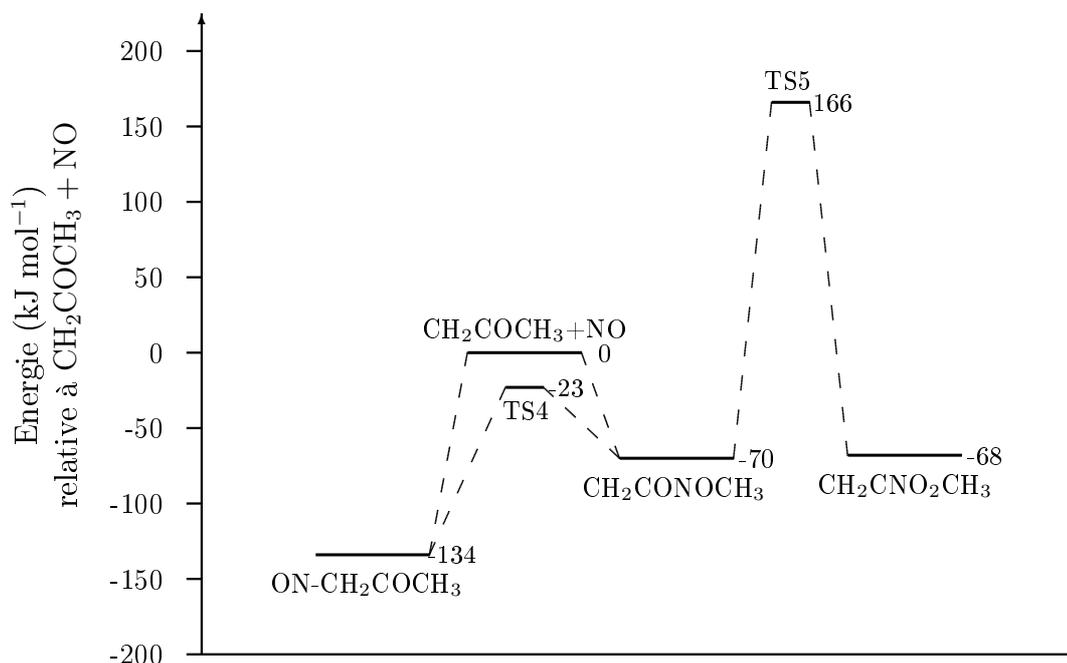


FIG. IV.6 : Diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et le monoxyde d'azote [2]

Elle est en accord avec les valeurs expérimentales ([1] et [14]) et calculées ([31]) trouvées dans la littérature :

$$\Delta H_{f,298K}^{\circ}(\text{CH}_2\text{COCH}_3) = -34 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1} [1]$$

$$\Delta H_{f,298K}^{\circ}(\text{CH}_2\text{COCH}_3) = -24 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1} [31]$$

$$\Delta H_{f,298K}^{\circ}(\text{CH}_2\text{COCH}_3) = -32 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1} [14]$$

L'ensemble des travaux menés sur les réactions du monoxyde d'azote avec les radicaux vinoxyle et 1-méthyl vinoxyle, en collaboration avec l'équipe de J. T. Jodkowski, a fait l'objet d'une publication [2].

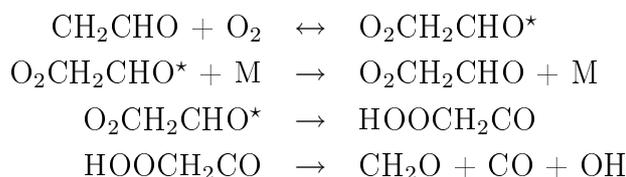
IV.D Réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène



IV.D.1 Bibliographie

Cette réaction a déjà été étudiée par trois équipes. D. Gutman et H. H. Nelson [11] ont effectué leurs mesures à l'aide du dispositif de fluorescence induite par laser couplée à la photolyse par laser. Ils ont obtenu des résultats à 295 K, 385 K et 476 K, dans une gamme de pressions allant de 2 à 133 mbar, et en utilisant N₂ ou SF₆ en tant que gaz vecteur. Leurs constantes du second ordre ne dépendent que faiblement de la pression, dans la gamme de température explorée. Ils supposent que les pressions appliquées étaient trop importantes pour permettre l'observation du comportement fall-off. Elles devaient être proches de la limite haute pression.

Enfin, ils proposent le mécanisme réactionnel suivant :



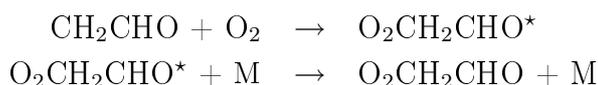
Plus tard, K. Lorenz et ses collaborateurs se sont aussi intéressés à cette réaction [18]. Ils ont utilisé le même dispositif expérimental que D. Gutman. Les études ont été réalisées dans une gamme de pressions allant de 10 à 280 mbar, à des températures variant entre 298 K et 500 K, et en employant l'hélium pour gaz diluant. A 298 K, ils ont abouti à la dépendance en pression de la constante de vitesse suivante :

$$\begin{aligned} k_\infty &= (2,6 \pm 0,5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_0 &= (2 \pm \frac{2}{1}) \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ F_c &= 0,6 \end{aligned}$$

et à la dépendance en température à 130 mbar :

$$k = (2,7 \pm 1,5) \times 10^{-14} \times \exp\left(\frac{668}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ils proposent un mécanisme réactionnel en partie semblable à celui de D. Gutman, vu précédemment :



et parce qu'ils ont détecté le radical hydroxyle par fluorescence induite par laser, comme D. Gutman, ils supposent que le produit excité peut subir une isomérisation du type déplacement 1-3 ou 1-4 de l'atome d'hydrogène du groupement aldéhydique.

La dernière équipe à avoir étudié cette réaction est celle de L. Zhu et G. Johnston [39]. Ils ont formé le radical vinoxyle en photolysant du méthyl vinyl éther à 193 nm. En

revanche, ils l'ont détecté au moyen de la technique appelée cavity ring down spectroscopy. Ils ont travaillé avec des pressions comprises entre 3,33 et 533 mbar, à température ambiante. Quelques mesures ont été effectuées avec 7,5% de cyclohexane (C_6H_{12}) dilué dans l'azote, afin de piéger les radicaux OH formés. Cet ajout n'a pas influé sur le comportement de la réaction.

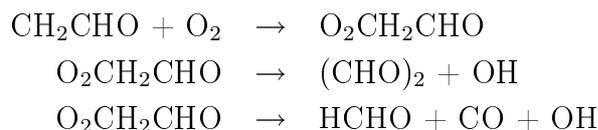
L'étude a permis aux auteurs de déterminer les paramètres de Troe suivant :

$$k_{\infty} = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

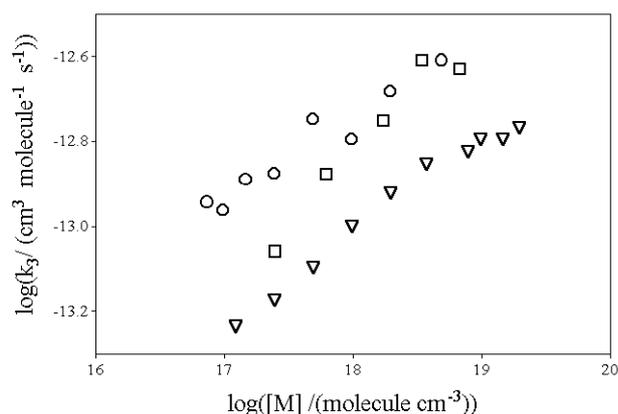
$$k_0 = (1,6 \pm 0,3) \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$F_c = 0,5 \pm 0,06$$

Ils ont poursuivi leurs travaux en détectant du glyoxal $(CHO)_2$ et en étudiant le comportement de son apparition en fonction de la pression. Ils ont remarqué que sa vitesse de formation est lente comparée à celle de la disparition du radical vinoxyle, et en ont déduit que le glyoxal est un produit secondaire de la réaction entre le radical et l'oxygène. Il résulte sans doute de la décomposition du produit de la réaction O_2CH_2CHO qui doit avoir une longue durée de vie. Enfin, ils ont détecté la présence de formaldéhyde sans pouvoir la quantifier. Voici le mécanisme réactionnel qu'ils proposent :



Le tableau IV.6 page suivante regroupe les constantes de vitesse fournies dans les trois articles qui viennent d'être cités. Comme le montre la figure IV.7, sur laquelle elles sont représentées, les désaccords entre les valeurs publiées sont évidents : d'une équipe à l'autre les valeurs diffèrent, et la dépendance en pression n'a pas la même importance, celle de K. Lorentz semble plus forte que celles des deux autres équipes.



○ D. Gutman [11] □ K. Lorentz [18] ▽ L. Zhu [39]

FIG. IV.7 : Valeurs de la constante de vitesse k_3 à 298 K, trouvées dans la littérature (Les pressions de D. Gutman et L. Zhu ont été multipliées par 1,5)

T (K)	p (mbar)	k_3 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	T (K)	p (mbar)	k_3 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
D. Gutman ¹ [11]					
296	2	$(1,14 \pm 0,04) \times 10^{-13}$	296	53	$(2,08 \pm 0,09) \times 10^{-13}$
	3	$(1,09 \pm 0,05) \times 10^{-13}$		133	$(2,46 \pm 0,06) \times 10^{-13}$
	4	$(1,29 \pm 0,06) \times 10^{-13}$	473	6	$(7,9 \pm 0,06) \times 10^{-14}$
	6	$(1,33 \pm 0,04) \times 10^{-13}$		20	$(9,70 \times \pm 0,04) 10^{-14}$
	13	$(1,79 \pm 0,09) \times 10^{-13}$		53	$(1,23 \times \pm 0,09) 10^{-13}$
	26	$(1,6 \pm 0,03) \times 10^{-13}$		133	$(1,65 \pm 0,14) \times 10^{-13}$
K. Lorenz ² [18]					
296	10	$8,70 \times 10^{-14}$	296	141	$2,45 \times 10^{-13}$
	25	$1,32 \times 10^{-13}$		278	$2,34 \times 10^{-13}$
	70	$1,77 \times 10^{-13}$			
L. Zhu ¹ [39]					
296	3	$5,80 \times 10^{-14}$	296	160	$1,50 \times 10^{-13}$
	6	$6,70 \times 10^{-14}$		213	$1,60 \times 10^{-13}$
	13	$8,00 \times 10^{-14}$		266	$1,6 \times 10^{-13}$
	26	$1,00 \times 10^{-13}$		400	$1,7 \times 10^{-13}$
	53	$1,20 \times 10^{-13}$		533	$1,7 \times 10^{-13}$
	100	$1,40 \times 10^{-13}$			

¹ gaz vecteur : N₂ ² gaz vecteur : He

TAB. IV.6 : Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire obtenues dans la littérature

IV.D.2 Résultats expérimentaux

Au cours de cette thèse, la réaction (R3) a été étudiée en fonction de la pression et de la température. A partir de 423 K, l'apparition d'un équilibre a été constatée, dans nos conditions expérimentales. Un traitement *ad hoc*⁵ a alors dû être appliqué pour déduire les constantes de vitesse à partir des décroissances biexponentielles enregistrées. Les résultats concernant la réaction d'addition qui en découlent sont introduits dans cette section, car ils renseignent sur son comportement en fonction de la température. En revanche, la suite de l'exploitation des équilibres est traitée dans le chapitre suivant.

L'étude a été réalisée dans les conditions suivantes :

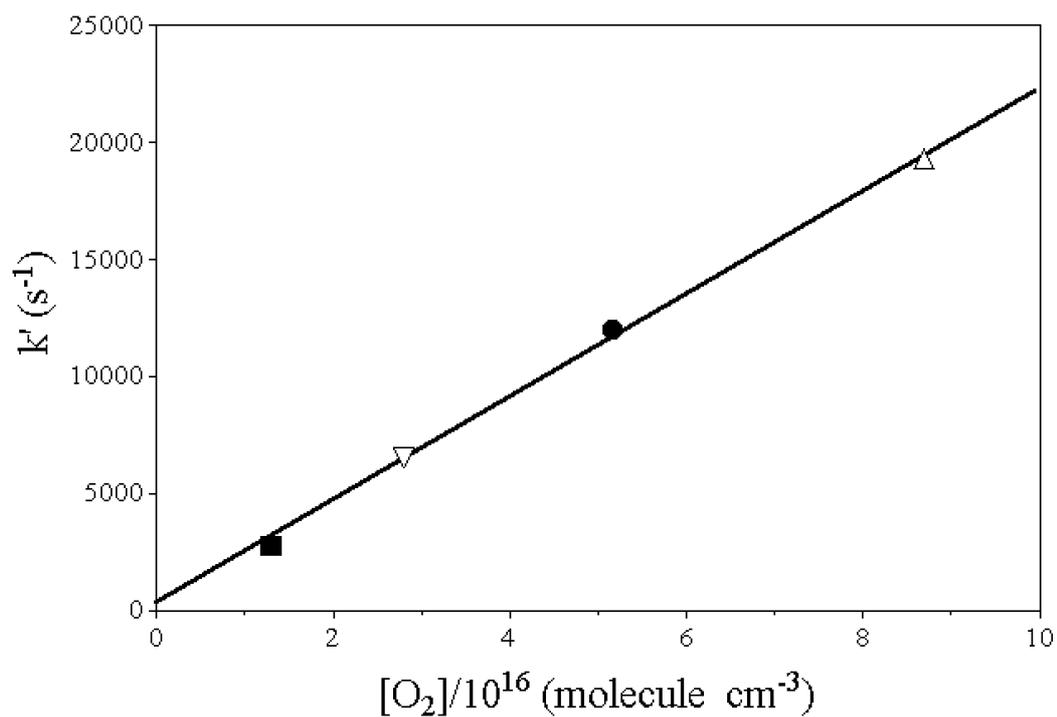
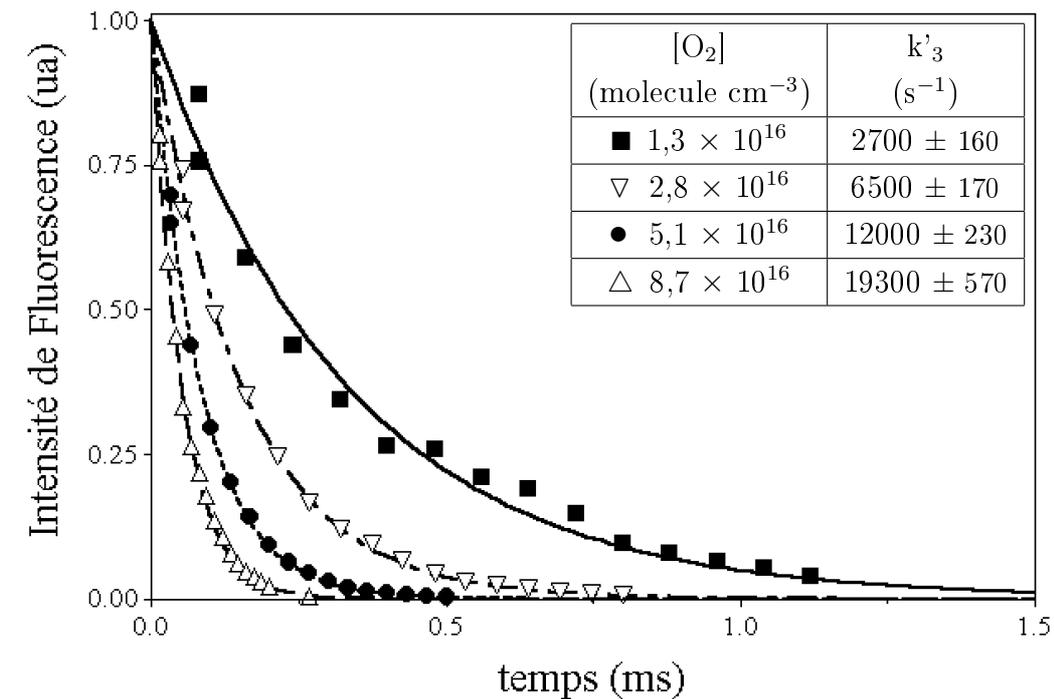
- [éthyl vinyl éther] comprise entre 0,24 et $10,0 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} ,
- $[\text{O}_2]$ variant entre 0,4 et 70×10^{16} molécule cm^{-3} ,
- $296 < T < 473$ K,
- pression entre 60 et 5×10^4 mbar,
- gaz diluant : hélium.

Des exemples de décroissances monoexponentielles typiques sont présentés dans le haut de la figure IV.8 page suivante. Il s'agit d'enregistrements effectués à 133 mbar et 296 K. Le tableau joint contient les constantes de pseudo-premier ordre k'_3 déterminées à partir de chacune de ces courbes. La figure en bas de page montre son évolution en fonction de la concentration d'oxygène.

Les constantes de vitesse déterminées au cours des travaux de cette thèse sont rassemblées dans les tableaux IV.7 page 84 et IV.8 page 85. Le premier contient les valeurs obtenues en absence d'équilibre, et le deuxième celles obtenues en présence d'équilibre. Les constantes de vitesse sont représentées en fonction de la pression à différentes températures sur les figures IV.9 page 81, IV.10 page 82 et IV.11 page 83.

Afin de compléter l'ensemble des résultats obtenus lors de ces travaux, des données issues d'études antérieures ont été ajoutées. Il s'agit de constantes de vitesse mesurées aux pressions inférieures à 133 mbar, à l'aide du tube à écoulement rapide [6], et de constantes déterminées avec le même dispositif expérimental que celui utilisé ici, mais à des températures différentes [12]. Les données qui en résultent sont présentées dans le tableau IV.9 page 86 et sont jointes aux figures IV.9, IV.10 et IV.11.

