



HAL
open science

Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique

Véronique Riffault

► **To cite this version:**

Véronique Riffault. Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique. Océan, Atmosphère. Université d'Orléans (UO), 2002. Français. NNT: . tel-00275704

HAL Id: tel-00275704

<https://theses.hal.science/tel-00275704>

Submitted on 24 Apr 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse
présentée
à l'Université d'Orléans
pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université d'Orléans

Discipline : Chimie

Par : **Véronique Riffault**

**Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés)
d'intérêt atmosphérique**

Soutenue publiquement le : 11 octobre 2002

Membres du jury :

Gilles Poulet	Professeur - Université d'Orléans	Président
Pascal Devolder	Directeur de Recherche - CNRS Lille	Rapporteur
Richard Wayne	Professeur - Université d'Oxford	Rapporteur
Jean-Pierre Pommereau	Directeur de Recherche - CNRS Verrières-le-Buisson	Examineur
Georges Le Bras	Directeur de Recherche - CNRS Orléans	Directeur de thèse
Yuri Bedjanian	Chargé de Recherche - CNRS Orléans	Co-encadrant

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	3
CONTEXTE ATMOSPHERIQUE	5
I - COMPOSES HALOGENES ET TROPOSPHERE MARINE	5
A) PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA TROPOSPHERE	5
1. structure et dynamique	5
2. composition chimique	7
3. pouvoir oxydant	7
4. le DMSO en atmosphère marine	8
B) SOURCES DES COMPOSES HALOGENES (CHLORES, BROMES) DANS LA TROPOSPHERE...	9
C) CHIMIE DES COMPOSES HALOGENES (CHLORES, BROMES) DANS LA TROPOSPHERE ...	11
II - COMPOSES HALOGENES ET STRATOSPHERE GLOBALE	13
A) PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA STRATOSPHERE.....	13
1. structure et dynamique	13
2. composition chimique	15
B) SOURCES DES COMPOSES HALOGENES (CHLORES, BROMES) DANS LA STRATOSPHERE	18
C) CHIMIE DES COMPOSES HALOGENES (CHLORES, BROMES) DANS LA STRATOSPHERE..	19
TECHNIQUE EXPERIMENTALE	23
I - REACTEUR A ECOULEMENT ET A DECHARGE	23
A) APPAREILLAGE	23
1. description	23
2. sources de radicaux	25
3. pureté des réactifs	28
B) CONDITIONS D'ECOULEMENT	29
1. caractérisation de l'écoulement	29
2. vitesse et gradient de pression	31
3. gradients de concentration	32
C) CALCUL DE LA VITESSE D'ECOULEMENT V_E	34
II - SPECTROMETRE DE MASSE	35
A) APPAREILLAGE	35
1. dispositif de prélèvement	35
2. analyse et détection	36
B) DETECTION ET ETALONNAGE DES ESPECES	37
1. principe	37
2. mesure des concentrations des espèces stables	38
3. mesure des concentrations des autres espèces	39
III - DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE	50

RÉSULTATS ET DISCUSSION	53
I - REACTIONS ENTRE LES RADICAUX HALOGENES ET LES RADICAUX HO_x	53
A) REACTIONS DES ESPECES BROMEES.....	53
1. réactions Br + HO ₂ /DO ₂	53
2. réactions BrO + HO ₂ /DO ₂	63
3. réaction BrO + OH/OD	79
B) REACTIONS DES ESPECES CHLOREES.....	104
1. réaction Cl + HO ₂	104
2. réaction ClO + OH	119
C) EFFETS ISOTOPIQUES CINETIQUES.....	138
1. théorie simplifiée	138
2. discussion	140
II - REACTIONS ENTRE LES RADICAUX HALOGENES ET LE DMSO	141
A) REACTIONS PREALABLES A L'ETUDE.....	142
1. réaction CH ₃ + CH ₃	142
2. réactions Br ₂ + DMSO (72) et CH ₃ + DMSO (73)	147
3. réaction O + DMSO	149
B) REACTIONS X + DMSO (X = BR, CL)	159
1. réaction Br + DMSO	159
2. réaction Cl + DMSO (78)	164
C) REACTIONS XO + DMSO (X = BR, CL)	173
1. réaction BrO + DMSO	173
2. réaction ClO + DMSO	175
IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES	178
I - COMPOSES HALOGENES ET CHIMIE DE LA STRATOSPHERE GLOBALE	178
A) REACTIONS DES RADICAUX BROMES.....	178
B) REACTIONS DES RADICAUX CHLORES.....	182
II - COMPOSES HALOGENES ET CHIMIE DE LA TROPOSPHERE MARINE	184
CONCLUSION	188
RÉFÉRENCES	192
ANNEXES	210
I - LISTE DES FIGURES	210
II - LISTE DES TABLEAUX	215
III - LISTE DES REACTIONS	217