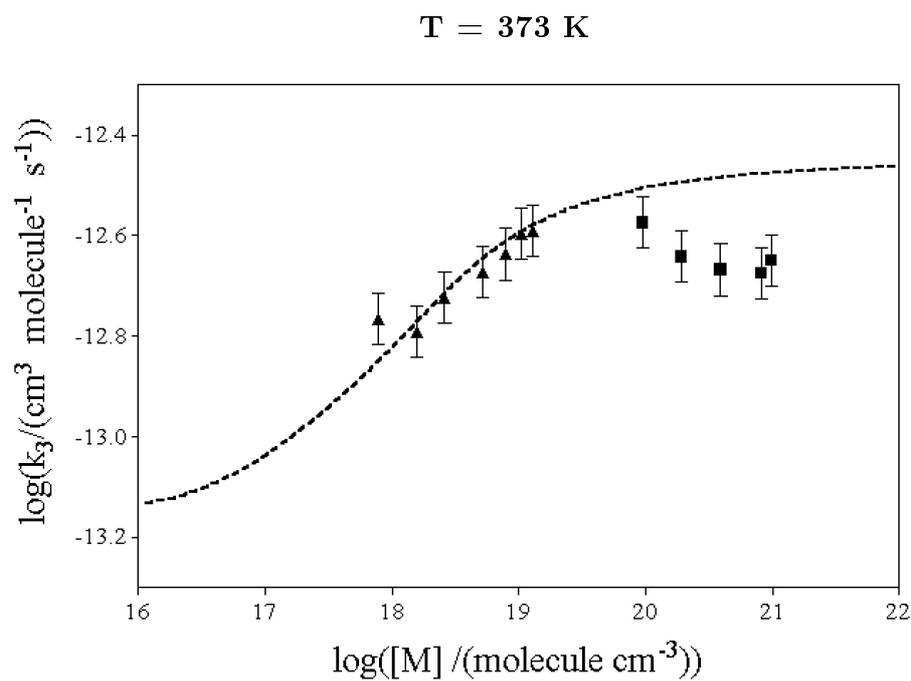
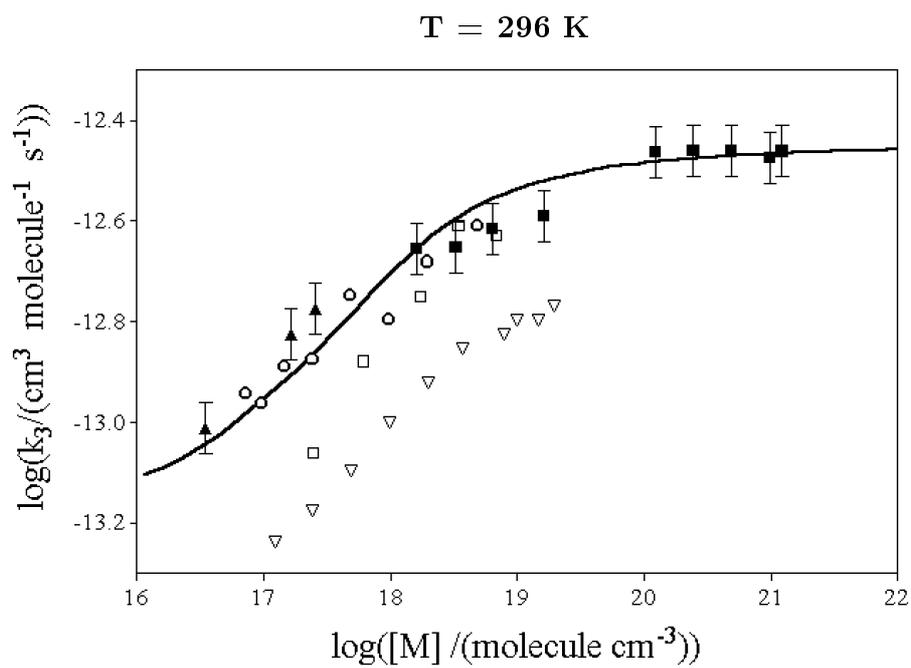
⁵voir la section II.E.2 page 38



$$k_3 = (2,20 \pm 0,34) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

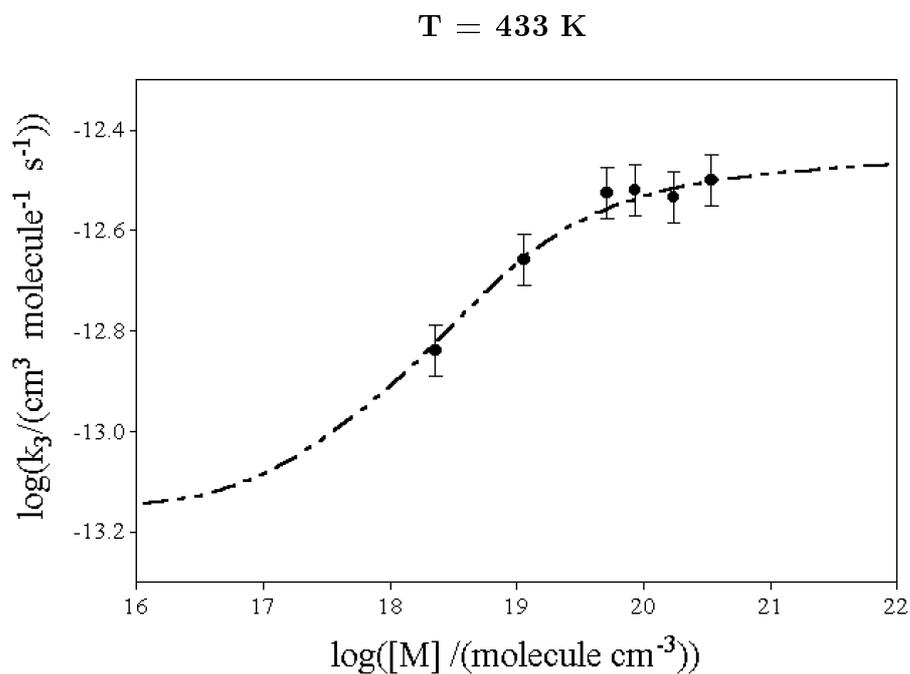
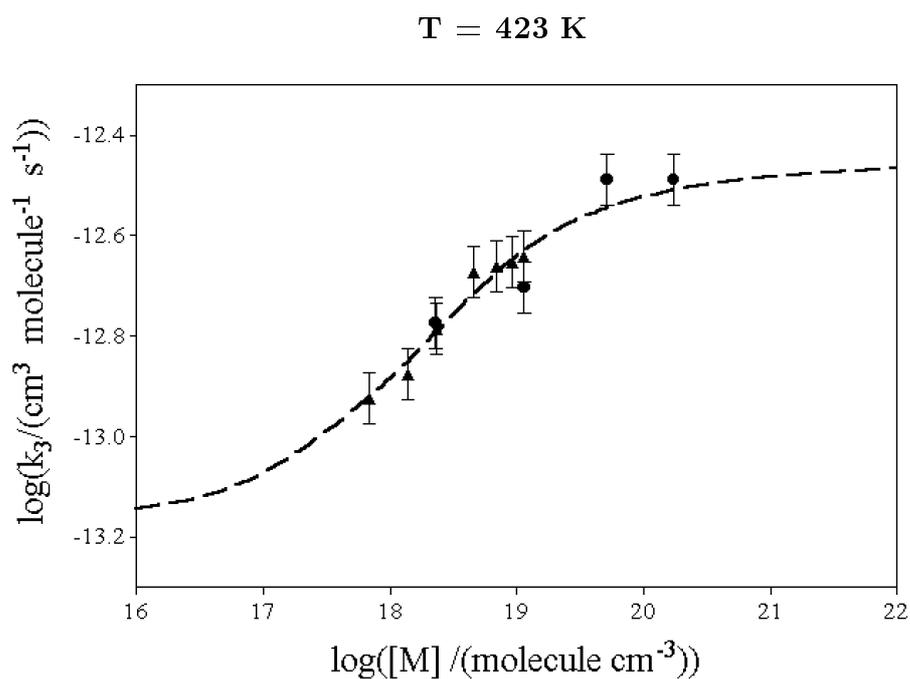
$$k_{\text{perte}} = (260 \pm 39) \text{ s}^{-1}$$

FIG. IV.8 : Exemple de décroissances monoexponentielles et régression linéaire pour déterminer la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène, à 296 K et 133 mbar (l'erreur associée à k'_3 correspond aux limites de l'intervalle de confiance au degré 0,95, celle de k_3 est l'erreur expérimentale (15 %))



- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| ■ Ce travail, sans équilibre | ○ Valeurs de D. Gutman [11] |
| ● Ce travail, avec équilibre | □ Valeurs de K. Lorenz [18] |
| ▲ Travaux antérieurs [12],[6] | ▽ Valeurs de L. Zhu [39] |

FIG. IV.9 : Dépendance en pression de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, et courbe de fall-off (équation (IV.1) page 83) ajustée sur ces valeurs, à 296 K et 373 K (les erreurs sont expérimentales (15%))



- Ce travail, avec équilibre ▲ Travaux antérieurs [12],[6]

FIG. IV.10 : Dépendance en pression de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, et courbe de fall-off (équation (IV.1) page 83) ajustée sur ces valeurs, à 423 K, et 433 K (les erreurs sont expérimentales (15%))

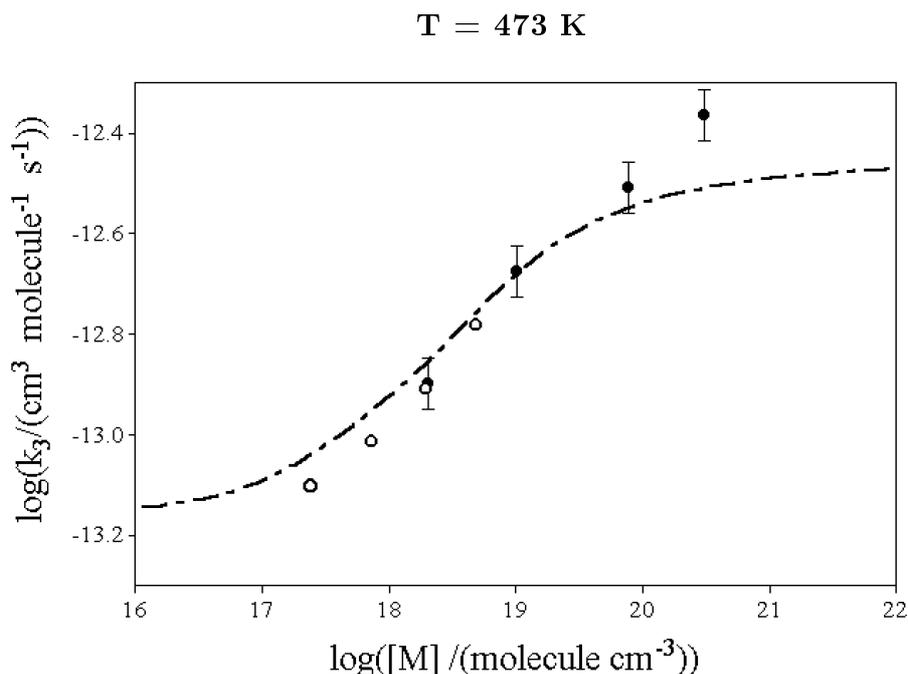


FIG. IV.11 : Dépendance en pression de la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire à 473 K (les erreurs sont expérimentales (15%)), et courbe de fall-off (équation (IV.1) page 83) ajustée sur ces valeurs.

A titre comparatif, les constantes du tableau IV.6, sont jointes sur les figures. Pour tenir compte de la différence de gaz vecteur, les pressions des valeurs obtenues dans l'azote ont été multipliées par 1,5. Ce facteur corrige l'écart d'efficacité des collisions entre l'hélium et N₂. Il est à constater que les valeurs obtenues au cours de ce travail sont en accord avec celles de D. Gutmann et H. Nelson, pour 296 et 473 K, dans l'azote.

IV.D.3 Discussion

Les courbes tracées sur les figures IV.9, IV.10 et IV.11 sont obtenues à partir d'une expression des courbes fall-off proche de celle proposée par J. Troe, introduite page 14 :

$$k = \frac{k_0 \times [M] \times k_\infty}{k_\infty + k_0 \times [M]} \times F + D \quad (\text{IV.1})$$

Pour chaque température, les quatre paramètres utilisés ont été obtenus en ajustant la courbe $\log(k) = f(\log([M]))$ sur les valeurs expérimentales représentées sur les figures IV.9 à IV.11. Toutes les constantes mesurées au laboratoire ont été prises en compte, même celles issues de travaux antérieurs.

P (mbar)	$[O_2]_{min} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$[O_2]_{max} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$k_3 \times 10^{13}$ (cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$)
296 K			
66	1,2	7,3	$(2,24 \pm 0,34)$
133	1,3	8,7	$(2,20 \pm 0,33)$
266	1,3	8,9	$(2,46 \pm 0,36)$
666	1,4	10	$(2,61 \pm 0,39)$
5000	1,8	7,9	$(3,49 \pm 0,52)$
10000	0,6	14	$(3,51 \pm 0,52)$
20000	1,1	28	$(3,51 \pm 0,52)$
40000	7,8	34	$(3,39 \pm 0,50)$
50000	2,9	35	$(3,50 \pm 0,52)$
373 K			
5000	0,6	37	$(2,70 \pm 0,40)$
10000	2,5	71	$(2,31 \pm 0,34)$
20000	2,5	69	$(2,18 \pm 0,33)$
40000	1,9		$(2,14 \pm 0,32)$
50000	14		$(2,27 \pm 0,34)$

TAB. IV.7 : Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire en fonction de la pression et de la température, en absence d'équilibre (les erreurs sont expérimentales (15%))

P (mbar)	$[O_2]_{min} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$[O_2]_{max} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$k_3 \times 10^{13}$ (cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$)
423 k			
133	2,4	15	(1,71 ± 0,25)
666	2,3		(2,01 ± 0,30)
3000	1,6		(3,29 ± 0,49)
433 k			
133	2,5	12	(1,47 ± 0,22)
666	2,3	11	(2,23 ± 0,33)
3000	1,6		(3,03 ± 0,45)
5000	1,8		(3,07 ± 0,46)
10000	3,8	14	(3,08 ± 0,46)
20000	2,1	7,4	(3,21 ± 0,48)
473 k			
133	7,0	11	(1,28 ± 0,19)
666	2,1	10	(2,14 ± 0,32)
5000	0,5	1,6	(3,14 ± 0,47)
20000	0,4	1,1	(4,38 ± 0,65)

TAB. IV.8 : Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire en fonction de la pression à 423 K, 433 K et 473 K, en présence d'équilibre (les erreurs sont expérimentales (15%))

P (mbar)	k_3 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Technique expérimentale
296 K		
1,3	$(9,9 \pm 1,5) \times 10^{-14}$	Tube à écoulement rapide [6]
6,6	$(1,52 \pm 0,22) \times 10^{-13}$	
13	$(1,71 \pm 0,25) \times 10^{-13}$	
373 K		
40	$(1,74 \pm 0,26) \times 10^{-13}$	Photolyse laser / fluorescence induite par laser [12]
80	$(1,64 \pm 0,25) \times 10^{-13}$	
133	$(1,92 \pm 0,28) \times 10^{-13}$	
266	$(2,15 \pm 0,32) \times 10^{-13}$	
400	$(2,34 \pm 0,35) \times 10^{-13}$	
533	$(2,57 \pm 0,38) \times 10^{-13}$	
666	$(2,61 \pm 0,39) \times 10^{-13}$	
423 K		
40	$(1,21 \pm 0,18) \times 10^{-13}$	Photolyse laser / fluorescence induite par laser [12]
80	$(1,35 \pm 0,20) \times 10^{-13}$	
133	$(1,66 \pm 0,25) \times 10^{-13}$	
266	$(2,15 \pm 0,32) \times 10^{-13}$	
400	$(2,21 \pm 0,33) \times 10^{-13}$	
533	$(2,26 \pm 0,34) \times 10^{-13}$	
666	$(2,32 \pm 0,35) \times 10^{-13}$	

TAB. IV.9 : Constantes de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire en fonction de la pression et de la température, mesurées lors de travaux antérieurs (les erreurs sont expérimentales (15%))

Un premier essai d'ajustement d'une courbe de fall-off a été tenté en utilisant l'expression de J. Troe. Il a conduit à un paramètre de correction $F_{c,3} = 0,25$ à 296 K, ce qui est très en dessous de la valeur $F_{c,3} = 0,5$ attendue pour une telle réaction ($F_{c,1} = 0,462$ pour la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote à température ambiante). Ceci signifie que le mécanisme habituellement employé pour expliquer le comportement de la constante de vitesse en fonction de la pression⁶ ne suffit pas pour comprendre le rôle de la pression sur k_3 .

En conséquence, un paramètre supplémentaire, noté D (exprimé en $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$), a été introduit dans l'expression (IV.1). Cette nouvelle formulation permet d'obtenir des courbes de fall-off correctement ajustées sur les valeurs expérimentales de k_3 , et ayant un paramètre F_c raisonnable ($F_{c,3} = 0,5$ à 296 K).

L'existence de D peut être interprétée par un mécanisme contenant la réaction d'addition, la décomposition du produit, ainsi qu'une deuxième voie de consommation du produit, indépendante de la pression, par exemple une isomérisation ou une décomposition de $\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}^*$. Une réaction de ce type a d'ailleurs été supposée dans les articles cités précédemment. Dans le chapitre suivant, des résultats de calculs utilisant la méthode DFT effectués sur (R3) sont présentés⁷. Ils montrent que la réaction en question est une isomérisation, et que sa barrière énergétique est proche de celle de la réaction de décomposition.

D peut alors être expliqué par le passage direct des réactifs au produit de la deuxième réaction. Ceci est schématisé sur la figure IV.12, sur laquelle la deuxième réaction est une isomérisation. Cette réaction directe a la constante de vitesse D .

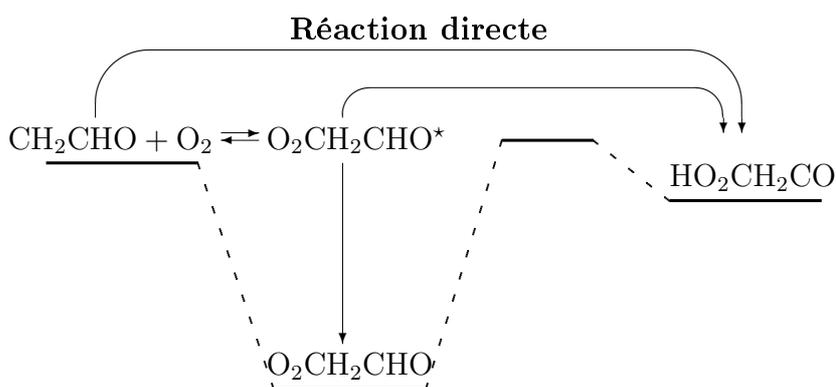


FIG. IV.12 : Schéma explicatif du comportement fall-off observé de k_3

A très basse pression le radical $\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}^*$ ne peut être stabilisé, en conséquence, la constante de vitesse de la réaction d'addition est plus petite que D . Lorsque la pression augmente, la stabilisation du radical peroxylose gagne de l'importance, la réaction directe est toujours présente, mais D devient plus petit que k_3 . Le comportement fall-off

⁶voir page 10

⁷voir la figure V.8 page 113

de la constante k_3 est alors celui attendu. Une telle courbe de fall-off est dite "*S-shaped*".

Les quatre paramètres ont été déterminés à 296 K, c'est à cette température que la série de constantes de vitesse est la plus importante de toutes, d'autant plus qu'il existe des valeurs publiées qui viennent augmenter le nombre de données disponibles. Aux autres températures, $k_{\infty,3}$ et D ont été fixés à leurs valeurs, et seuls $F_{c,3}$ et $k_{0,3}$ ont variés.

Ceci, n'est pas rigoureux car $k_{\infty,3}$ et D peuvent dépendre de la température. Un tel comportement a été établi pour la limite haute pression de la réaction entre le radical vinoxyle et le monoxyde d'azote⁸ : $k_{\infty} \propto T^{0,3}$. Le paramètre D peut lui aussi varier avec T : d'après l'interprétation précédente une hausse de la température peut favoriser l'isomérisation du produit. Cependant, les travaux menés en fonction de la température ne permettent pas d'établir l'expression de la dépendance.

En effet, il est à constater, surtout sur la figures IV.9, que les valeurs à hautes pressions, à 373 K, sont éloignées des courbes de fall-off. Ce comportement ne peut être dû à la variation de température : la limite haute pression ne peut diminuer si la température augmente. En revanche, un problème expérimental lié à l'utilisation du réacteur hautes pressions peut les expliquer. Il est possible que ces écarts proviennent du système du chauffage du réacteur, qui était défectueux au moment des mesures à hautes températures .

Les valeurs expérimentales obtenues aux hautes pressions ne sont pas suffisamment fiables pour permettre de déterminer la variation de k_{∞} avec la température. Quant à celle de D , il faudrait disposer de plus de valeurs à très basse pression, à chaque température pour l'obtenir. Enfin, même si ces deux paramètres dépendent de la température, la variation ne sera pas très importante. L'hypothèse de leur constance n'est pas aberrante.

Les paramètres permettant le meilleur ajustement des courbes de fall-off sur les valeurs expérimentales sont indiqués dans le tableau IV.10. Les erreurs qui leur sont associées sont expérimentales, et sont estimées égales à 15% (Etant donné que les paramètres n'ont pas été déterminés par régression non linéaire, il n'est pas possible de connaître les erreurs statistiques).