INTRODUCTION

La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996 définit la pollution atmosphérique comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre la santé humaine en danger, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ». Parmi ces problématiques relevant des atteintes à l'environnement, une meilleure compréhension des paramètres influant sur la diminution des concentrations d'ozone dans la stratosphère, et de ceux contrôlant les teneurs en gaz à effet de serre et en aérosols de la troposphère, constitue un défi majeur pour permettre de prévoir l'évolution du climat et des écosystèmes.

Une prise de conscience a été amorcée depuis le Protocole de Montréal (1986) concernant l'impact de certains composés halogénés, émis par les activités humaines et présents dans la stratosphère, et qui, par des processus désormais relativement bien identifiés, conduisent à la destruction de la couche d'ozone. Les recherches entreprises dans ce domaine ont en effet permis de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques intervenant dans ces phénomènes qui portent atteinte aux équilibres naturels. Ces mécanismes font intervenir les radicaux chlorés et bromés provenant des composés halogénés, dans des cycles consommant l'ozone, l'efficacité de ces cycles dépendant du partage entre espèces actives (radicaux halogénés) et réservoirs inactifs.

La composition de la troposphère en gaz à effet de serre et en aérosols résulte de processus complexes et, pour nombre d'entre eux, encore mal connus. Cette composition dépend notamment du pouvoir oxydant de l'atmosphère qui est la capacité d'éliminer par voie chimique les espèces émises à la surface. En plus des agents oxydants reconnus, tels que les radicaux OH et NO₃, et l'ozone, figurent les

radicaux halogénés, dont l'impact reste à préciser. Ces radicaux halogénés sont présents principalement en atmosphère marine où ils peuvent contribuer à l'oxydation d'espèces d'origine océanique comme le sulfure de diméthyle (DMS) et ses produits d'oxydation, tel que le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ces composés soufrés sont considérés pouvoir jouer un rôle dans la régulation du climat en produisant par oxydation des aérosols, servant de noyaux de condensation des nuages.

Dans les deux cas, de nombreuses incertitudes subsistent sur les constantes de vitesse et les mécanismes de réaction des radicaux halogénés dans la chimie de l'ozone stratosphérique et sur l'oxydation par les radicaux halogénés des espèces soufrées en troposphère marine. Celles-ci se traduisent notamment par une difficulté des modèles à reproduire les concentrations observées des composés halogénés aux différentes altitudes de la stratosphère. Dans ce contexte, nous avons au cours de ce travail mis l'accent sur des réactions de radicaux bromés et chlorés (Br/BrO, Cl/ClO). Nous avons étudié d'une part, les réactions Br/Cl + HO₂, BrO + HO₂ et BrO/ClO + OH (et les réactions analogues deutérées avec les radicaux bromés), impliquées dans la chimie de l'ozone stratosphérique et qui sont susceptibles de transformer les radicaux halogénés actifs (X et XO, X = Br, Cl) en l'espèce réservoir HX ; et d'autre part, les réactions Br/Cl et BrO/ClO avec le DMSO, afin de déterminer leur contribution possible à la conversion du DMSO en produits d'oxydation précurseurs d'aérosols.

Les réactions étudiées dans ce travail, dont le point commun est de faire intervenir des radicaux halogénés (bromés, chlorés), s'inscrivent cependant dans un contexte atmosphérique différent. On peut en effet distinguer d'une part les réactions entre ces radicaux et les radicaux HO_x, d'importance pour la chimie de la stratosphère globale, et d'autre part, les réactions avec le DMSO, intermédiaire d'oxydation du diméthylsulfure (DMS), d'intérêt pour une meilleure compréhension des processus chimiques de la troposphère marine. Ces deux problématiques seront traitées séparément, avec une première partie qui s'attachera à rappeler les principales caractéristiques physico-chimiques du milieu atmosphérique, et une deuxième qui décrira les sources des espèces halogénées. Enfin, dans une dernière partie, nous préciserons les interactions de ces composés avec les espèces présentes dans la stratosphère globale et dans la troposphère marine [Wayne, 1995 ; Acad. Sciences, 1998].