Afin de rendre compte de l'importance de la température sur la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène, les courbes fall-off tracées à 296 K, 373 K, 423 K et 473 K sont rassemblées sur la figure IV.13 page ci-contre.

Il y est flagrant que si la température augmente, il faut une pression plus élevée pour atteindre la limite haute pression. Tant que cette limite n'est pas atteinte à une pression donnée, la constante de vitesse diminue quand la température croît.

⁸voir la section IV.B.2 page 63

T (K)	$k_{0,3} \times 10^{31}$ ($\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{s}^{-2}$)	$k_{\infty,3} \times 10^{13}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$F_{c,3}$	$D \times 10^{14}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)
296	10 ± 2	$2,9 \pm 0,4$	$0,50 \pm 0,07$	$7,0 \pm 1,1$
373	$4,0 \pm 0,6$		$0,47 \pm 0,07$	
423	$2,5 \pm 0,4$		$0,45 \pm 0,07$	
433	$2,0 \pm 0,3$		$0,44 \pm 0,07$	
473	$1,8 \pm 0,3$		$0,43 \pm 0,06$	

TAB. IV.10 : Paramètres de fall-off de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire en fonction de la température (les erreurs sont expérimentales (15%))

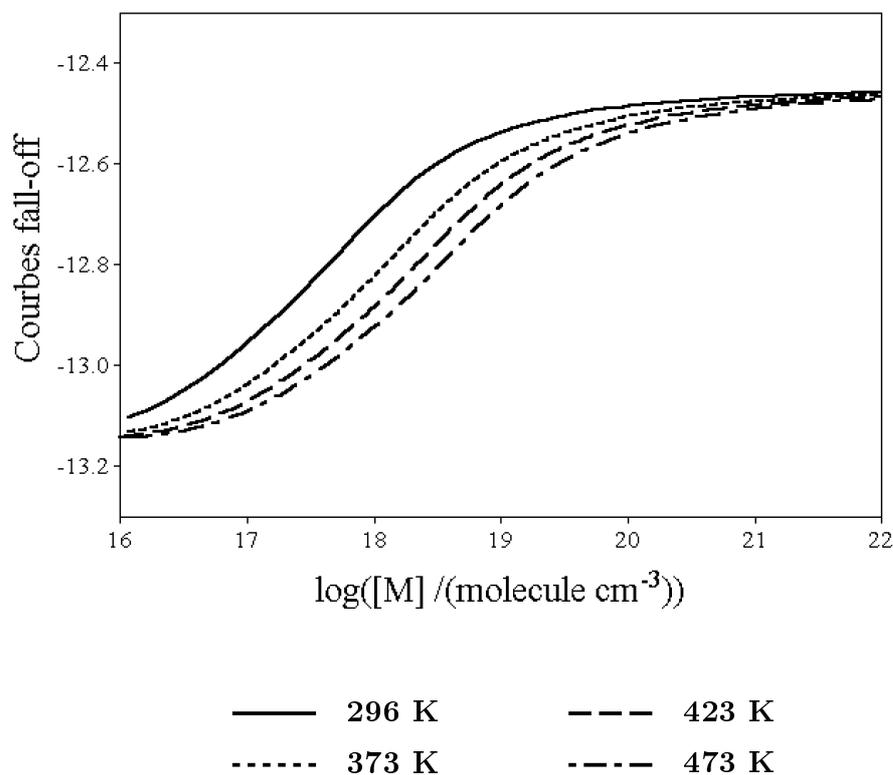


FIG. IV.13 : Comparaison des courbes de fall-off de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, obtenues à 296 K, 373 K, 423 K et 473 K (équation (IV.1) page 83)

IV.E Réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène



IV.E.1 Bibliographie

Concernant cette réaction, seule une publication, écrite par T. Oguchi et son équipe [23], a été répertoriée. Ils ont utilisé la technique de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser. Le précurseur utilisé est le 1-propényl méthyl éther, photolysé à 193 nm. Leur étude a été faite dans l'hélium, entre 20 et 444 mbar, à 298 K.

Les résultats des mesures de la constante de vitesse sont rassemblés dans le tableau IV.11 page 90, et sont représentés sur la figure IV.15 page 93.

Ils ont joint à leur étude expérimentale, une étude théorique basée sur des calculs RRKM. Elle leur a permis de déterminer la limite haute pression de la réaction :

$$k_\infty = (9,8 \pm 0,8) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

En utilisant cette valeur, ils ont déterminé par ajustement sur les données expérimentales les autres paramètres de fall-off :

$$k_0 = 1,4 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$F_c = 0,487$$

p (mbar)	$[\text{O}_2]_{min} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$[\text{O}_2]_{max} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$k_4 \times 10^{13}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
T = 299 K			
20	0,2	3,4	(5,28 ± 0,56)
40	0,2	4,3	(6,23 ± 0,70)
75	0,4	5,7	(6,65 ± 0,52)
135	0,2	4,5	(7,14 ± 1,02)
200	0,2	4,7	(8,44 ± 2,08)
218	0,4	3,0	(8,18 ± 1,20)
295	0,2	5,9	(8,22 ± 1,36)
444	0,7	3,9	(9,27 ± 1,87)

TAB. IV.11 : Constantes de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire, mesurées par T. Oguchi [23] (les erreurs correspondent à deux fois la déviation standard)

p (mbar)	$[O_2]_{min} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$[O_2]_{max} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$k_4 \times 10^{13}$ (cm^3 molecule $^{-1}s^{-1}$)
T = 299 K			
65	0,2	7,5	(9,59 ± 1,43)
94	0,2	7,5	(9,60 ± 1,44)
131	0,3	8,2	(9,38 ± 1,40)
200	0,2	7,8	(9,54 ± 1,43)
360	1,0	7,5	(8,78 ± 1,31)
668	1,1	9,5	(9,60 ± 1,44)

TAB. IV.12 : Dépendance en pression de la constante de vitesse de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire, et conditions expérimentales (les erreurs correspondent aux erreurs expérimentales (15%))

IV.E.2 Résultats expérimentaux

La constante de vitesse k_4 a été mesurée en fonction de la pression, dans l'hélium, à 299 K. La figure IV.14 page 92 montre quelques décroissances typiques enregistrées, ainsi qu'un exemple de détermination de k_4 .

Les résultats obtenus et les conditions expérimentales sont contenus dans le tableau IV.12 et sont représentés sur la figure IV.15 page 93.

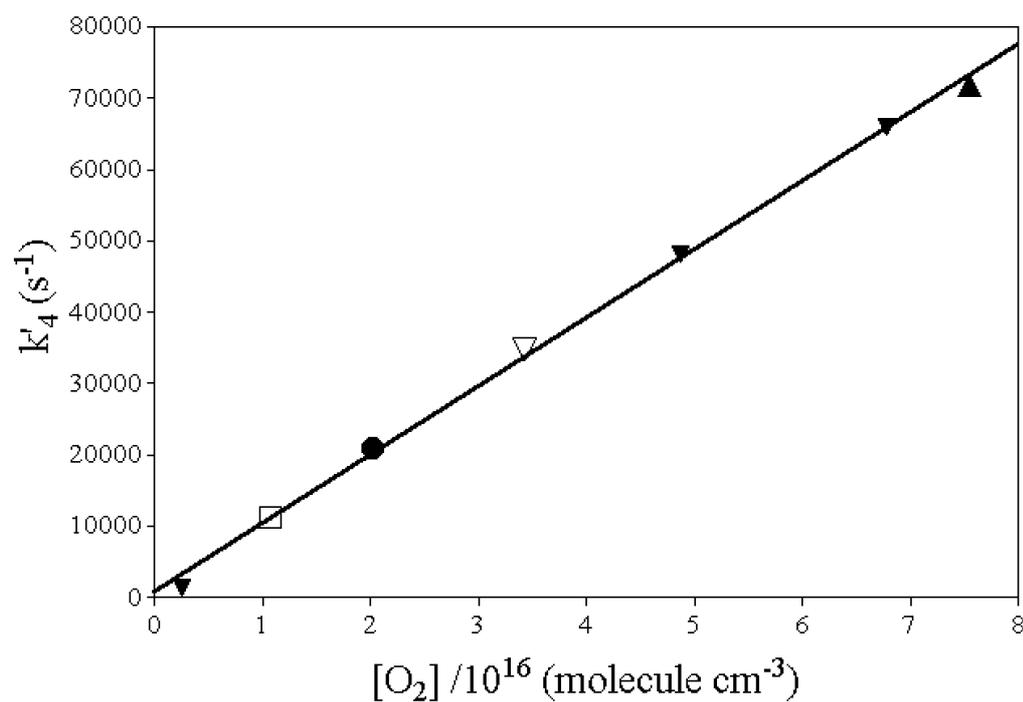
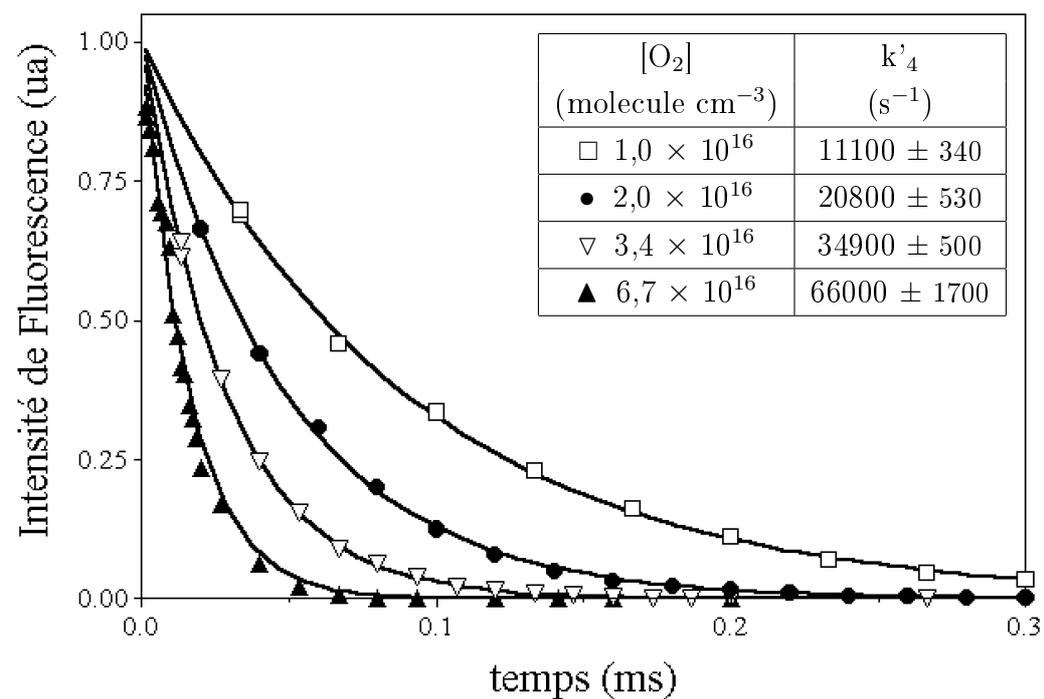
IV.E.3 Discussion

T. Oguchi a obtenu une faible dépendance en pression de la constante de vitesse, alors que nos valeurs ne semblent pas affectées par les variations de la pression. k_4 paraît avoir atteint sa limite haute pression dès 65 mbar.

Ce désaccord peut être dû aux conditions expérimentales. T. Oguchi a aussi fait ses mesures dans la condition de pseudo-premier ordre. Mais pour chaque pression la gamme d'oxygène explorée est plus étroite que celle parcourue pour cette thèse. Cela peut influencer le coefficient directeur fourni par la régression linéaire.

En revanche les deux études sont en accord en ce qui concerne la limite haute pression. Selon nos travaux, sa valeur est :

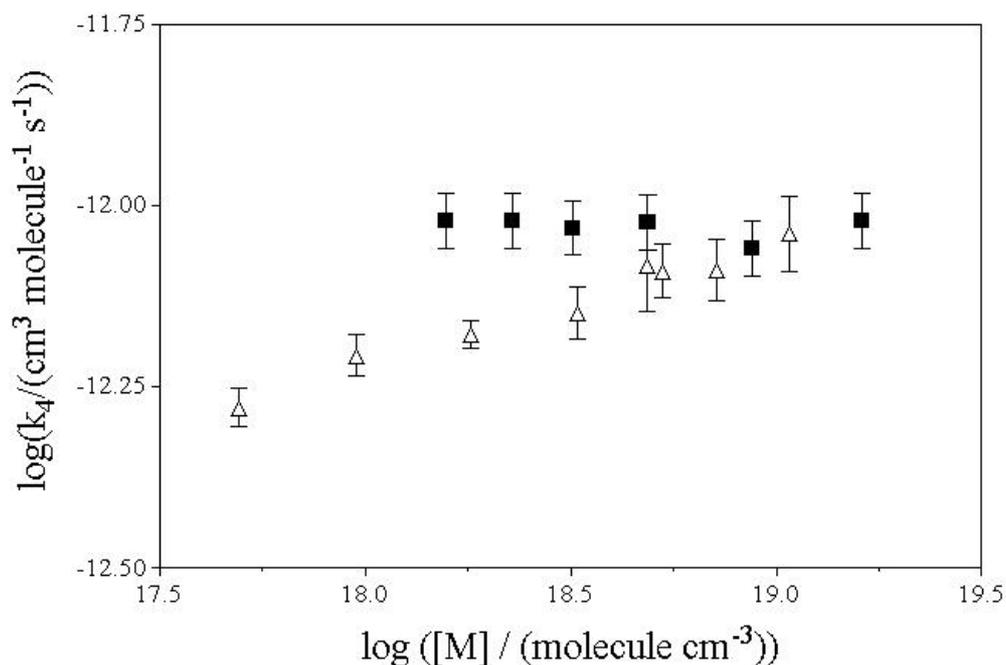
$$k_{\infty,4} = (9,6 \pm 1,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_4 = (9,60 \pm 1,44) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{perte}} = (706 \pm 106) \text{ s}^{-1}$$

FIG. IV.14 : Exemple de mesure de la constante de vitesse k_4 , à 299 K et 94 mbar (les erreurs sur k'_4 définissent l'intervalle de confiance au degré 0,95, celles sur k_4 et k_{perte} correspondent aux erreurs expérimentales (15%))



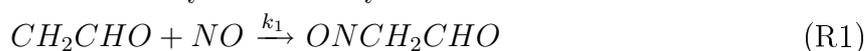
T = 299 K : ■ ce travail, △ valeurs de T. Oguchi [23]

FIG. IV.15 : Dépendance en pression de la constante k_4 (les erreurs notées sont expérimentales (15%), sauf celles de T. Oguchi qui sont statistiques)

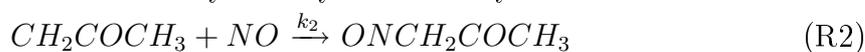
Conclusion

Quatre réactions ont été étudiées expérimentalement à l'aide du dispositif expérimental de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser :

radical vinoxyle et monoxyde d'azote



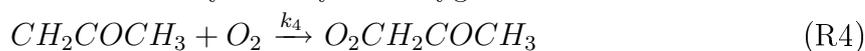
radical 1-méthyl vinoxyle et monoxyde d'azote



radical vinoxyle et oxygène



radical 1-méthyl vinoxyle et oxygène



Les constantes de vitesse de ces réactions ont été mesurées en fonction de la pression, à différentes températures.

Ce travail a été motivé par la faible quantité de résultats trouvés dans la littérature, et par un désaccord entre ceux se rapportant à la réaction (R3).

Concernant les réactions (R1) et (R2), une étude théorique menée parallèlement aux travaux présentés dans ce chapitre, et s'appuyant sur ces résultats expérimentaux, a permis d'exprimer la dépendance en température de chacun des paramètres fall-off.

La réaction (R3) a, elle, été étudiée uniquement expérimentalement. Bien qu'à chaque température d'étude, les constantes de vitesse aient été mesurées à plusieurs pressions, les paramètres fall-off n'ont pu être établis qu'à 296 K. Il a été nécessaire d'ajouter un quatrième paramètre, D , à ceux habituellement utilisés, pour obtenir une courbe de fall-off correctement ajustée sur les mesures expérimentales, ayant des valeurs raisonnables des paramètres. Pour les autres températures, les paramètres $k_{0,3}$ et $F_{c,3}$ ont été ajustés en conservant le $k_{\infty,3}$ et le D trouvés à 296 K. Les constantes de vitesse obtenues par cette étude sont en accord avec celles déterminées par D. Gutman [11], à 296 et 473 K.

La réaction (R4) a été étudiée à température ambiante. Les valeurs de k_4 indiquent que la constante de vitesse a atteint sa limite haute pression dès 65 mbar. Cette conclusion est en désaccord avec les résultats de l'unique publication trouvée dans la littérature, rédigée par T. Oguchi et son équipe [23]. Ils ont observé une légère dépendance en pression de k_4 jusqu'à $p = 200$ mbar. Cependant les deux travaux sont en accord sur la valeur de la limite haute pression.