I - Composés halogénés et troposphère marine

A) Principales caractéristiques physico-chimiques de la troposphère

1. structure et dynamique

La troposphère est la couche de l'atmosphère comprise entre la surface terrestre et 9 à 16 km d'altitude, suivant que l'on se trouve respectivement aux pôles ou à l'équateur. Elle est naturellement sensible aux processus physico-chimiques qui ont lieu en surface : émissions biogéniques et anthropiques, évaporation des océans, etc.

Cette partie de l'atmosphère, par conséquent d'une grande diversité chimique, est également caractérisée par son instabilité dynamique, liée en grande partie au gradient de température (figure I-1) qui provoque la convection des masses d'air.

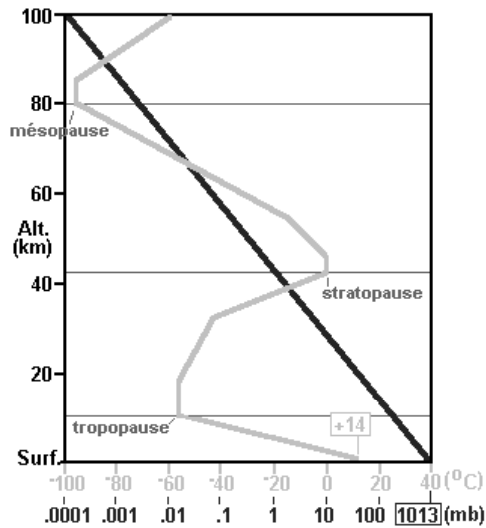


Figure I-1 : profil vertical de température et de pression de l'atmosphère

A grande échelle, les masses d'air au niveau du sol, réchauffées par le rayonnement solaire, s'élèvent et gagnent les latitudes plus élevées, entraînant la formation de cellules de circulation (figure I-2). Les vents horizontaux (prédominants) sont fortement conditionnés par la rotation terrestre. Ce brassage vertical, accompagné d'un brassage horizontal longitudinal, tend à favoriser l'homogénéité chimique de la troposphère (pour les espèces à longue durée de vie) et participe à son équilibrage thermique.

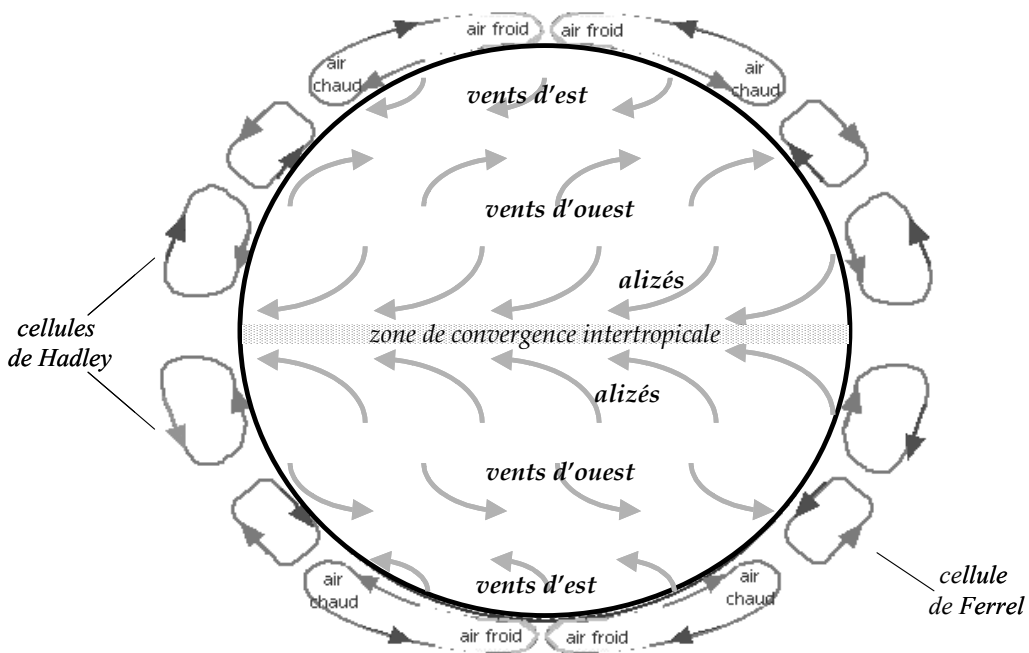


Figure I-2 : modèle simplifié de circulation dans la troposphère

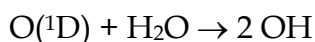
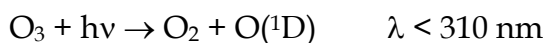
2. composition chimique

Les constituants de la troposphère représentent environ 75% de la masse totale de l'atmosphère. Les espèces traces, hormis les gaz rares, sont les plus actives chimiquement. Parmi elles, l'eau (en concentrations très variables dans la troposphère) et le gaz carbonique (≈ 360 ppm) sont les principaux gaz responsables de l'effet de serre, processus naturel permettant d'atteindre une température moyenne d'environ 15°C à la surface. Cependant, le méthane ($\approx 1,7$ ppm), l'oxyde nitreux ($\approx 0,31$ ppm), les chlorofluorocarbures (CFC, $\approx 0,8$ ppm) et l'ozone, dont les concentrations sont en augmentation dans la troposphère suite aux activités humaines, participent également, par leur capacité à absorber le rayonnement réémis par la terre, à l'effet de serre. L'ozone troposphérique, dont les concentrations de fond dans la couche limite marine de l'hémisphère nord sont actuellement voisines de 20 ppb [Berkowitz, 1995], provient essentiellement de réactions dues aux composés organiques volatils (COV) et catalysées par les oxydes d'azote (NO_x).

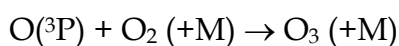
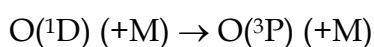
3. pouvoir oxydant

La troposphère est caractérisée par son pouvoir oxydant qui est la capacité d'éliminer par réaction chimique la plupart des espèces émises à la surface : COV, SO_2 , NO_2 , etc. Ce pouvoir oxydant contrôle ainsi la composition chimique de l'atmosphère. Les agents oxydants sont les radicaux OH et NO_3 , l'ozone, et à un degré moindre les radicaux halogénés X et XO ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

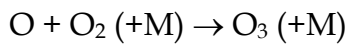
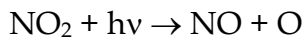
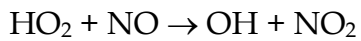
Le radical OH, principal oxydant troposphérique, provient essentiellement de la photolyse de l'ozone :



Une partie importante des atomes d'oxygène excités, $\text{O}(^1\text{D})$, est cependant désactivée et reforme l'ozone :

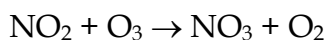


Les réactions des radicaux OH avec les COV présents dans la troposphère (principalement CH₄ et CO en troposphère naturelle) conduisent à la formation de radicaux RO₂, qui, en présence de NO_x, mènent à la formation secondaire d'ozone et à la régénération des radicaux OH :



Cette formation d'ozone peut intervenir en milieu naturel (les COV provenant des végétaux et les NO_x de leur combustion) comme en milieu pollué, les précurseurs étant alors émis par les activités humaines liées à la combustion (transport, chauffage) et aux activités industrielles essentiellement. Cette source photochimique contribue pour environ 85 à 90% de l'ozone troposphérique, le reste étant transporté depuis la stratosphère.

Le radical NO₃ est formé par réaction de NO₂ avec l'ozone :



Cependant, il ne joue un rôle que dans la chimie nocturne car il est rapidement photolysé. Il réagit principalement avec les hydrocarbures insaturés, en atmosphère modérément polluée.

L'ozone, comme le radical NO₃, contribue à l'oxydation des hydrocarbures insaturés, de jour comme de nuit.

Les radicaux halogénés, autres agents oxydants potentiels, sont présents en atmosphère marine (voir I-B) où ils sont produits à partir de composés bromés et chlorés émis dans la troposphère.

4. le DMSO en atmosphère marine

Les interactions des différents oxydants avec les composés présents dans la couche limite (jusqu'à 1 km d'altitude environ), et notamment avec ceux émis par les océans qui recouvrent la majeure partie du globe, mettent en évidence le rôle de

l'hydrosphère dans la régulation des équilibres atmosphériques. L'une des principales interrogations reste le rôle des composés soufrés, et en particulier du diméthylsulfide (DMS) émis à partir du phytoplancton. Son oxydation conduit en effet à la formation d'espèces soufrées susceptibles de constituer des noyaux de condensation pour les nuages. Cette nébulosité accrue pourrait jouer un rôle sur l'effet de serre, et donc le réchauffement climatique, en exerçant une rétroaction négative. Cette oxydation entraîne également la formation d'intermédiaires soufrés comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), dont le devenir atmosphérique reste mal connu (figure I-3).