Chapitre V

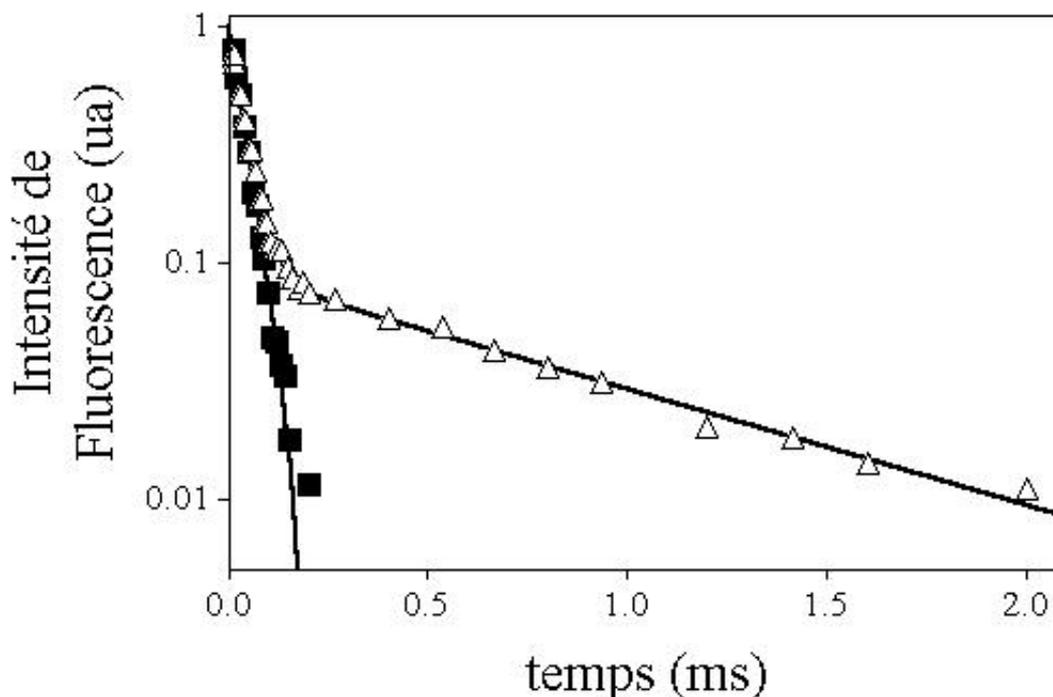
Equilibres

Contenu du chapitre :

Introduction	97
V.A Conditions expérimentales	99
V.B Equilibre de la réaction entre vinoxyle et l'oxygène	100
V.B.1 Bibliographie	100
V.B.2 Mécanisme	101
V.B.3 Constante de pertes	101
V.B.4 Rôle de l'oxygène	102
V.B.5 Détermination directe de k_3 et k_{d3}	102
V.B.6 Effet de la température sur les constantes de vitesse	105
V.B.7 La constante d'équilibre	108
V.B.8 Enthalpie et entropie de la réaction	110
V.B.9 Discussion	112
V.C Equilibre de la réaction entre 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène	113
V.C.1 Vérification de l'équilibre	113
V.C.2 Mécanisme	115
V.C.3 Effet de la température sur les constantes de vitesse	116
V.C.4 La constante d'équilibre	120
V.C.5 Détermination de l'enthalpie de la réaction	120
V.C.6 Discussion	122
Conclusion	123

Introduction

Au cours des études sur la constante de vitesse de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, il a été constaté, qu'à partir de 423 K, environ, les décroissances enregistrées n'étaient plus monoexponentielles. Comme le montre la figure suivante, elles étaient biexponentielles :



■ T = 297 K, △ T = 456 K, $[O_2] = 1,1 \times 10^{17}$ molécule cm^{-3} , p = 666 mbar

FIG. V.1 : Décroissances obtenues lors de l'étude de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, à 297 et 456 K

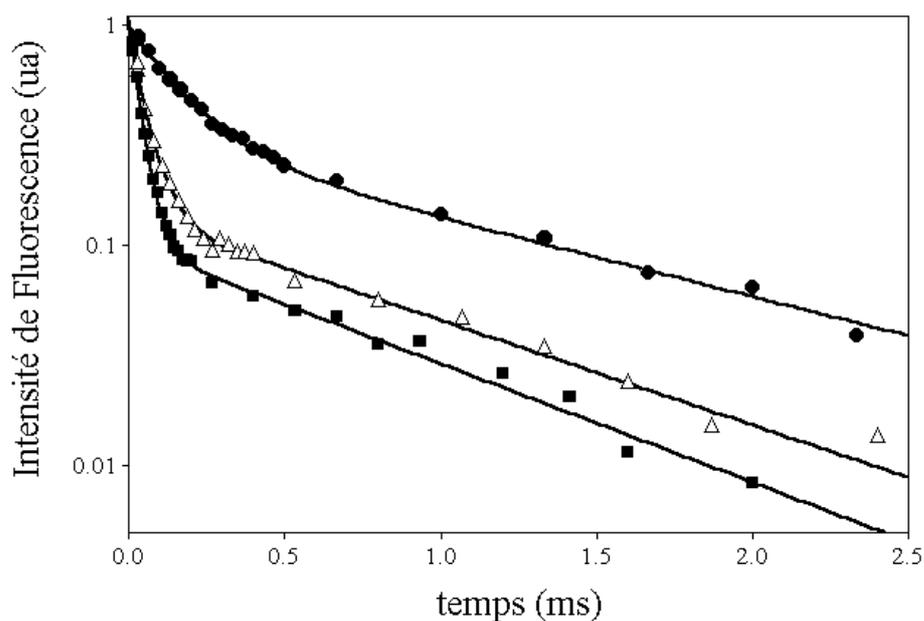
Ce type de comportement peut être dû à la fluorescence du produit de la réaction ou à un équilibre de la réaction. Cependant D. Gutman et H. H. Nelson, qui ont mesuré la constante de vitesse de $CH_2CHO + O_2$ à 473 K [11], n'ont pas signalé l'existence d'un équilibre.

Afin de vérifier cette possibilité, le comportement de ces cinétiques a été examiné en fonction des conditions expérimentales : la consommation du radical vinoxyle a été enregistrée avec différentes concentrations d'oxygène à T et p fixées puis à différentes températures à $[O_2]$ et p fixées. Des exemples de décroissances sont montrés sur les figures V.2 et V.3 page suivante.

Les comportements observés sont bien ceux attendus quand un équilibre est soumis à ce type de variations des conditions expérimentales :

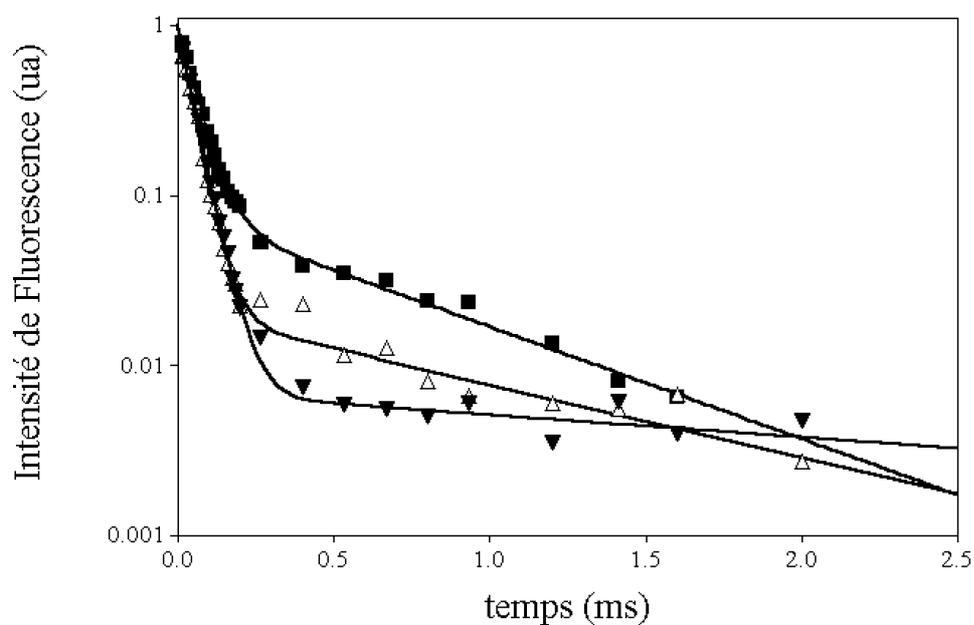
- la concentration d'oxygène moléculaire doit affecter la concentration du radical vinoxyle à l'équilibre¹ : si $[O_2]$ augmente elle doit diminuer, et inversement. Les

¹voir la section I.B.1 page 15



- $[O_2] = 2,32 \times 10^{16}$ molecule cm^{-3} , $\Delta [O_2] = 6,76 \times 10^{16}$ molecule cm^{-3}
- $[O_2] = 1,11 \times 10^{17}$ molecule cm^{-3} , $p = 666$ mbar, $T = 459$ K

FIG. V.2 : Influence de la concentration d'oxygène sur les cinétiques en présence d'un équilibre de la réaction entre l'oxygène moléculaire et le radical vinoxyle



- ▼ $T = 428$ K, $\Delta T = 447$ K, ■ $T = 473$ K,
- $p = 133$ mbar, $[O_2] = 1,10 \times 10^{17}$ molecule cm^{-3}

FIG. V.3 : Influence de la température sur les cinétiques en présence d'un équilibre de la réaction entre l'oxygène moléculaire et le radical vinoxyle

- décroissances de la figure V.2, vérifient cette règle : la position verticale de la rupture de la pente, liée à la concentration du radical vinoxyle à l'équilibre, varie en fonction de $[O_2]$ dans le sens attendu,
- De même, une augmentation de la température doit favoriser la réaction de décomposition du produit. Les décroissances de la figure V.3 mettent bien en évidence ce phénomène : il y est flagrant que la concentration du radical vinoxyle à l'équilibre augmente quand la température croît.

Ainsi, les décroissances enregistrées sont bien dues à un équilibre de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire. Suite à cette conclusion, il a été décidé d'exploiter le phénomène. Des travaux ont été menés afin de déterminer expérimentalement les constantes de vitesse des réactions d'addition et de décomposition, dans le but d'obtenir ensuite une valeur expérimentale de la constante d'équilibre.

Deux équilibres ont été étudiés : celui de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire puis celui de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire. Ce chapitre présente successivement les résultats obtenus pour ces deux réactions.

V.A Conditions expérimentales

L'observation des équilibres chimiques dépend de l'importance relative des réactions mises en jeu. Comme le montrent les figures V.2 et V.3, la température et la concentration sont des paramètres primordiaux pour l'enregistrement de décroissances biexponentielles de bonne qualité (*id est* sur lesquelles la distinction des deux exponentielles est aisée). Les conditions expérimentales adéquates sont déterminées empiriquement.

Pour la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, il faut tenir compte d'une réaction consommant le produit, fortement dépendante de la température. Quand T augmente, la deuxième pente des décroissances biexponentielles prend de l'importance. Pour la distinguer de la première, il faut donc que $[O_2]$ augmente, mais de manière à pouvoir toujours conserver une concentration du radical vinoxyle à l'équilibre observable. Inversement, si T diminue, la deuxième pente diminue, mais la quantité de radical à l'équilibre aussi. Il faut donc diminuer $[O_2]$, en s'assurant que la première pente reste plus importante que la seconde.

Les conditions d'études étaient :

$$[\text{éthyl vinyl éther}] \approx 5 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$$

$$[O_2] : \text{entre } 0,2 \text{ et } 12 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$$

$$p : \text{entre } 133 \text{ et } 20000 \text{ mbar}$$

$$T : \text{entre } 428 \text{ et } 488 \text{ K}$$

En dehors de la constante k_1 présentée dans le chapitre précédent, les constantes obtenues à $p > 5000$ mbar n'ont pas été traitées dans cette thèse, en raison d'un comportement anormal constaté.

L'étude de l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire, a révélé que la deuxième pente des décroissances biexponentielles n'est pas dépendante de la température. Les choix de la concentration de l'oxygène moléculaire et de la température étaient moins critiques. Les conditions d'études étaient :

$$[2,4\text{-pentanedione}] \approx 1 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$$

$$[O_2] : \text{entre } 0,4 \text{ et } 32 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$$

$$p : \text{entre } 133 \text{ et } 666 \text{ mbar}$$

$$T : \text{entre } 448 \text{ et } 498 \text{ K}$$

V.B Equilibre de la réaction entre vinoxyle et l'oxygène

V.B.1 Bibliographie

Un seul article concernant l'étude de l'équilibre de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène a été trouvé. Il s'agit de calculs *ab-initio* effectués par J. Lee et J. W. Bozzelli, en 2003 [17]. Ils ont déterminé l'enthalpie de formation du radical par deux méthodes :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{f,298}(CH_2CHO) &= (14,71 \pm 1,59) \text{ kJ mol}^{-1} && \text{CBS-Q} \\ &= (12,87 \pm 1,17) \text{ kJ mol}^{-1} && \text{CBS-QCI/APNO} \end{aligned}$$

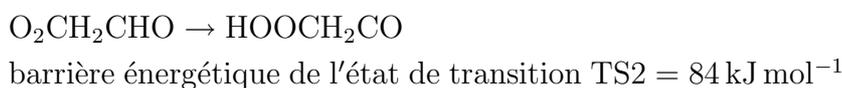
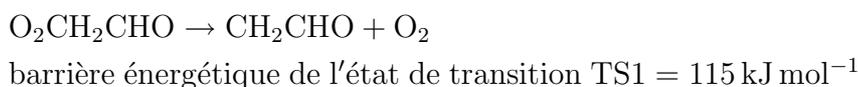
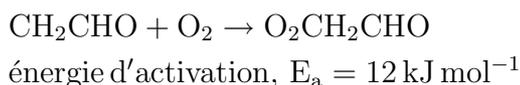
A l'aide de THERM ils ont recalculé l'enthalpie de formation du radical vinoxyle, son entropie, et sa capacité calorifique à pression constante, à 1000 mbar et 300 K :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{f,298}(CH_2CHO) &= 17 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ_{298}(CH_2CHO) &= 259 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,300} &= 54 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

La valeur de l'enthalpie de formation est proche de celle calculée à l'aide de la méthode G2, par J. T. Jodkowski [2] (voir le chapitre précédent), qui est :

$$\Delta H^\circ_{f,298}(CH_2CHO) = 15 \text{ kJ mol}^{-1} .$$

Enfin, ils ont aussi déterminé le diagramme d'énergie potentielle du mécanisme de l'équilibre. En utilisant la méthode CBSQ, ils parviennent aux résultats suivants :



V.B.2 Mécanisme

Comme il a déjà été expliqué, l'équilibre est le résultat de la coexistence des réactions d'addition et de décomposition suivantes :



auxquelles il faut ajouter la diffusion des radicaux et du produit de la réaction (R3) hors du volume d'observation, ainsi que les réactions parallèles les consommant. Toutes ces pertes sont symbolisées par les réactions suivantes :



Lors du traitement des décroissances biexponentielles, il est considéré que k'_{perte3} est égale à k_{perte3} .

Enfin, les décroissances biexponentielles ont révélé que la deuxième pente est sensible à la température, indépendante de la concentration d'oxygène, est trop importante pour être expliquée par la diffusion et les réactions parallèles. Des calculs par la méthode DFT et *ab-initio* ont montré qu'elle est causée par une réaction d'isomérisation du produit de la réaction (R3) (voir la figure V.8 page 113 et [17]). Il faut par conséquent joindre à ce mécanisme une réaction unimoléculaire en compétition avec (R-3), donnant un produit P :



Les réactions (P3') et (D3) sont du même ordre. En ne détectant que le radical vinoxyle, il n'est pas possible de les différencier. Elles sont en conséquence assimilées à une réaction unique de consommation du produit $\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, ayant la constante de vitesse $k'_{d3} = k'_{\text{perte3}} + k_{d3}$.

V.B.3 Constante de pertes

Dans la section II.E.2.d page 43, les expressions des constantes de vitesse des réactions d'addition, et des deux voies de consommation du produit sont établies en fonction des paramètres intermédiaires, α , β et γ . Adaptées au mécanisme ci-dessus, ces relations deviennent :

$$k_3 = \frac{\alpha - (\gamma + k_{\text{perte3}})}{[\text{O}_2]}$$

$$k_{d3} = \frac{\beta - k_{\text{perte3}} \times \gamma}{\alpha - (\gamma + k_{\text{perte3}})} - k'_{\text{perte3}}$$

$$k_{-3} = \gamma - k_{d3} - k'_{\text{perte3}}$$

Il y apparaît que la connaissance préalable de la constante de pertes k_{perte3} est nécessaire aux calculs. Elle ne peut être déterminée par ce mécanisme.

En revanche, ce problème ne se pose pas dans le cas de l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène. Le mécanisme est plus simple, et la constante de pertes peut être obtenue directement à partir des régressions de type biexponentiel². La valeur alors déterminée est de l'ordre de 70 s^{-1} à 133 mbar. Elle ne dépend pas de la température, et diminue légèrement avec la pression.

Par conséquent, la constante de pertes utilisée pour le radical vinoxyle a été fixée à 100 s^{-1} pour 133 et 666 mbar, et à 0 s^{-1} pour les pressions plus élevées. Les calculs ont montré qu'une variation de $\pm 100 \text{ s}^{-1}$ autour de la valeur $k_{\text{perte3}} = 100 \text{ s}^{-1}$ entraîne une erreur inférieure à 3% sur les constantes k_3 , k_{-3} et k_{d3} , ce qui est négligeable face à l'incertitude expérimentale (estimée à 15 %).

Dans la suite du chapitre, la constante de pertes k'_{perte3} est systématiquement retirée des valeurs de k_{-3} et k_{d3} .

V.B.4 Rôle de l'oxygène

D'après le mécanisme élaboré, les constantes k_3 , k_{-3} et k_{d3} ne doivent pas dépendre de la concentration en oxygène. Il apparaît sur la figure V.4 page ci-contre qui représente les trois constantes en fonction de $[O_2]$, qu'elles sont effectivement insensibles aux variations de la concentration de l'oxygène moléculaire. Le mécanisme utilisé semble donc correct.

Les valeurs de k_3 , k_{-3} et k_{d3} présentées dans ce rapport sont les valeurs moyennes calculées à partir des résultats obtenus pour les différentes $[O_2]$.

V.B.5 Détermination directe de k_3 et k_{d3}

Cette méthode d'exploitation des paramètres des régressions est expliquée dans la section II.E.2.d page 43. Pour une température et une pression données, elle consiste en :

- déterminer les deux vitesses U_1 et U_2 des expressions biexponentielles, à différentes concentrations d'oxygène,
- tracer les fonctions $(U_1 + U_2) = f([O_2])$ et $(U_1 \times U_2) = g([O_2])$,
- calculer par régression linéaire, la pente des deux droites obtenues qui sont k_3 pour la première et $k_3 \times k'_{d3}$ pour la seconde. k_{d3} est déduite ensuite en retranchant 100 s^{-1} à k'_{d3} .

La figure V.5 page 104 contient deux exemples d'application de cette méthode. Les valeurs tracées sont les $U_1 + U_2$ et $U_1 \times U_2$ définies à partir de décroissances biexponentielles obtenues à 453 K, aux pressions 133 mbar et 666 mbar. Les régressions linéaires ont conduit aux résultats contenus dans le tableau V.1 page 104. L'erreur associée à k_3 est statistique, elle correspond à une fois la déviation standard. Celle associée à k_{d3} est

²voir la section V.C.2 page 115

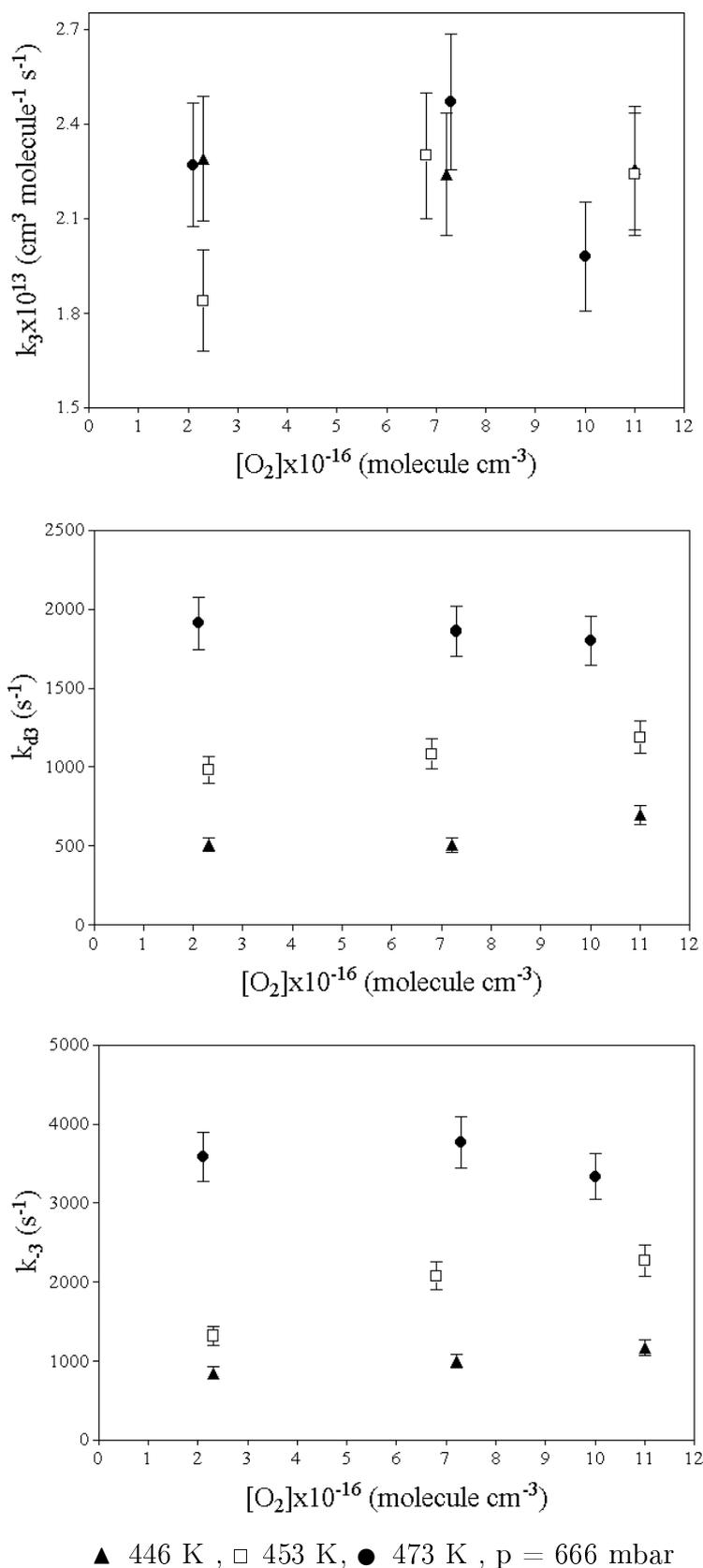


FIG. V.4 : Constantes de vitesse k_3 , k_{-3} et k_{d3} en fonction de la concentration en oxygène moléculaire (les erreurs sont expérimentales (15%))

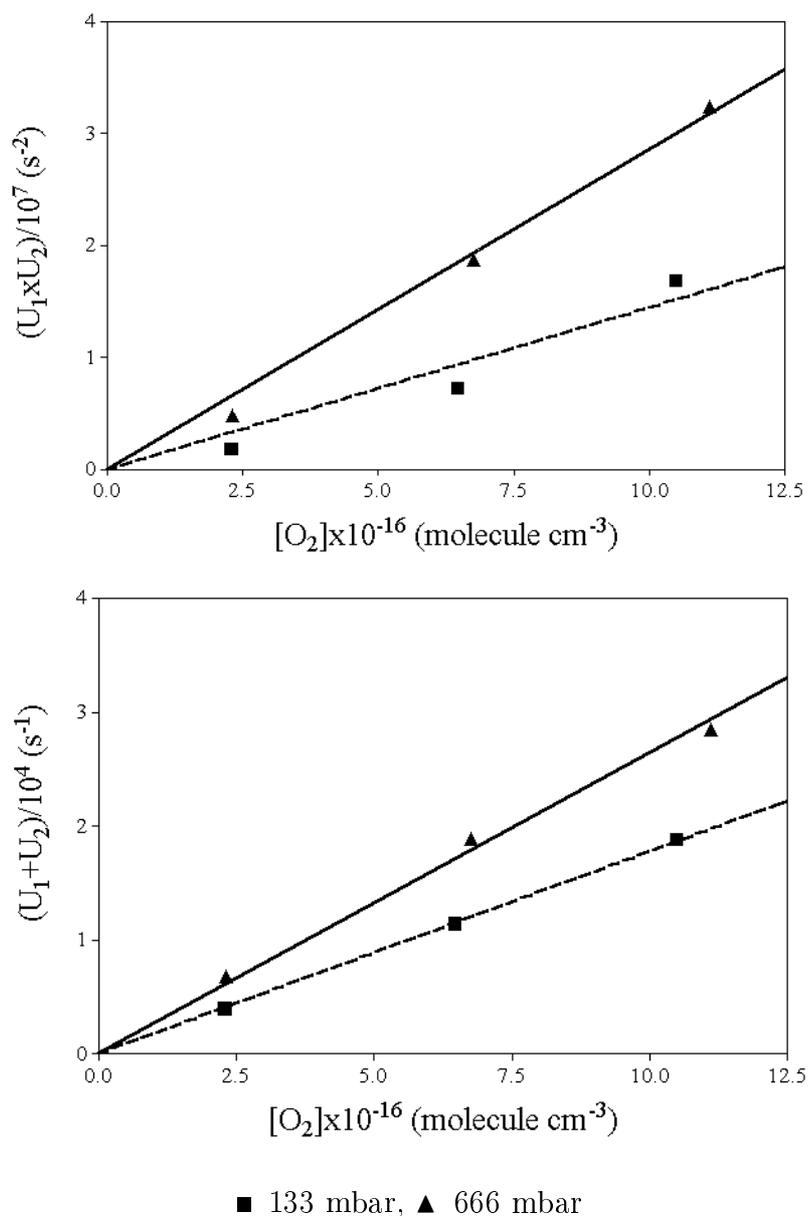


FIG. V.5 : Détermination des constantes k_3 et k'_{d3} par régression linéaire, à partir de biexponentielles enregistrées à 453 K

pression (mbar)	pente de $U_1 + U_2$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_3 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	pente de $U_1 \times U_2$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-2}$)	k_{d3} (s^{-1})
133	$1,78 \times 10^{-13}$	$(1,78 \pm 0,01) \times 10^{-13}$	1447×10^{-13}	715 ± 90
666	$2,64 \times 10^{-13}$	$(2,64 \pm 0,08) \times 10^{-13}$	2857×10^{-13}	980 ± 66

TAB. V.1 : Calculs de k_3 et k_{d3} à partir des régressions linéaires de la figure V.5, à 453 K (les erreurs sont statistiques)

due à la fois à l'erreur statistique et à la contribution de l'incertitude sur k_3 (par cette méthode, la constante de perte est déterminée à l'aide de k_3).

Cela étant, en raison de la faible gamme de concentrations en oxygène explorée, pour chaque température et chaque pression :

- il n'est pas possible de se limiter totalement à l'emploi de cette procédure pour déterminer ces deux constantes,
- le passage par l'origine est imposé aux régressions afin d'éviter l'obtention d'ordonnées à l'origine négatives (ce qui n'aurait pas de sens car ce paramètre est lié aux constantes de vitesse des réactions de pertes, d'isomérisation et de décomposition du radical formé par la réaction d'addition³).

Enfin, cette méthode n'a pas pu être appliquée systématiquement : il est arrivé qu'il n'y ait pas suffisamment de concentrations d'oxygène différentes pour le permettre.

Les résultats obtenus à l'aide de cette procédure sont rassemblés dans le tableau V.3 page 107, et sont représentés sur la figure V.6 page 106. Ils sont proches de ceux déduits du traitement complet des décroissances biexponentielles. Cet accord confirme que le mécanisme et son exploitation mathématique sont corrects.

V.B.6 Effet de la température sur les constantes de vitesse

La qualité des cinétiques acquises à basses pressions étant nettement supérieure à celle enregistrée à hautes pressions, l'accent sera mis sur les résultats obtenus à basses pressions, soit 133 mbar et 666 mbar.

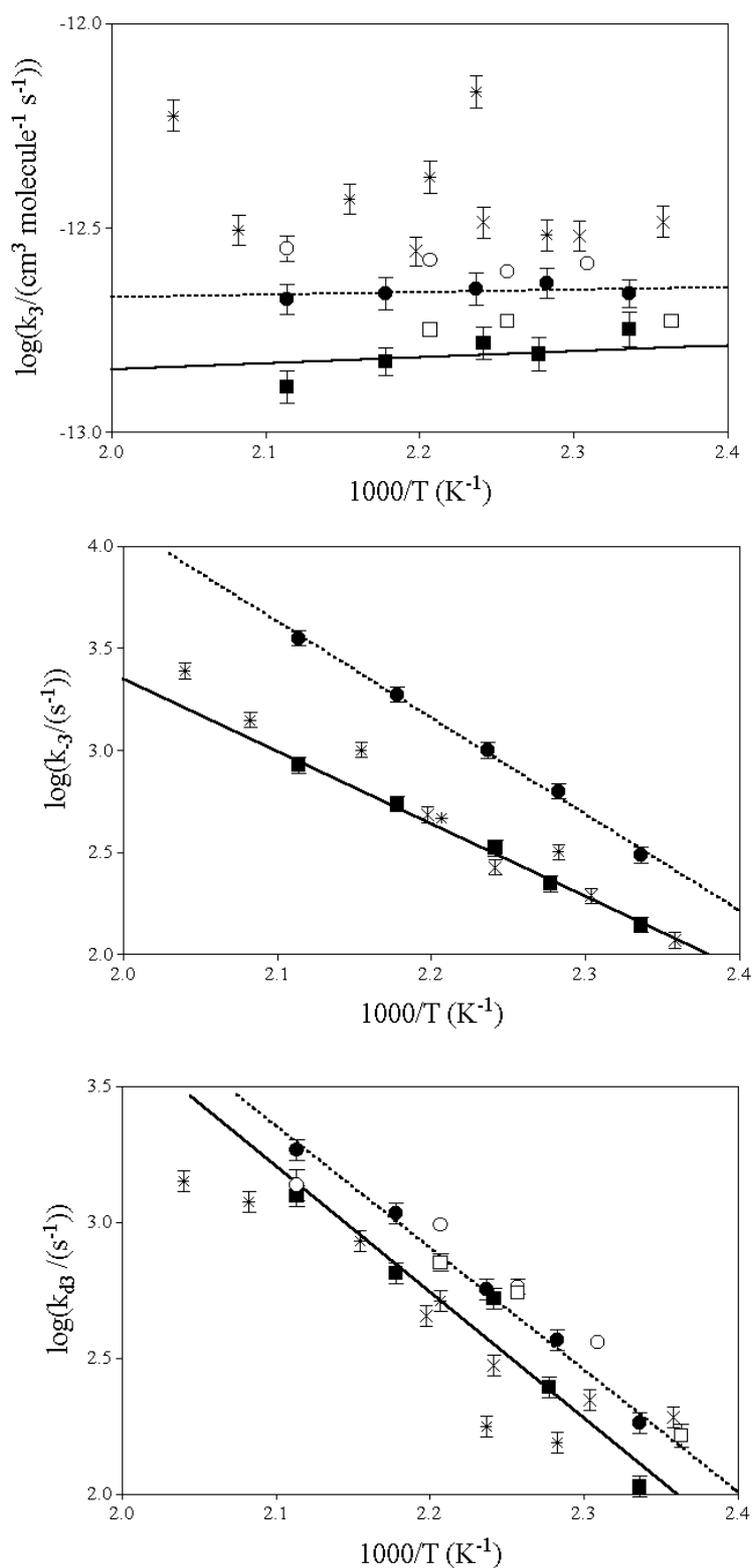
Les valeurs des constantes de vitesse k_3 , k_{-3} et k_{d3} et les conditions expérimentales sont rassemblées dans le tableau V.2 page 107. Pour mettre en valeur le rôle de la température sur chacune des constantes, leurs logarithmes décimaux sont tracés en fonction de $\frac{1}{T}$ sur la figure V.6 page suivante.

Il y est remarquable que k_3 ne dépend pas de la température alors que k_{-3} et k_{d3} augmentent toutes les deux quand T croît. Ceci est cohérent avec le comportement général des réactions bimoléculaires et unimoléculaires en fonction de la température.

Enfin, il est aussi notable que les constantes k_{-3} et k_{d3} sont du même ordre de grandeur. Ceci rejoint le fait que les biexponentielles enregistrées permettent d'observer à la fois la décomposition du radical peroxy (formé par la réaction d'addition) et son isomérisation.

A partir des données du tableau V.2, les paramètres Arrhénius des constantes ont pu être calculés :

³voir la section II.E.2.d page 43



valeurs expérimentales (mbar) : ■ 133, ● 666, × 3×10^3 , * 5×10^3 ,
 par U_1 et U_2 (mbar) : □ 133, ○ 666
 régressions linéaires (mbar) : — 133, - - - - 666

FIG. V.6 : Dépendance en température des constantes de vitesse k_3 , k_{-3} et k_{43} (les erreurs sont expérimentales (15%))

p (mbar)	T (K)	$[O_2] \times 10^{-16}$ (molecule cm ⁻³)	k_{d3} (s ⁻¹)	k_{-3} (s ⁻¹)	$k_3 \times 10^{13}$ (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
133	428	2,4 à 11	107 ± 16	141 ± 21	(1,79 ± 0,26)
	439	2,5 à 12	249 ± 37	224 ± 33	(1,57 ± 0,23)
	447	2,5 à 12	529 ± 79	334 ± 50	(1,66 ± 0,24)
	459	2,0 à 10	657 ± 100	549 ± 82	(1,51 ± 0,26)
	473	7,0 à 11	1261 ± 190	849 ± 127	(1,33 ± 0,19)
666	428	2,4	184 ± 27	308 ± 46	(2,19 ± 0,32)
	438	2,3 à 11	371 ± 55	635 ± 95	(2,32 ± 0,34)
	447	2,3 à 11	572 ± 86	1009 ± 151	(2,26 ± 0,34)
	459	2,3 à 12	1085 ± 163	1892 ± 283	(2,13 ± 0,32)
	473	2,1 à 10	1857 ± 278	3564 ± 534	(2,24 ± 0,33)
3000	424	1,6	193 ± 30	118 ± 18	(3,30 ± 0,49)
	434	1,6	223 ± 33	195 ± 30	(3,03 ± 0,45)
	446	1,4	300 ± 45	269 ± 40	(3,27 ± 0,49)
	455	1,6	458 ± 68	488 ± 73	(2,77 ± 0,41)
5000	438	1,8	156 ± 23	320 ± 48	(3,07 ± 0,46)
	447	0,3	178 ± 27	64 ± 10	(6,87 ± 1,03)
	453	0,5	520 ± 78	468 ± 70	(4,24 ± 0,63)
	464	0,5 à 1,2	860 ± 129	1014 ± 152	(3,75 ± 0,56)
	471	0,3	1203 ± 180	1418 ± 213	(3,14 ± 0,47)
	488	0,2 à 1,6	1425 ± 213	2470 ± 371	(6,04 ± 0,91)

rq : Certaines lignes n'ont qu'une concentration d'oxygène parce que les mesures ont été faites uniquement avec celle-ci, ou parce que seule la décroissance enregistrée avec cette concentration est exploitable

TAB. V.2 : Conditions expérimentales et constantes de vitesse de l'équilibre la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire (les erreurs sont expérimentales (15%))

p (mbar)	T (K)	$k_3 \times 10^{13}$ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹	k_{d3} s ⁻¹
133	423	(1,87 ± 0,1)	165 ± 27
	443	(1,87 ± 0,02)	550 ± 34
	453	(1,78 ± 0,01)	715 ± 90
666	433	(2,59 ± 0,03)	364 ± 17
	443	(2,47 ± 0,06)	582 ± 64
	453	(2,64 ± 0,08)	980 ± 66
	473	(2,83 ± 0,36)	1390 ± 300

TAB. V.3 : Constantes de vitesse obtenues à partir des paramètres U_1 et U_2 (les erreurs sont statistiques)

133 mbar

$$k_3 = (7,4 \pm 1,5) \times 10^{-14} \exp\left(\frac{(2,7 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-3} = (5,0 \pm 3,8) \times 10^{10} \exp\left(\frac{-(68 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$k_{d3} = (3,0 \pm 2,8) \times 10^{13} \exp\left(\frac{-(88 \pm 7) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

666 mbar

$$k_3 = (1,6 \pm 0,3) \times 10^{-13} \exp\left(\frac{(0,3 \pm 0,6) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-3} = (6,0 \pm 4,6) \times 10^{13} \exp\left(\frac{-(90 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$k_{d3} = (1,0 \pm 0,8) \times 10^{13} \exp\left(\frac{-(86 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Ces expressions ont été déterminées à partir de mesures réalisées dans une gamme de températures étroite. L'extrapolation nécessaire à la détermination du facteur pré-exponentiel est importante, cela rend sa séparation de l'énergie d'activation incertaine. Les erreurs notées sont statistiques, elles correspondent à une fois la déviation standard. En considérant ces incertitudes, il apparaît que les valeurs des énergies d'activation sont plus fiables que celles des valeurs des facteurs préexponentiels.

De même, la comparaison des mesures prises à 133 mbar et 666 mbar révèle une dépendance en pression des trois constantes. Le comportement fall-off de k_3 est traité dans le chapitre précédent. Il semble que ni k_{-3} ni k_{d3} n'aient atteint leur limite haute pression à 666 mbar. Malheureusement, les valeurs obtenues à 3000 et 5000 mbar ne permettent pas de conclure sur les valeurs de $k_{-3,\infty}$ et $k_{d3,\infty}$. Elles sont inférieures à celles obtenues à 666 mbar, alors qu'elles devraient être supérieures. Ce problème a déjà été soulevé dans le chapitre précédent. Nous pensons qu'il est dû au chauffage de la cellule hautes pressions qui était défectueux au moment des études. De même, il n'y a pas de mesure effectuée à suffisamment basse pression pour permettre d'estimer les limites basse pression $k_{-3,0}$ et $k_{d3,0}$.

V.B.7 La constante d'équilibre

Les constantes d'équilibre sont présentées dans le tableau V.4 page suivante, et sont tracées en fonction de la température sur la figure V.7 page 111. Les valeurs sont

P (mbar)	T (K)	$[O_2]_{min} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	$[O_2]_{max} \times 10^{-16}$ (molecule cm^{-3})	K_{p3} (bar $^{-1}$)
133	428	2,45	11	23600 ± 3500
	439	2,5	11	12200 ± 1800
	447	2,5	12	9300 ± 1400
	459	2,0	10	4800 ± 700
	473	7,0	11	2500 ± 400
666	428	2,3		12300 ± 1800
	438	2,3	11	6200 ± 900
	447	2,3	11	3700 ± 500
	459	2,3	12	1800 ± 300
	473	2,1	10	1000 ± 150
3000	424	1,6		50000 ± 7500
	434	1,6		26500 ± 3900
	446	1,4		21000 ± 3100
	455	1,6		900 ± 140
5000	438	1,8		16300 ± 2400
	447	0,3		177500 ± 26600
	453	0,5		15500 ± 2300
	464	0,5	1,2	7700 ± 1200
	471	0,3		5000 ± 750
	488	0,2	1,6	6600 ± 990
rq : Certaines lignes n'ont qu'une concentration d'oxygène parce que les mesures ont été faites uniquement avec celle-ci, ou parce que seule la décroissance enregistrée avec cette concentration est exploitable				

TAB. V.4 : Conditions expérimentales et constantes d'équilibre de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire (les erreurs notées sont expérimentales (15%))

les valeurs moyennes des K_{p3} obtenues avec les différentes concentrations d'oxygène moléculaire, à chaque pression et à chaque température.

L'intérêt d'étudier les équilibres est de parvenir à la détermination expérimentale de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction. Ceci est traité dans la section suivante.