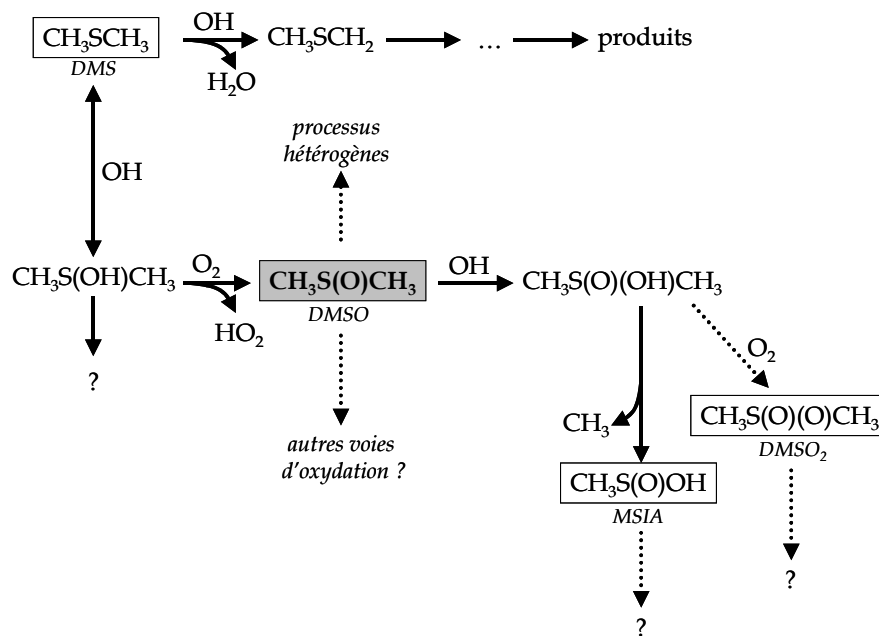


Figure I-3 : formation et devenir atmosphérique du DMSO [Urbanski, 1999]

Parmi les autres voies possibles d'oxydation du DMSO non mentionnées dans la figure I-3, figurent les réactions avec les radicaux halogénés X et XO (X = Br, Cl), qui ont été étudiées dans ce travail.

B) Sources des composés halogénés (chlorés, bromés) dans la troposphère

Les composés chlorés et bromés sont émis dans l'atmosphère par des sources naturelles et anthropiques (figure I-4).