V.B.8 Enthalpie et entropie de la réaction

La procédure permettant d'obtenir l'entropie et l'enthalpie de la réaction à partir de K_{p3} a été expliquée dans la section I.B.2 page 16. L'expression

$$\ln(K_p) = \frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{R \times T} - \frac{\Delta_r S^\circ_{298}}{R}$$

alors donnée n'est exacte que si la constante d'équilibre est calculée à 298 K. A toute autre température l'enthalpie et l'entropie de la réaction doivent être déterminées à l'aide des constantes K_p tracées en fonction de la température, par régression linéaire. En toute rigueur, il faut ajouter un terme correctif $\epsilon(T)$ à l'expression précédente :

$$\frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{R \times T} - \frac{\Delta_r S^\circ_{298}}{R} = \ln(K_p) + \epsilon(T) = \ln(K_p) + \frac{\Delta C_p}{R} \times \left(\ln\left(\frac{298}{T}\right) + \frac{T - 298}{T} \right)$$

où ΔC_p est la différence entre les capacités calorifiques molaires à T donnée, du produit et des réactifs :

$$\Delta C_p = C_p(O_2CH_2CHO) - C_p(CH_2CHO) - C_p(O_2)$$

Les capacités calorifiques à pression constante ont été calculées à 300 K avec le logiciel *THERM*. Les valeurs obtenues sont :

$$C_p(CH_2CHO) = 55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(O_2) = 29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

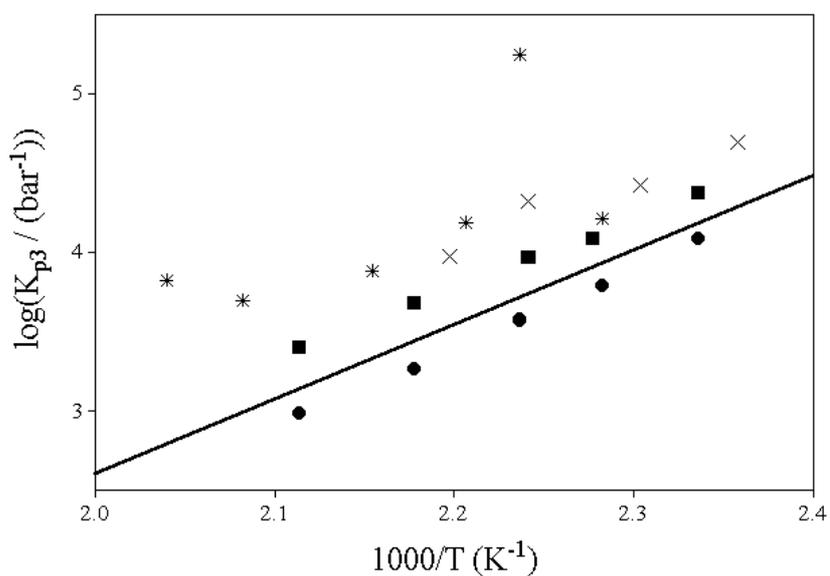
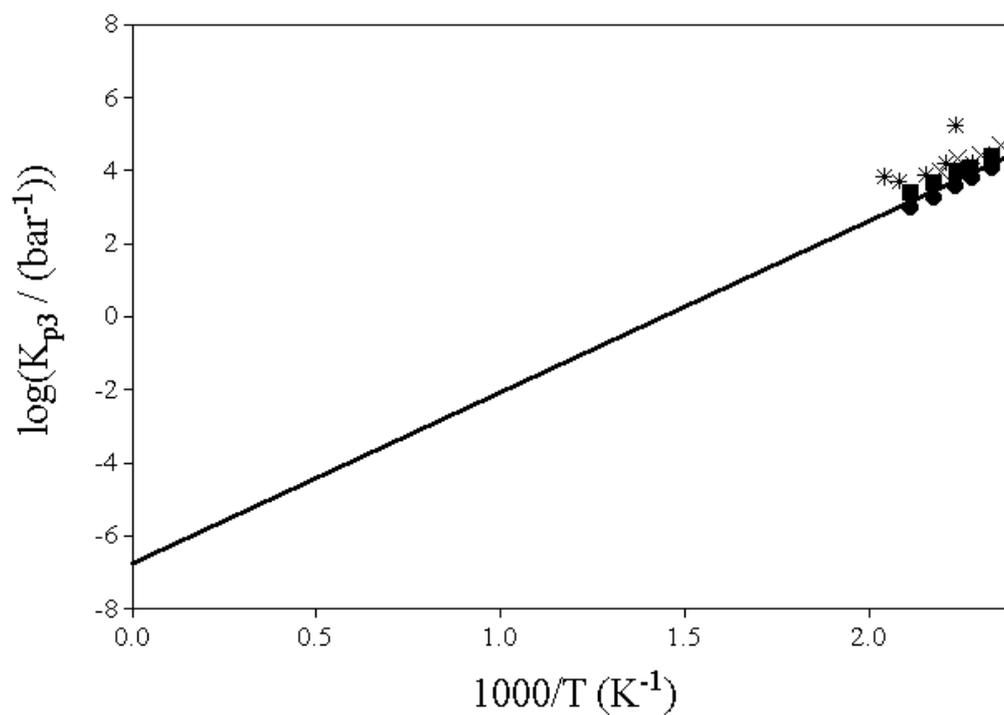
$$C_p(O_2CH_2CHO) = 79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ce qui conduit à $\Delta C_p = -5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La valeur de $C_p(CH_2CHO)$ est identique à celle calculée par J. Lee [17].

Dans ce cas, l'application de $\epsilon(T)$ constitue une correction de l'ordre de 3% sur la valeur obtenue de l'enthalpie de réaction. Cette différence est très inférieure aux incertitudes expérimentales estimées à 15%. En conséquence, dans la suite de ce chapitre il ne sera plus tenu compte de cette correction.

La figure V.7 page ci-contre montre que le domaine de température utilisé pour cette étude est restreint. L'ampleur de l'extrapolation nécessaire à la régression linéaire pour déterminer l'entropie de la réaction rend la valeur obtenue incertaine.



■ 133 mbar ● 666 mbar × 3×10^3 mbar * 5×10^3 mbar
— régression linéaire sur les valeurs obtenues à 133 et 666 mbar

FIG. V.7 : Détermination de l'enthalpie de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire

En revanche, en imposant à la régression linéaire le passage par un $\Delta_r S^\circ_{298}$ donné, et réaliste, l'accès à $\Delta_r H^\circ_{298}$ devient aisé. Cette technique est connue sous le nom de "troisième loi". Elle a été appliquée pour obtenir l'enthalpie de la réaction. Ceci est montré sur la figure V.7. Les données obtenues à plus haute pression ont été mises de côté en raison de leur comportement incohérent. La valeur de l'entropie calculée, à l'aide du logiciel "THERM", est :

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 130 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La régression linéaire $\ln(K_p) = f(\frac{1}{T})$, faite sur les constantes mesurées à 133 et 666 mbar, conduit à la valeur de l'enthalpie de réaction suivante :

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -90 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'erreur notée est statistique, elle correspond à la déviation standard.

La constante d'équilibre montre une dépendance en pression : les valeurs obtenues à 133 mbar sont bien séparées de celles obtenues à 666 mbar. Ce comportement n'est pas correct, K_{p3} est supposée être indépendante de la pression. Nous n'avons pas d'explication justifiant ce résultat.

V.B.9 Discussion

Parallèlement à cette étude expérimentale, des calculs avec la méthode DFT ont été menés par B. Viskolcz. Il a pu déterminer le diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire. Les résultats qu'il a obtenus sont représentés sur la figure V.8 page suivante.

L'enthalpie de réaction calculée est :

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cette valeur est en assez bon accord avec celle obtenue expérimentalement à partir des travaux de cette thèse.

Il est à constater que les calculs ont permis de déterminer la nature de la réaction unimoléculaire dont la présence était soupçonnée en raison de l'existence dans la biexponentielle d'une deuxième pente dépendante de la température. Il s'agit d'une isomérisation se traduisant par un déplacement de l'atome d'hydrogène du groupement aldéhydique du radical vinoxyle, vers l'oxygène terminal du groupement O_2 . L'ensemble des résultats auquel il aboutit est en accord avec les valeurs de J. Lee et J. W. Bozzelli [17].

La hauteur de la barrière énergétique de l'état de transition TS2, de l'isomérisation de $OOCH_2CHO$, est proche de celle de l'état de transition TS1 de la décomposition (R-3) de ce produit. Cette remarque peut être aussi faite si les énergies d'activation des constantes k_{-3} et k_{d3} calculées précédemment, montrées page 108, sont comparées. Les valeurs obtenues ne sont pas très différentes. En outre, ceci rejoint ce qui est supposé dans la section IV.D.2 page 79, concernant l'interprétation du paramètre D entrant dans la constitution de la fall-off de la constante de vitesse de la réaction.

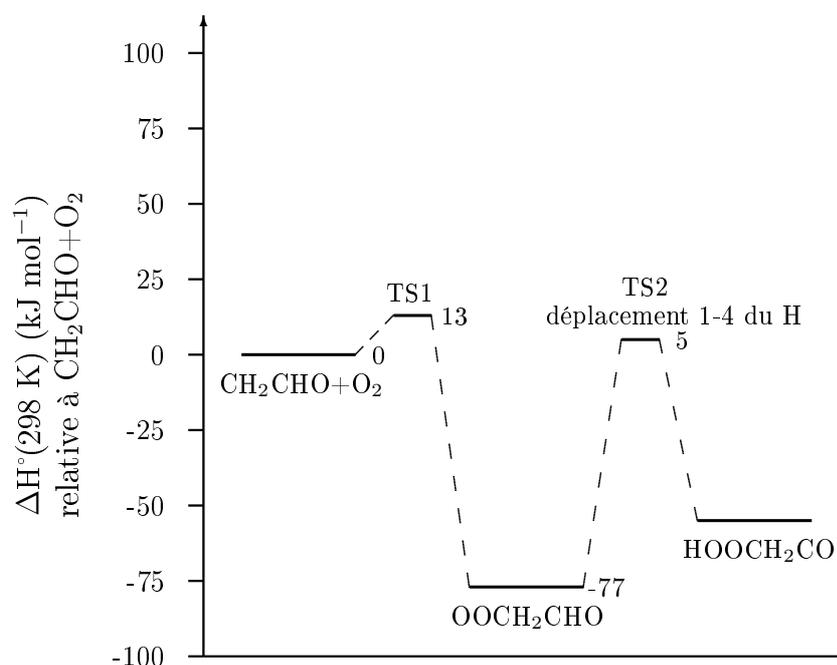


FIG. V.8 : Diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, calculé par la méthode B3LYP/6-311 + G(3df,2p)

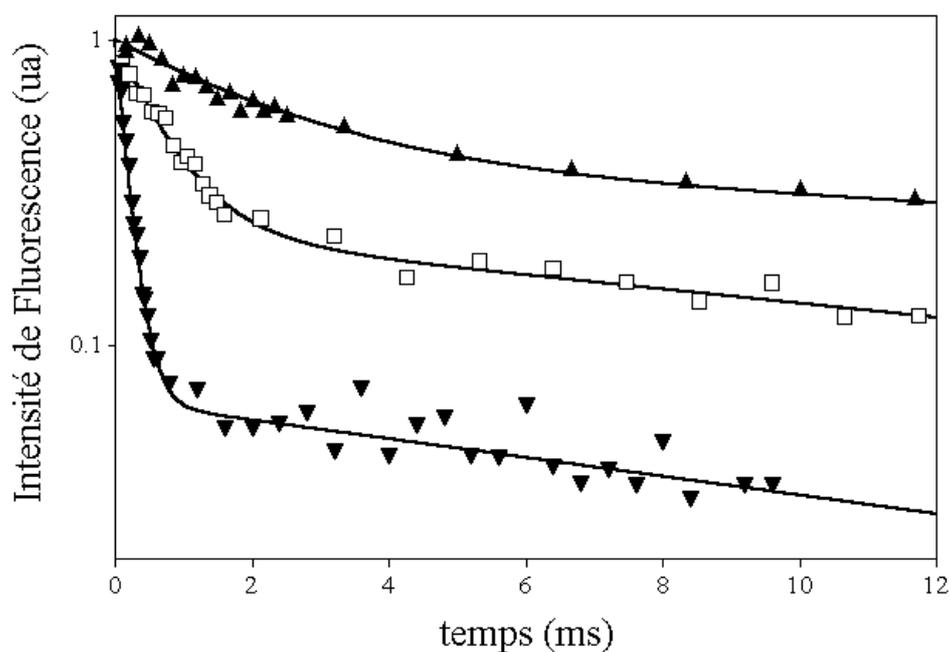
V.C Equilibre de la réaction entre 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène

Aucune publication concernant cet équilibre n'a été trouvée.

V.C.1 Vérification de l'équilibre

Comme pour la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire, il est nécessaire de vérifier que les biexponentielles observées sont réellement dues à un équilibre. Le comportement des décroissances biexponentielles en fonction des variations de la concentration en oxygène, puis de la température doit être vérifié. La figure V.9 page suivante contient deux graphiques permettant d'apprécier l'effet de $[\text{O}_2]$ et de T sur la disparition du radical 1-méthyl vinoxyle.

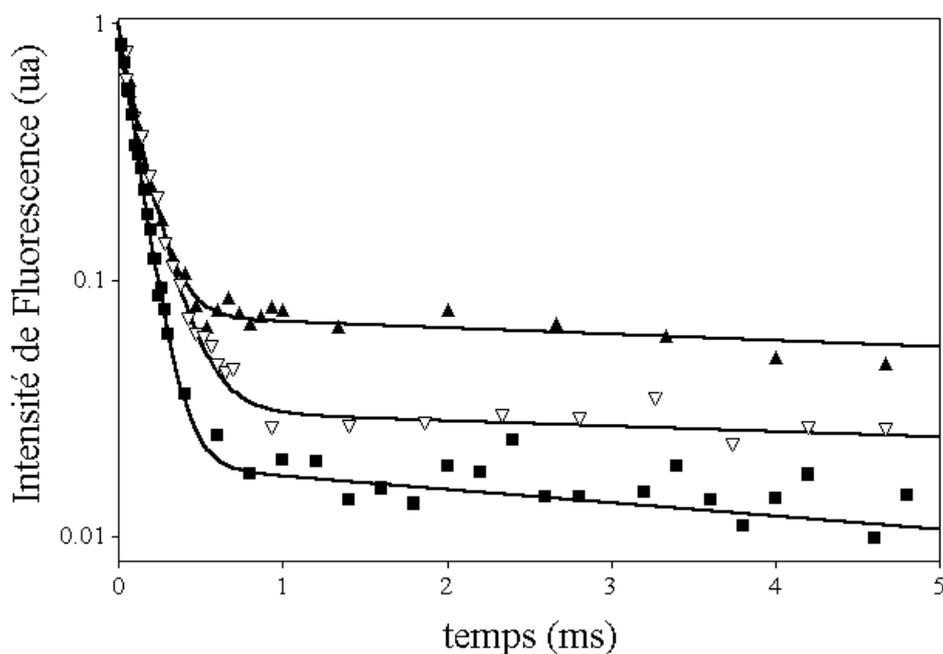
Le graphique du haut montre que la concentration du radical à l'équilibre est affectée par les changements de concentration d'oxygène : elle augmente quand $[\text{O}_2]$ diminue et vice versa. Sur le graphique du bas, il apparaît que la température influe aussi profondément sur la concentration résiduelle du radical 1-méthyl vinoxyle. La décomposition du produit est favorisée par l'augmentation de T. Les cinétiques enregistrées peuvent donc bien être expliquées par un équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire.



$T = 463 \text{ K}, p = 133 \text{ mbar},$

▲ $[O_2] = 4,1 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3}, \square [O_2] = 1,8 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3},$

▼ $[O_2] = 8,7 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$



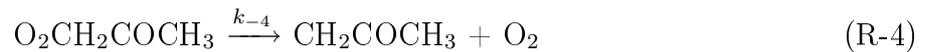
$[O_2] = 1,1 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}, p = 133 \text{ mbar},$

■ $T = 449 \text{ K}, \nabla T = 457 \text{ K}, \blacktriangle T = 471 \text{ K}$

FIG. V.9 : Comportement des biexponentielles enregistrées lors de l'étude de l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire, en fonction des conditions expérimentales

V.C.2 Mécanisme

Pour cette étude, il a fallu utiliser un mécanisme chimique composé de la réaction d'addition (R4), de la réaction inverse de décomposition (R-4), et des réactions de pertes des radicaux et des produits (diffusion et réactions parallèles) symbolisées par des réactions unimoléculaires formant les produits P (P4) et P' (P4'). Il a été considéré que les constantes de vitesse des réactions de pertes des deux espèces sont identiques.



Les décroissances biexponentielles enregistrées avec ces deux réactifs ne laissent pas supposer l'existence d'une autre voie de consommation du produit $\text{O}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, comme c'est le cas pour la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire. Ceci simplifie grandement les calculs exposés dans la section II.E.2.d page 43. Les paramètres intermédiaires α , β et γ s'écrivent en fonction des constantes de vitesse de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \alpha &= k_4 \times [\text{O}_2] + k_{-4} + k_{\text{perte4}} + k'_{\text{perte4}} \\ &= k_4 \times [\text{O}_2] + k_{-4} + 2 \times k_{\text{perte4}} \end{aligned} \quad (\text{V.1})$$

$$\begin{aligned} \beta &= k_{\text{perte4}} \times \gamma + k_{-4} \times k'_{\text{perte4}} \\ &= k_{\text{perte4}} \times (k_{-4} + \gamma) \end{aligned} \quad (\text{V.2})$$

$$\begin{aligned} \gamma &= k_{-4} + k'_{\text{perte4}} \\ &= k_{-4} + k_{\text{perte4}} \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

Trois paramètres sont obtenus à partir des décroissances biexponentielles, pour trois constantes de vitesse recherchées. Il est donc possible d'extraire des régressions non-linéaires chacune des constantes indépendamment les unes des autres.

En soustrayant (V.3) à (V.1) et en insérant l'expression obtenue dans l'équation (V.2) le polynôme suivant apparaît :

$$k_{\text{perte4}}^2 - \alpha \times k_{\text{perte4}} + \beta = 0$$

Son discriminant, $\Delta = \alpha^2 - 4 \times \beta$ étant positif⁴, le polynôme admet deux racines. Ensuite, pour chacune d'elles, l'équation (V.3) fournit une expression de k_{-4} et l'équation (V.1) une expression k_4 . Ceci aboutit aux deux ensembles de constantes de vitesse sui-

⁴voir la section II.E.2.d : $-\alpha = \lambda_1 + \lambda_2$ et $\beta = \lambda_1 \times \lambda_2 \Rightarrow \Delta = (\lambda_1 - \lambda_2)^2$

vants :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_4 = \frac{\alpha - 2 \times \gamma - \sqrt{\Delta}}{2 \times [O_2]} \\ k_{-4} = \frac{2 \times \gamma - \alpha - \sqrt{\Delta}}{2} \\ k_{perte4} = \frac{\alpha + \sqrt{\Delta}}{2} \end{array} \right. \quad (V.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} k_4 = \frac{\alpha - 2 \times \gamma + \sqrt{\Delta}}{2 \times [O_2]} \\ k_{-4} = \frac{2 \times \gamma - \alpha + \sqrt{\Delta}}{2} \\ k_{perte4} = \frac{\alpha - \sqrt{\Delta}}{2} \end{array} \right. \quad (V.5)$$

Il y a deux remarques à faire :

- la connaissance de k_{perte4} n'est plus indispensable pour obtenir les deux autres constantes,
- des deux ensembles de solutions, un seul peut avoir un sens chimique.

Le tableau V.5 page suivante présente des exemples de calculs réalisés avec ce mécanisme. Les paramètres V , U_1 , C et U_2 sont issus des régressions non linéaires faites sur les enregistrements du haut de la figure V.9 page 114. Les deux ensembles de constantes de vitesse sont affichés.

Le non-sens des constantes k_4 et k_{-4} du système (V.4) est évident. De plus il est aisé de montrer mathématiquement que pour cet ensemble, $k_{perte4} = U_1$, c'est-à-dire que la pente la plus importante des biexponentielles est entièrement due aux réactions de pertes. Ceci n'est pas raisonnable, le système (V.4) ne peut pas contenir les solutions recherchées. En revanche, il est aussi très simple de montrer que pour l'ensemble des solutions (V.5), $k_{perte4} = U_2$. Ce sont donc les constantes de vitesse de ce deuxième système qu'il faut utiliser.

V.C.3 Effet de la température sur les constantes de vitesse

Les travaux sur cette réaction chimique ont été menés uniquement à 133 mbar et 666 mbar. Etant donnée la difficulté rencontrée lors de l'étude de l'équilibre précédent pour obtenir des résultats corrects à plus haute pression, l'expérience n'a pas été renouvelée.

Les constantes de vitesse ont été mesurées pour chacune des pressions, à différentes températures et différentes concentrations en oxygène moléculaire. Le tableau V.6 page

expression de la régression non linéaire :

$$[\dot{\mathbf{R}}(t)] = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{U}_2 - \mathbf{U}_1} \times ((\mathbf{C} - \mathbf{U}_1) \times e^{-\mathbf{U}_1 \times t} - (\mathbf{C} - \mathbf{U}_2) \times e^{-\mathbf{U}_2 \times t})$$

$$[\mathbf{O}_2] = 4,1 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3}$$

V ⁽¹⁾	5306
U ₁ ⁽²⁾	425,8
C ⁽¹⁾	178,7
U ₂ ⁽²⁾	23,9

 \Rightarrow

α ⁽²⁾	449,73
β ⁽³⁾	10189,4
γ ⁽²⁾	178,7

 \Rightarrow

(V.4)	k ₋₄ ⁽²⁾	-247,10
	k ₄ ⁽⁴⁾	-3,78 × 10 ⁻¹³
	k _{per_{te}4} ⁽²⁾	425,8

(V.5)	k ₋₄ ⁽²⁾	154,77
	k ₄ ⁽⁴⁾	6,04 × 10 ⁻¹³
	k _{per_{te}4} ⁽²⁾	23,9

$$[\mathbf{O}_2] = 1,8 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$$

V ⁽¹⁾	7617
U ₁ ⁽²⁾	1425
C ⁽¹⁾	374,0
U ₂ ⁽²⁾	53,34

 \Rightarrow

α ⁽²⁾	1478,54
β ⁽³⁾	76294,5
γ ⁽²⁾	374,0

 \Rightarrow

(V.4)	k ₋₄ ⁽²⁾	-1051
	k ₄ ⁽⁴⁾	-1,74 × 10 ⁻¹³
	k _{per_{te}4} ⁽²⁾	1425

(V.5)	k ₋₄ ⁽²⁾	320,46
	k ₄ ⁽⁴⁾	5,71 × 10 ⁻¹³
	k _{per_{te}4} ⁽²⁾	53,54

$$[\mathbf{O}_2] = 8,7 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$$

V ⁽¹⁾	6331
U ₁ ⁽²⁾	5780
C ⁽¹⁾	445,7
U ₂ ⁽²⁾	70,77

 \Rightarrow

α ⁽²⁾	5850,77
β ⁽³⁾	40950,6
γ ⁽²⁾	445,7

 \Rightarrow

(V.4)	k ₋₄ ⁽²⁾	-5334,3
	k ₄ ⁽⁴⁾	-4,28 × 10 ⁻¹⁴
	k _{per_{te}4} ⁽²⁾	5780

(V.5)	k ₋₄ ⁽²⁾	374,93
	k ₄ ⁽⁴⁾	6,10 × 10 ⁻¹³
	k _{per_{te}4} ⁽²⁾	70,77

unités : ⁽¹⁾ ua ⁽²⁾ s ⁻¹ ⁽³⁾ s ⁻² ⁽⁴⁾ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹
--

TAB. V.5 : Détermination des constantes de vitesse k₄, k₋₄ et k_{per_{te}4}, résultats obtenus à partir des régressions non linéaires présentées sur la figure V.9 page 114

T (K)	$[O_2]_{min} \times 10^{-15}$ (molecule cm^{-3})	$[O_2]_{max} \times 10^{-15}$ (molecule cm^{-3})	$k_4 \times 10^{13}$ (cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$)	k_{-4} (s $^{-1}$)	k_{perte4} (s $^{-1}$)
133 mbar					
448	5,7	16	(6,17 ± 0,92)	186 ± 28	85 ± 12
458	5,6	16	(6,04 ± 0,90)	248 ± 37	50 ± 7
463	0,4	16	(5,82 ± 0,87)	292 ± 44	48 ± 7
473	7,9	15	(5,33 ± 0,79)	583 ± 87	69 ± 10
483	0,6	15	(3,70 ± 0,55)	582, ± 87	56 ± 8
493	1,7	32	(3,67 ± 0,55)	792 ± 118	82 ± 12
498	4,3	15	(4,04 ± 0,60)	1458 ± 218	139 ± 21
666 mbar					
458	5,3	16	(6,76 ± 1,01)	793 ± 119	102 ± 15
473	3,7	16	(5,79 ± 0,86)	1166 ± 175	43 ± 6
483	4,9	16	(6,60 ± 0,99)	1881 ± 282	49 ± 7

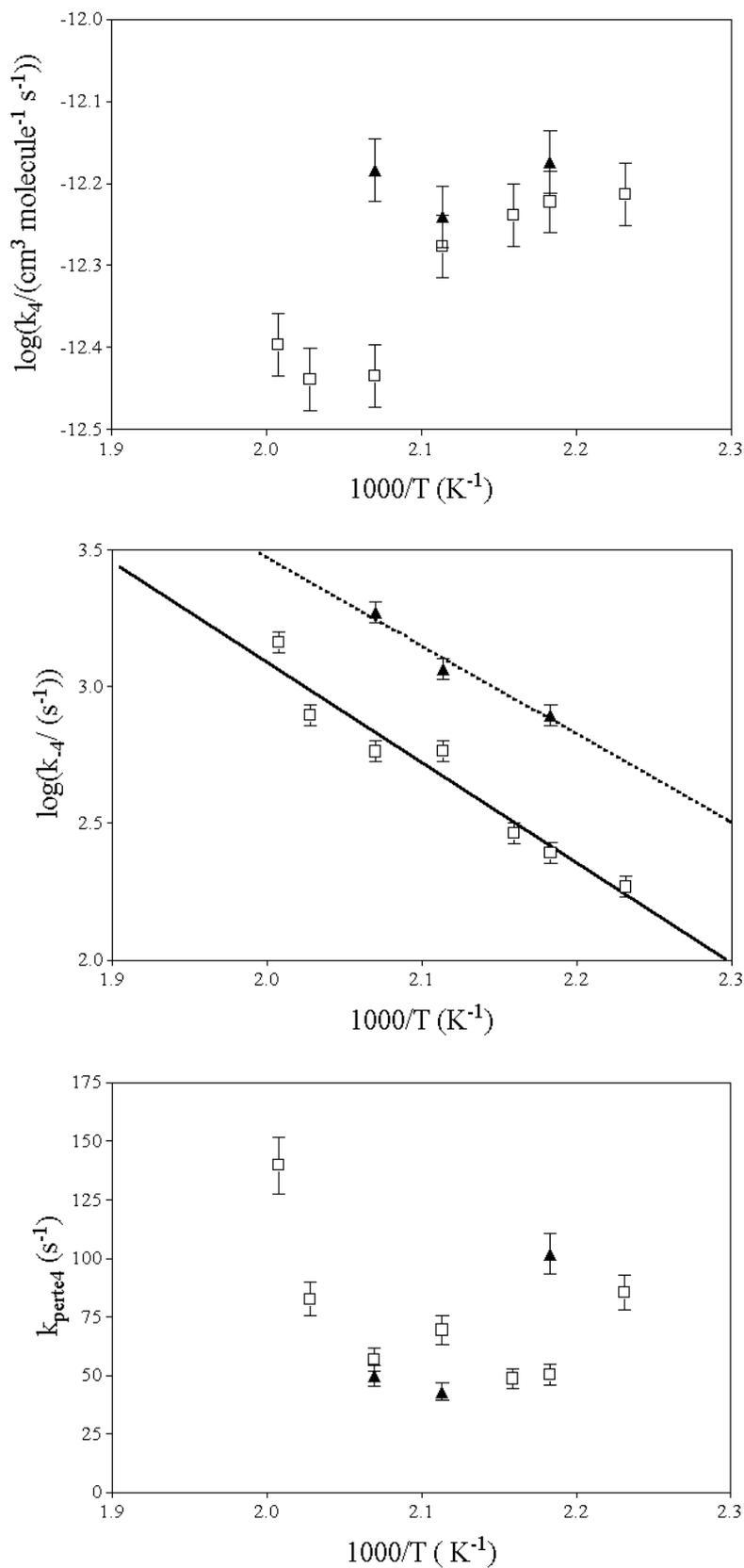
TAB. V.6 : Constantes de vitesse intervenant dans l'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire (les erreurs sont expérimentales (15%))

118 rassemble les valeurs moyennes des constantes calculées à partir des résultats obtenus pour les différentes concentrations d'oxygène moléculaire à pression et température fixées. Elles sont représentées sur la figure V.10 page suivante en fonction de l'inverse de la température.

Il y apparaît que la constante k_4 ne dépend que faiblement de la pression. Ceci laisse supposer qu'à 666 mbar, la réaction d'addition est proche de sa limite haute pression. Il semble aussi que cette constante ne soit pas affectée par les variations de température, ce qui est cohérent pour une réaction d'addition.

La constante k_{-4} est elle fortement dépendante de la température et de la pression. Cette dernière remarque va à l'encontre de ce qui est attendu. Les réactions (R4) et (R-4) sont supposées avoir le même comportement en fonction de la pression. En dehors de problèmes expérimentaux, il est difficile d'expliquer ce résultat.

Les paramètres Arrhénius de la décomposition ont été calculés :



valeurs expérimentales : \square 133 mbar, \blacktriangle 666 mbar

régressions linéaires : — 133 mbar, - - - 666 mbar

FIG. V.10 : Constantes de vitesse k_4 et k_{-4} et constante de perte de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire

133 mbar

$$k_{-4} = (5,2 \pm 4,5) \times 10^{10} \exp\left(\frac{-(70 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

666 mbar

$$k_{-4} = (5,1 \pm 5,0) \times 10^{10} \exp\left(\frac{-(62 \pm 9) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Les erreurs indiquées sont statistiques, elles correspondent à la déviation standard. Comme le montrent ces résultats, la détermination du facteur préexponentiel est imprécise. Ceci est dû au fait que les constantes de vitesse ne peuvent être mesurées que dans une gamme étroite de température, et l'extrapolation effectuée pour obtenir les facteurs préexponentiels est importante. En conséquence, les valeurs obtenues sont moins fiables pour ces paramètres que pour les énergies d'activation.

Sur le graphique du bas de la figure V.10, il apparaît bien que la constante de vitesse des réactions de pertes est insensible aux variations de la température, et diminue faiblement quand la pression augmente.

V.C.4 La constante d'équilibre

Les valeurs moyennes des constantes d'équilibre sont contenues dans le tableau V.7, et leur logarithme décimal est tracé en fonction de l'inverse de la température sur la figure V.11 page ci-contre. Il est remarquable sur ce graphique qu'une augmentation de la température fait baisser la constante d'équilibre. La raison de cela est la différence de comportement en fonction de T des constantes k_4 et k_{-4} .

Le problème déjà évoqué dans la section précédente est à nouveau notable sur la figure : la constante d'équilibre dépend faiblement de la pression. Les valeurs obtenues à 666 mbar sont légèrement inférieures à celles obtenues à 133 mbar.

V.C.5 Détermination de l'enthalpie de la réaction

Comme pour la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène, il est possible de déterminer l'enthalpie de la réaction à l'aide des valeurs de la constante d'équilibre. La méthode utilisée est la même.

Nous ne disposons pas des capacités calorifiques des réactifs et du produit. Il n'est donc pas possible de déterminer la correction $\epsilon(T)$ à apporter à la relation :

$$\frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{R \times T} - \frac{\Delta_r S^\circ_{298}}{R} = \ln(K_p) + \epsilon(T) = \ln(K_p) + \frac{\Delta C_p}{R} \times \left(\ln\left(\frac{298}{T}\right) + \frac{T - 298}{T} \right)$$

Cependant, dans le cas de l'équilibre de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène, $\epsilon(T)$ est négligeable. Il paraît raisonnable de considérer qu'il en est de même pour l'équilibre traité dans cette section.

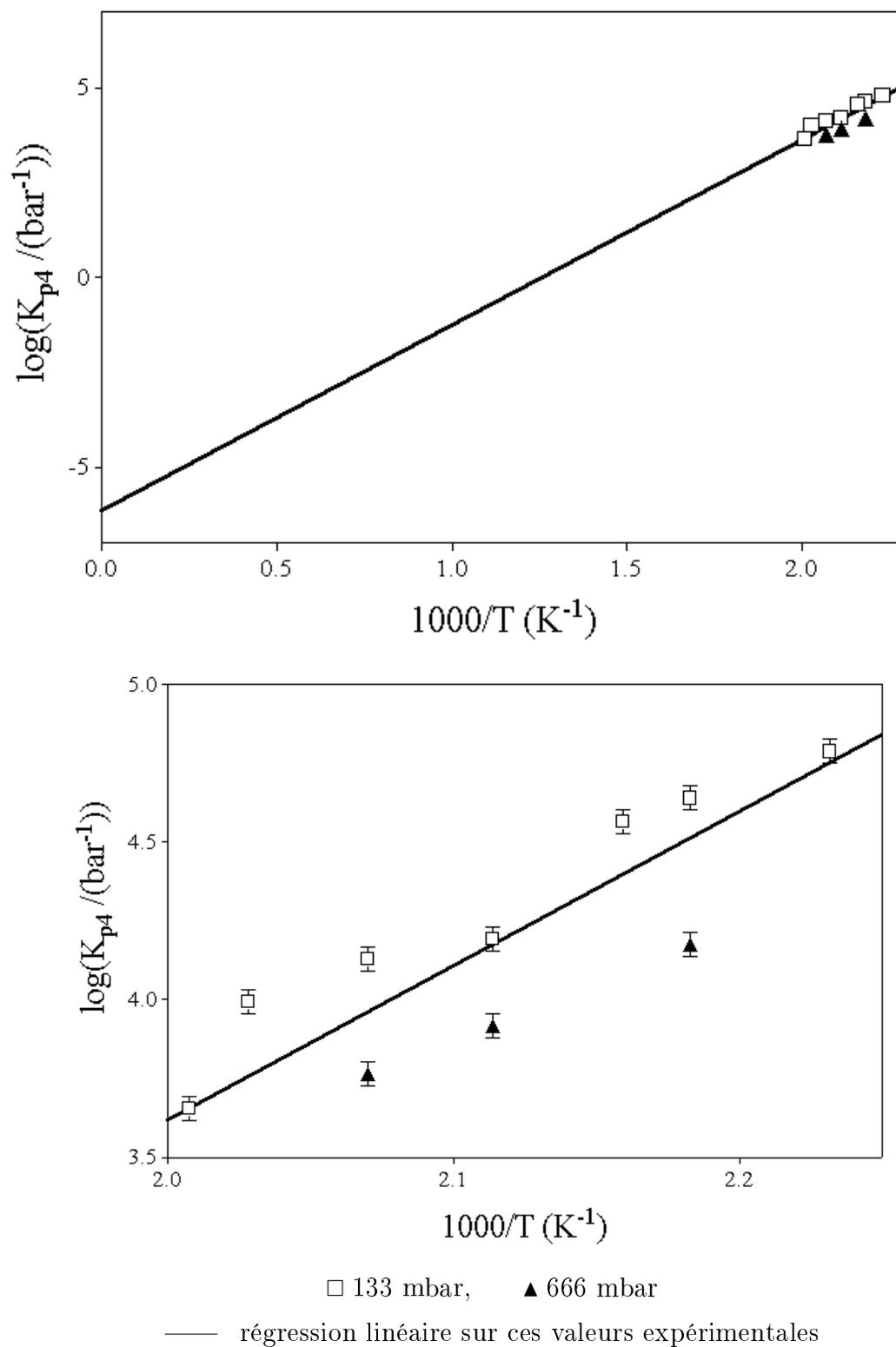


FIG. V.11 : Détermination de l'enthalpie de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire

T (K)	$[O_2]_{min} \times 10^{-15}$ (molecule cm^{-3})	$[O_2]_{max} \times 10^{-15}$ (molecule cm^{-3})	K_{p4} (bar^{-1})
133 mbar			
448	5,7	16	61600 ± 9200
458	5,6	16	43800 ± 6500
463	0,4	16	37100 ± 5500
473	7,9	15	15700 ± 2300
483	0,6	15	13600 ± 2000
493	1,7	32	9900 ± 1500
498	4,3	15	4500 ± 700
666 mbar			
458	5,3	16	15000 ± 2200
473	3,7	16	8300 ± 1200
483	4,9	16	5800 ± 900

TAB. V.7 : Constante d'équilibre de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire (les erreurs sont expérimentales (15%))

L'entropie a été calculée par B. Viskolcz, par la méthode DFT B3LYP/6-311+G(3df,2p). La valeur obtenue est :

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 118 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A l'aide de cette donnée, une régression linéaire a été faite à partir des valeurs des constantes K_{p4} mesurées aux deux pressions. La droite obtenue, montrée sur la figure V.11 page précédente, a pour équation $\ln(K_p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Son coefficient directeur a conduit à la valeur de l'enthalpie de réaction suivante :

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -94 \pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'erreur est statistique, elle correspond à la déviation standard.

V.C.6 Discussion

Le diagramme d'énergie potentielle de la réaction a été déterminé par calculs avec la méthode DFT B3LYP/6-311+G(3df,2p), par B. Viskolcz. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.12 page ci-contre.

L'enthalpie de réaction calculée est de :

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -86,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La valeur expérimentale obtenue par l'exploitation des biexponentielles, est en accord avec ce résultat.

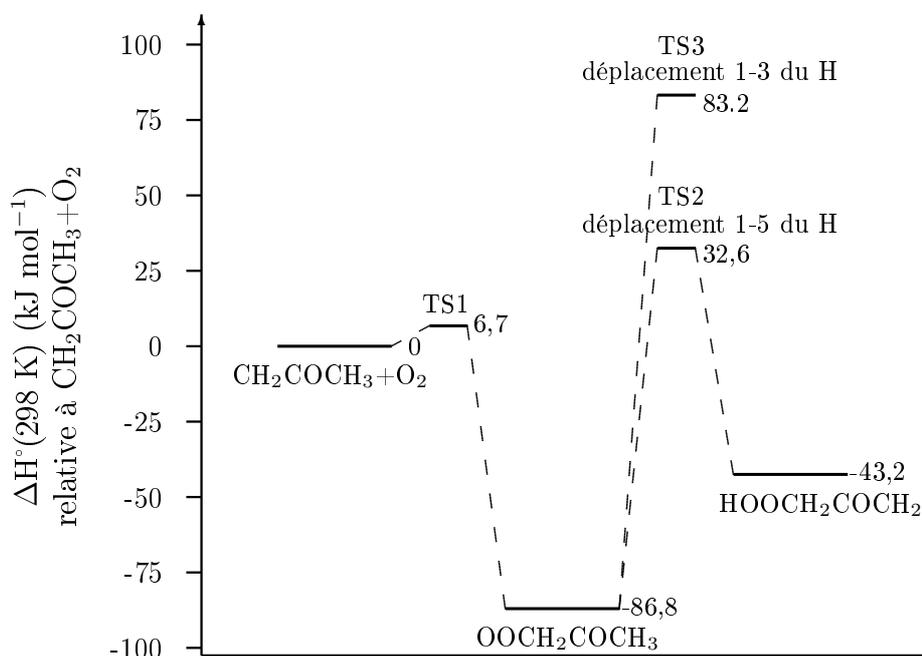
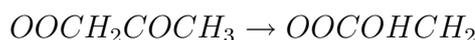
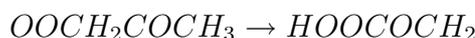


FIG. V.12 : Diagramme d'énergie potentielle de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire, calculé par la méthode B3LYP/6-311+G(3df,2p)

D'après les calculs, les réactions d'isomérisation du produit :

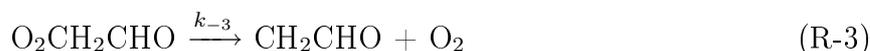


sont possibles, mais les barrières énergétiques de ces états de transitions, TS2 et TS3, sont très élevées. En conséquence, le produit subit plus facilement la décomposition que les isomérisations. Ces résultats sont en accord avec les décroissances biexponentielles observées : la deuxième pente ne dépendant pas de la température, elle ne peut pas être due à une réaction unimoléculaire.