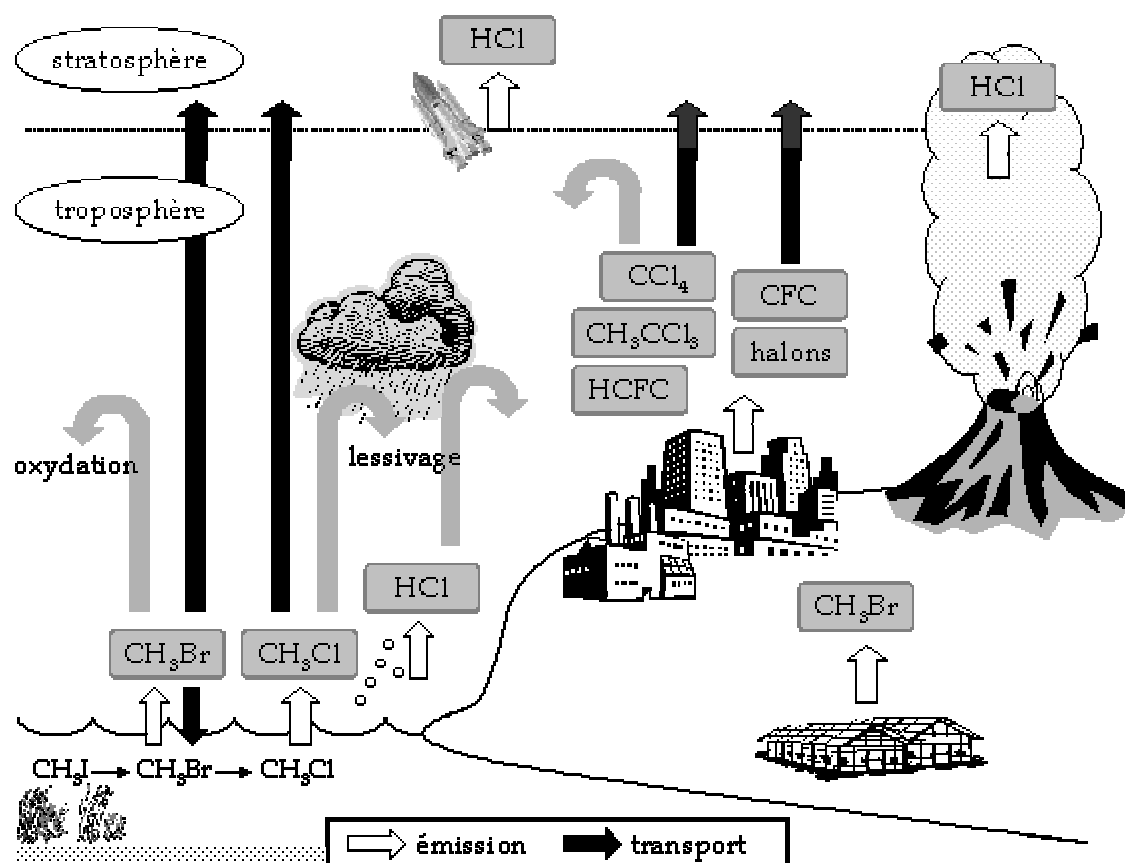


Figure I-4 : principales sources de composés chlorés et bromés dans l'atmosphère

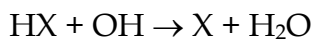
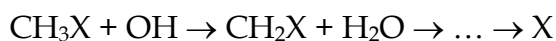
Dans la troposphère, les espèces réactives, comme les halogénures d'alkyle (CH_3X , CHX_3 , ...), ont principalement des sources naturelles (océans) ou partiellement naturelles (combustion de la biomasse). Les composés halogénés ne sont en effet réactifs en phase gazeuse dans la troposphère que s'ils sont susceptibles de se photolyser à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, ou s'ils contiennent un ou plusieurs atomes d'hydrogène, permettant leur oxydation par le radical OH.

Les halons et les chlorofluorocarbures (CFC) exclusivement d'origine anthropique constituent une autre source de composés chlorés et bromés dans l'atmosphère. Ces espèces formées d'atomes de carbone, de fluor et de chlore ont été produites industriellement dès les années 1930 car leurs propriétés chimiques (stabilité à l'air, inflammabilité, ...) en faisaient des substances intéressantes dans l'industrie des réfrigérants, des propulseurs ou des mousses. Les halons, contenant des atomes de brome, sont utilisés principalement comme agents extincteurs des feux. Bien que leur production et leur usage soient en très nette diminution et strictement réglementés

après la découverte de leur impact sur la couche d'ozone stratosphérique, ces composés ont une durée de vie, liée à leur réactivité négligeable dans la troposphère, qui leur permet d'être transportés dans la stratosphère. Parmi les produits de substitution, les hydro-chlorofluorocarbures (HCFC) et les hydro-bromofluorocarbures (HBFC), destinés à les remplacer, contiennent des atomes d'hydrogène qui entraînent leur dégradation importante dans la troposphère et donc une contribution aux concentrations de radicaux halogénés qui peut être significative.

C) Chimie des composés halogénés (chlorés, bromés) dans la troposphère

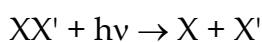
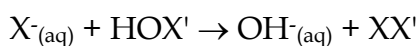
Les atomes X (X = Br, Cl) peuvent être formés par oxydation des halogénures d'alkyles et des halogénures d'hydrogène par le radical OH :



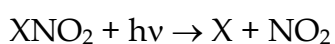
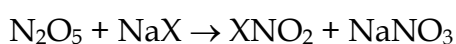
Toutefois, les espèces HX étant plutôt hydrosolubles et faiblement réactives, elles constituent généralement des puits pour les radicaux halogénés par dépôt sec ou humide.

Ces atomes X peuvent également être générés dans la troposphère à partir de réactions multiphasiques en présence d'aérosols marins :

- *conversion des ions X⁻ par réaction avec HOX['] en phase condensée, puis production de X par photolyse en phase gazeuse des espèces XX['] (X, X'=Br, Cl) formées :*

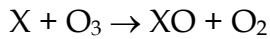


- *conversion des oxydes d'azote, en particulier N₂O₅, en espèces photolysables telles que XNO₂ en présence d'aérosols marins*

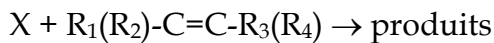
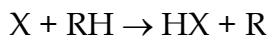


Ces réactions ont lieu principalement dans les régions côtières, polluées par les oxydes d'azote.

Les radicaux halogénés X (X = Br, Cl) vont principalement réagir avec l'ozone :



ou avec les hydrocarbures, soit par transfert d'un atome H, soit par addition dans le cas des hydrocarbures insaturés :



Les produits halogénés de cette dernière réaction sont des composés organiques ainsi que HX dans certains cas. La formation de HX entraîne généralement, comme on l'a rappelé précédemment, une perte atmosphérique par dépôt sec ou humide. Les composés organiques halogénés formés dans les réactions entre X et les hydrocarbures insaturés sont susceptibles de libérer à nouveau des radicaux X.

La figure I-5 résume les chemins réactionnels liant les espèces actives (X, XO) aux différents réservoirs de la troposphère, et les interactions avec l'aérosol marin.

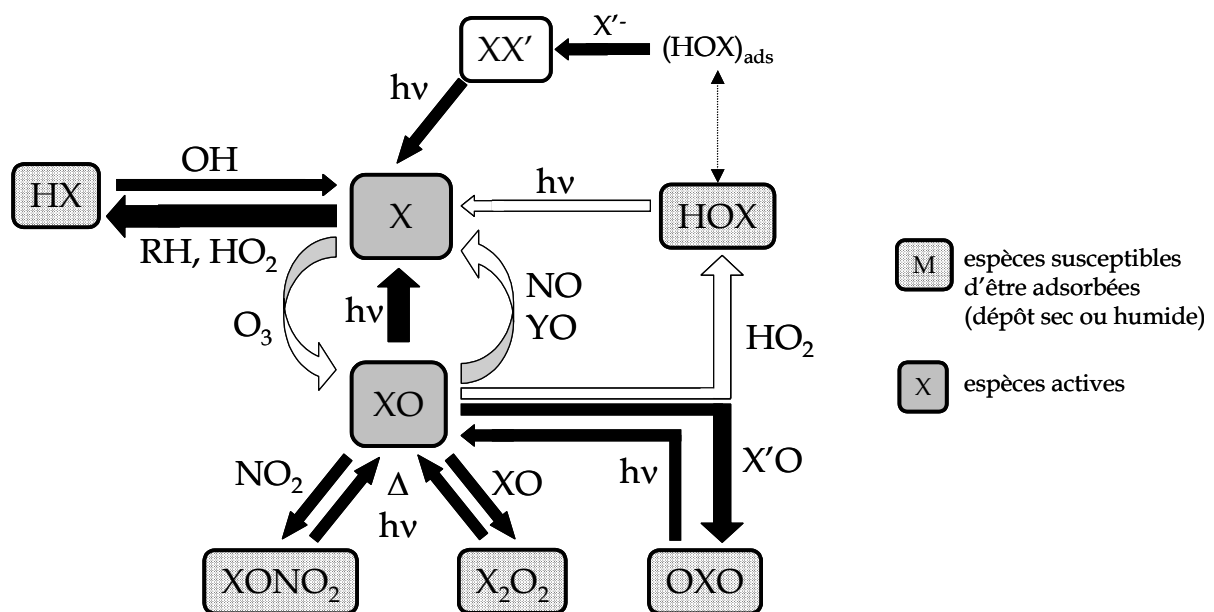


Figure I-5 : schéma simplifié des réactions entre espèces halogénées actives et réservoirs en atmosphère marine (X = Br, Cl) d'après Platt et Hönniger [2002]

flèches blanches : cycles de destruction d'ozone

Ce diagramme montre les cycles de destruction de l'ozone par les radicaux halogénés X et XO. Les deux cycles principaux font intervenir les réactions $XO + YO$ et $XO + HO_2$. Ces cycles sont particulièrement efficaces en zone polaire au printemps où des destructions importantes d'ozone sont observées épisodiquement dans la couche limite atmosphérique [Platt, 2002]. Ce mécanisme détermine aussi le partage en espèces actives et réservoirs, et par conséquent les concentrations des espèces actives, dont dépend leur pouvoir oxydant. Ces oxydants halogénés peuvent contribuer à l'oxydation de composés présents en atmosphère marine, en particulier le DMSO étudié dans le cadre de ce travail.

II - Composés halogénés et stratosphère globale

A) Principales caractéristiques physico-chimiques de la stratosphère

1. structure et dynamique

La stratosphère s'étend de la tropopause (de 9 km d'altitude aux pôles à 16 km à l'équateur) jusqu'à la stratopause (entre 40 et 50 km), ces deux limites étant des zones de discontinuité thermique (figure I-1). On y observe une faible variabilité de la température dans la partie inférieure (jusqu'à vers 25-30 km), puis une augmentation pour atteindre 0°C à la limite avec la mésosphère.