Conclusion

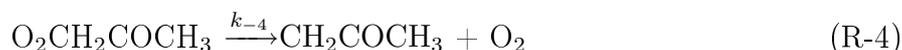
Deux équilibres chimiques ont été étudiés : celui de la réaction entre le radical vinoxyle et l'oxygène moléculaire et celui de la réaction entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire.

Les mécanismes chimiques responsables du premier équilibre sont :

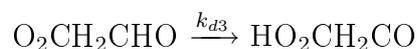




et pour le second :



La réaction (D3) a été envisagée car les décroissances biexponentielles ont révélé la présence d'une réaction unimoléculaire consommant le produit de la réaction (R3). Cette supposition a été confirmée par des calculs par la méthode DFT qui révélèrent sa nature. Il s'agit d'une réaction d'isomérisation :



Des régressions non linéaires de type biexponentiel ont permis de déterminer les constantes de vitesse de chacune des réactions élémentaires impliquées dans les mécanismes. Elles ont été étudiées en fonction de la température et de la pression. Les résultats n'ont pas permis de conclure sur le comportement fall-off des constantes. En revanche, des expressions Arrhénius ont pu être obtenues.

Grâce à la détermination des constantes d'équilibres

$$K_{c3} = \frac{k_3}{k_{-3}}$$

$$K_{c4} = \frac{k_4}{k_{-4}}$$

les enthalpies des réactions (R3) et (R4) ont été estimées :

$$(\text{R3}) \quad \Delta_r H^\circ_{298} = -90 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\text{R4}) \quad \Delta_r H^\circ_{298} = -94 \pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Conclusion générale

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont porté sur l'étude expérimentale cinétique de quatre réactions chimiques mettant en jeu deux radicaux de type alkoxy : le vinoxy (CH_2CHO) et le 1-méthyl vinoxy (CH_2COCH_3). Nous avons étudié leurs réactions avec le monoxyde d'azote, et avec l'oxygène moléculaire :



Les radicaux ont été créés par la photolyse laser de précurseurs appropriés, et ont été détectés par fluorescence induite par laser. Le dispositif expérimental a permis de déterminer les constantes de vitesse de ces réactions à différentes pressions et différentes températures :

	gamme de températures (K)	gamme de pressions (mbar)
(R1)	298 - 413	32 - 964
(R2)	298 - 447	45 - 790
(R3)	296 - 488	66 - 20×10^3
(R4)	299 - 498	65 - 670

S'agissant des constantes de vitesse des réactions avec NO, ceci a conduit à des expressions des paramètres fall-off, en fonction de la température, du type $A \times (\frac{T}{300})^n$ où T est exprimée en K et A a l'unité du paramètre auquel il se rapporte. Les résultats obtenus sont les suivants :

		k_0 ($\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{s}^{-2}$)	k_∞ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	F_c
(R1)	A	$(5,8 \pm 0,9) \times 10^{-29}$	$(2,9 \pm 0,4) \times 10^{-11}$	0,460
	n	-6,0	0,3	-0,7
(R2)	A	$(1,6 \pm 0,5) \times 10^{-27}$	$(3,1 \pm 0,4) \times 10^{-11}$	0,477
	n	-6,3	0,16	-1,8

Les études sur (R1) et (R2) ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de J. T. Jodkowski. Un article, [2], a été publié à la suite de ces travaux.

Concernant la réaction (R3), les mesures obtenues ont révélé un comportement atypique en fonction de la pression. Il a été nécessaire d'ajouter un quatrième paramètre, D, représentant une réaction ayant une constante de vitesse indépendante de la pression. Ceci suggère que le produit formé par (R3) peut être consommé par une voie autre que celle reformant les réactifs.

Les mesures ont été réalisées dans une large gamme de pressions. Malheureusement il s'est avéré que les valeurs acquises au-dessus de 3000 mbar avaient un comportement anormal lorsque la température du milieu réactionnel dépassait la température ambiante. Ceci était sans doute causé par le chauffage défectueux de la cellule à hautes pressions. Disposant d'un ensemble de données important à 296 K, les quatre paramètres fall-off y ont été déterminés. Pour obtenir ceux aux températures supérieures, les paramètres k_∞ et D ont été laissés constants et k_0 et F_c ont été ajustés sur les valeurs expérimentales. Les valeurs obtenues aux différentes températures sont les suivantes :

T (K)	$k_{0,3} \times 10^{31}$ ($\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{s}^{-2}$)	$k_{\infty,3} \times 10^{13}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$F_{c,3}$	D $\times 10^{14}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)
296	10 ± 2	$2,9 \pm 0,4$	$0,50 \pm 0,07$	$7,0 \pm 1,1$
373	$4,0 \pm 0,6$		$0,47 \pm 0,07$	
423	$2,5 \pm 0,4$		$0,45 \pm 0,07$	
433	$2,0 \pm 0,3$		$0,44 \pm 0,07$	
473	$1,8 \pm 0,3$		$0,43 \pm 0,06$	

A température ambiante et à 296 K, les résultats recueillis aux pressions inférieures à 3000 mbar sont en accord avec les valeurs publiées par D. Gutman et H. H. Nelson [11].

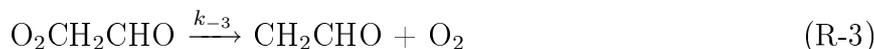
Les travaux sur la réaction (R4), à température ambiante ont permis de déterminer la limite haute pression de la constante de vitesse. Ils ont conduit à la valeur suivante :

$$k_{\infty,4} = (9,6 \pm 1,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

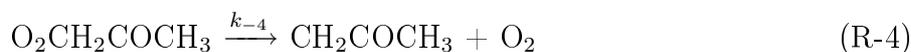
qui est en accord avec celle trouvée par T. Oguchi et son équipe [23].

Sachant que dans l'atmosphère la concentration de monoxyde d'azote est largement inférieure à celle en oxygène moléculaire, ces travaux montrent que des réactions (R2) et (R4), celle entre le radical 1-méthyl vinoxyle et l'oxygène moléculaire est prépondérante. De même, il apparaît que lorsque le radical vinoxyle est créé en combustion, il réagit avec l'oxygène moléculaire avant de réagir avec le monoxyde d'azote.

Enfin, un équilibre des réactions (R3) et (R4) a été constaté, à partir de 423 K et 445 K respectivement. Des mécanismes réactionnels permettant d'expliquer les observations ont été élaborés. Dans le cas du radical vinoxyle et de l'oxygène, la réaction inverse de décomposition (R-3) mais aussi une seconde réaction de consommation du produit ont été nécessaires pour interpréter les observations :



Cette dernière confirme la supposition faite pour justifier l'existence du paramètre D vu précédemment. Dans le cas du radical 1-méthyl vinoxyle, seule la réaction inverse de décomposition (R-4) a été nécessaire pour rendre compte des phénomènes :



L'ensemble des constantes de vitesse intervenant dans les mécanismes de ces équilibres a été déterminé en fonction de la pression et de la température. Cependant, le domaine de pressions couvert, trop réduit, n'a pas permis de conclure sur les paramètres fall-off des réactions. Les expressions Arrhénius des constantes k_3 , k_{-3} , k_{d3} et k_{-4} ont été obtenues. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant. Les erreurs indiquées sont statistiques, elles correspondent à la déviation standard. Il est remarquable que celles des facteurs préexponentiels sont importantes. Leur détermination est rendue imprécise par l'étroitesse de la gamme de température permettant la mesure des constantes de vitesse. Les valeurs des A ne sont par conséquent pas fiables.

L'unité du facteur préexponentiel est celle de la constante à laquelle il se rapporte, celle de l'énergie d'activation est kJ mol^{-1} .

		k_3 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{-3} (s^{-1})	k_{d3} (s^{-1})	k_{-4} (s^{-1})
133 (mbar)	A	$(7,4 \pm 1,5) \times 10^{-14}$	$(5,0 \pm 3,8) \times 10^{10}$	$(3,0 \pm 2,8) \times 10^{13}$	$(5,2 \pm 4,5) \times 10^{10}$
	E_A	$(2,7 \pm 0,7)$	$-(68 \pm 4)$	$-(88 \pm 7)$	$-(70 \pm 5)$
666 (mbar)	A	$(1,6 \pm 0,3) \times 10^{-13}$	$(6,0 \pm 4,6) \times 10^{13}$	$(1,0 \pm 0,8) \times 10^{13}$	$(5,1 \pm 5,0) \times 10^{10}$
	E_A	$(0,3 \pm 0,6)$	$-(90 \pm 4)$	$-(86 \pm 4)$	$-(62 \pm 9)$

Les constantes d'équilibre des deux mécanismes ont été calculées. Il a été possible d'en déduire l'enthalpie des réactions (R3) et (R4).

$$(\text{R3}) \quad \Delta_r H^\circ_{298} = -90 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\text{R4}) \quad \Delta_r H^\circ_{298} = -94 \pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Les valeurs obtenues ont été comparées avec des résultats théoriques fournis par des calculs de DFT (la méthode utilisée était B3LYP/6-311+G(3df,2p)) :

$$(\text{R3}) \quad \Delta_r H^\circ_{298} = -77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\text{R4}) \quad \Delta_r H^\circ_{298} = -87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pour les deux mécanismes, l'accord constaté, laisse supposer que les schémas réactionnels utilisés sont corrects.

Par ailleurs, les travaux théoriques suggèrent que la réaction (D3) est une isomérisation. Elle possède une barrière énergétique (90 kJ mol^{-1}) du même ordre que celle

de (R-3) (82 kJ mol^{-1}). En revanche, les calculs ont aussi montré que l'isomérisation du produit de la réaction (R4) est défavorisée par rapport à la réaction (R-4), dans les conditions expérimentales utilisées, les barrières énergétiques étant respectivement 120 kJ mol^{-1} et 94 kJ mol^{-1} .

Ces études sur les équilibres sont les premières à avoir été faites au laboratoire avec ce dispositif expérimental. La confrontation des résultats obtenus avec les travaux théoriques menés parallèlement a permis d'expliquer les courbes biexponentielles observées, et de valider les mécanismes utilisés pour leur exploitation.

Le dispositif de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser, utilisé pour ces travaux, est bien adapté aux études de cinétiques chimiques. Il est en cours de transformation pour lui associer une nouvelle technique de détection par absorption appelée Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS), qui mettra en œuvre des diodes laser infrarouge. Cette technique très sensible, permettra de réaliser des mesures de cinétiques sur des radicaux non fluorescents tels que HO_2 . L'utilisation simultanée de la photolyse, de la fluorescence induite par laser et du CRDS rendra possible le suivi de deux espèces au cours des réactions. L'avenir promet des études intéressantes en cinétique.

Bibliographie

- [1] G. Bouchoux, J. Chamot-Rooke, D. Leblanc, and M. Mourgues, P. Sablier. *Chem. Phys. Chem.*, 4 :235–241, 2001.
- [2] E. Delbos, P. Devolder, L. ElMaimouni, C. Fittschen, K. Brudnik, T. Jodkowski, J., and E. Ratajczak. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 :2941–2949, 2002.
- [3] L. F. Dimauro, M. Heaven, and T. A. Miller. *J. Chem. Phys.*, 81(5) :2339–2346, 1984.
- [4] M. Dupuis, J. J. Wendoloski, and W. A. Lester Jr. *J. Chem. Phys.*, 76(1) :488–492, 1982.
- [5] L. ElMaimouni. *Thèse de doctorat*. Université des Sciences et Technologies de Lille, 1994.
- [6] L. ElMaimouni. *Thèse d'habilitation*. Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000.
- [7] Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota. *J. Chem. Phys.*, 83(5) :2026–2034, 1985.
- [8] Y. Endo, S. Tsuchiya, C. Yamada, E. Hirota, and S. Koda. *J. Chem. Phys.*, 85(8) :4446–4452, 1986.
- [9] R. G. Gilbert, K. Luther, and J. Troe. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87 :169–177, 1983.
- [10] N. Gomez. *Thèse de doctorat*. Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999.
- [11] D. Gutman and H. H. Nelson. *J. Phys. Chem.*, 87 :3902–3905, 1983.
- [12] M. Hassouna. *Thèse de doctorat*. Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000.
- [13] M. Heaven, L. F. Dimauro, and T. A. Miller. *Chem. Phys. Lett.*, 95(4,5) :347–351, 1983.
- [14] J. L. Holmes, F. P. Lossing, and J. K. Terlouw. *J. Am. Chem. Soc.*, 108 :1086–1087, 186.
- [15] G. Inoue and H. Akimoto. *J. Chem. Phys.*, 74(1) :425–433, 1981.
- [16] K. Kleinermanns and A. C. Luntz. *J. Phys. Chem.*, 85 :1966–1968, 1981.
- [17] J. Lee and Bozzelli J. W. *J. Phys. Chem. A*, 107 :3778–3791, 2003.
- [18] K. Lorentz, D. Rhäsa, R. Zellner, and B. Fritz. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 :341–342, 1985.
- [19] K. O. MacFadden and C. L. Currie. *J. Chem. Phys.*, 58(3) :1213–1219, 1973.
- [20] A. M. Mebel, E. W. G. Diau, M. C. Lin, and K. Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :9759–9771, 1996.

- [21] R. V. Morris and S. V. Filseth. *Can. J. Chem.*, 48 :924–926, 1970.
- [22] F. Murad. *J. Am. Chem. Soc.*, 83 :1327–1330, 1961.
- [23] T. Oguchi, A. Miyoshi, M. Koshi, H. Matsui, and N. Washida. *J. Phys. Chem. A*, 105 :378–382, 2001.
- [24] A. A. Plaenckaert, J. Doucet, and C. Sandorfy. *J. Chem. Phys.*, 60 :4846–4853, 1974.
- [25] R. Quandt, Z. Min, X. Wang, and R. Bersohn. *J. Phys. Chem. A*, 102 :60–64, 1998.
- [26] J. Shested, L. K. Christensen, O. J. Nielsen, M. Bilde, T. J. Wallington, W. F. Schneider, J. J. Orlando, and G. S. Tyndall. *Int. J. Chem. Kinet.*, 30 :475–489, 1998.
- [27] J. Shested, L. K. Christensen, O. J. Nielsen, and T. J. Wallington. *Int. J. Chem. Kinet.*, 30 :913–921, 1998.
- [28] H. Su and R. Bersohn. *J. Chem. Phys.*, 115(1) :217–224, 2001.
- [29] J. Troe. *J. Phys. Chem.*, 83(1) :114–126, 1979.
- [30] J. Troe. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87 :161–169, 1983.
- [31] F. Tureček and C. J. Cramer. *J. Am. Chem. Soc.*, 117 :12243–12253, 1995.
- [32] G. Vasvári, I. Szilágyi, Á. Bencsura, S. Dóbé, T. Bérces, E. Henon, S. Canneaux, and F. Bohr. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 :551–555, 2001.
- [33] R. Wan, X. Chen, F. Wu, and B. R. Weiner. *Chem. Phys. Lett.*, 260 :539–544, 1996.
- [34] N. Washida, S. Inomata, and M. Furubayashi. *J. Phys. Chem. A*, 102 :7924–7930, 1998.
- [35] S. Williams, E. Zingher, and C. Weisshaar. *J. Phys. Chem. A*, 102 :2297–2301, 1998.
- [36] M. Wollenhaupt, S. A. Carl, A. Horowitz, and J. N. Crowley. *J. Phys. Chem. A*, 104 :2695–2705, 2000.
- [37] M. Yamaguchi. *Chem. Phys. Lett.*, 221 :531–536, 1994.
- [38] M. Yamaguchi, T. Momose, and T. Shida. *J. Chem. Phys.*, 93(6) :4211–4222, 1990.
- [39] L. Zhu and G. Johnston. *J. Phys. Chem.*, 99 :15114–15119, 1995.

Application de la photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser à l'étude de la réactivité de radicaux de type alkoxy

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude expérimentale de la cinétique en phase gaz de quatre réactions élémentaires : celles des radicaux vinoxyle (CH_2CHO) et 1-méthyl vinoxyle (CH_2COCH_3) avec le monoxyde d'azote puis avec l'oxygène moléculaire. Ces radicaux sont rencontrés respectivement en chimie de la combustion et en chimie atmosphérique. Les objectifs étaient de déterminer le comportement des constantes de vitesse de ces réactions en fonction de la pression et de la température, et d'établir un mécanisme réactionnel expliquant les observations.

Les mesures ont été faites en suivant la consommation des radicaux au cours des réactions. Ils ont été créés par photolyse laser d'un précurseur approprié et ont été détectés par fluorescence induite par laser. Les pressions explorées étaient comprises entre 33 et 20×10^3 mbar et les températures entre 298 et 500 K.

Les constantes de vitesse des quatre réactions ont des comportements en fonction de la pression et de la température typiques des réactions d'addition. Dans le cas de la réaction entre le vinoxyle et l'oxygène, une réaction indépendante de la pression, simultanée à la réaction d'addition a été révélée. Enfin, l'équilibre des réactions $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$ et $\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{O}_2$ a été observé, à partir de 423 K et 445 K respectivement. Des mécanismes réactionnels expliquant les résultats expérimentaux, ont été élaborés. L'étude des équilibres a permis de déterminer les constantes de vitesse de chacune des réactions mises en jeu dans les mécanismes, et l'enthalpie des réactions d'addition. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux relevés dans la littérature ainsi qu'à ceux issus d'études théoriques menées parallèlement. Il en ressort un accord tout à fait satisfaisant, et une confirmation des mécanismes proposés.

mots-clefs : constante de vitesse Arrhénius fall-off constante d'équilibre

Application of laser photolysis coupled to laser induced fluorescence to the study of the reactivity of some vinoxyl type radicals

The topic of this thesis was the experimental study of the kinetic of four elementary gas phase reactions. We focused on the reactivity of two radicals, vinoxyl (CH_2CHO) and 1-methylvinoxyl (CH_2COCH_3), first with nitric oxide, then with oxygen. These radicals occur in combustion and in atmospheric chemistry, respectively. The aim of this work was to establish the behaviour of the rate constants of these reactions as a function of temperature and pressure, and to set up a chemical mechanism explaining the observation.

The reactions were investigated by monitoring the radical concentration as a function of time. The radicals were created by laser photolysis of an appropriate precursor and were detected by laser induced fluorescence. The pressure has been varied between 33 and 20×10^3 mbar, and the temperature between 298 and 500 K.

The rate constants of the four reactions have a typical behaviour of an addition reaction. For the reaction between vinoxyl and oxygen, we found evidence for the existence of a pressure independent reaction, simultaneous to the additional reaction. At last, the equilibrium of the reactions $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$ and $\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{O}_2$ were observed from 423 K and 445 K, respectively. Reaction mechanisms were elaborated to interpret the experimental results. The rate constants of the reactions occurring in the mechanisms as well as the reaction enthalpies have been determined. The results were compared to literature data and to those obtained in theoretical studies. The agreement is satisfying and confirms the proposed mechanisms.

key-words : rate constant Arrhenius fall-off equilibrium constant