Cette augmentation est due à l'absorption du rayonnement solaire de courtes longueurs d'onde, principalement par les molécules d'ozone présentes à cette altitude. La croissance continue des températures dans cette partie de l'atmosphère explique que les phénomènes de convection y sont quasi inexistant : les masses d'air sont stratifiées verticalement et la stratosphère présente une grande stabilité.

La stratosphère est par ailleurs caractérisée par la présence de vents horizontaux en strates. D'une part, les courants-jets, circulant longitudinalement à des vitesses de l'ordre de 350 km/h et pouvant atteindre 500 km/h, et d'autre part la circulation méridionale, conduisent à un brassage rapide, pour une altitude donnée, des espèces

chimiques présentes dans chaque hémisphère. Les échanges entre hémisphères et avec la troposphère sont plus limités car les temps caractéristiques de mélange sont relativement élevés (figure I-6).

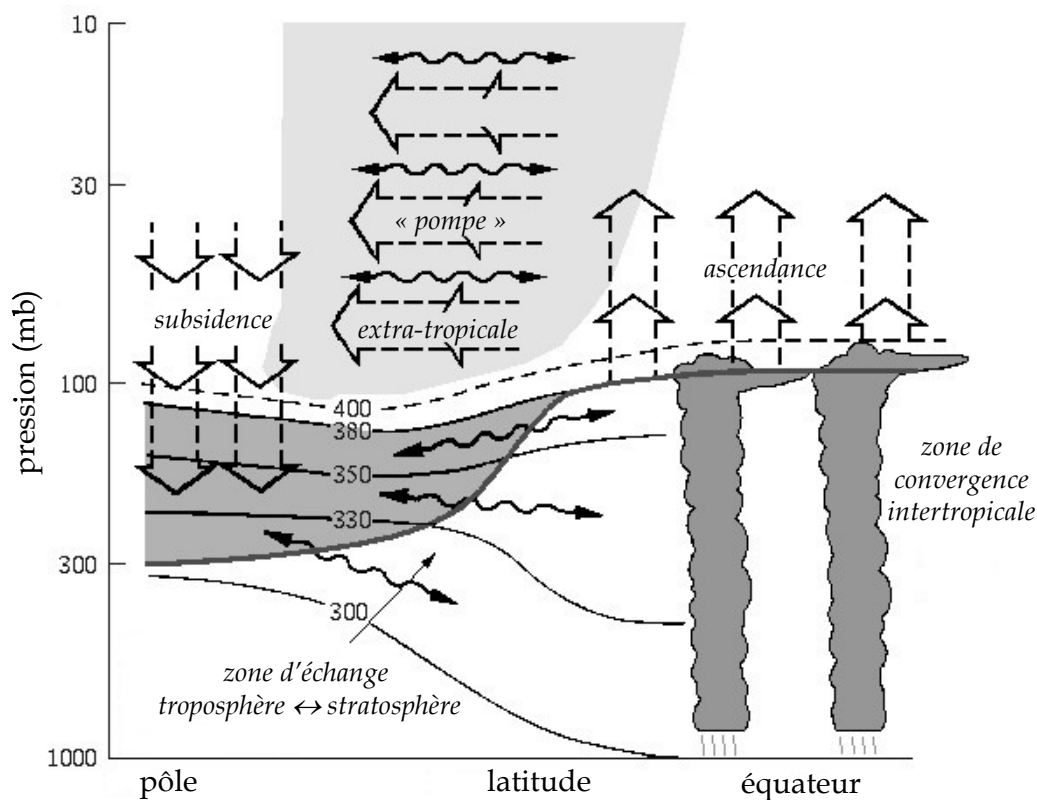


Figure I-6 : aspects des échanges troposphère-stratosphère et de la dynamique de la tropopause [Holton, 1995]

La principale caractéristique chimique de la stratosphère est la présence d'une couche d'ozone qui filtre le rayonnement solaire dont les longueurs d'onde sont inférieures à 300 nm. La figure I-7 montre qu'à l'altitude de la couche d'ozone existe une « fenêtre atmosphérique » située entre 200 et 225 nm, pour laquelle le rayonnement solaire est peu absorbé, ce qui va permettre la photolyse d'espèces non dissociées aux longueurs d'onde plus élevées, en particulier les chlorofluorocarbures (voir II-B).

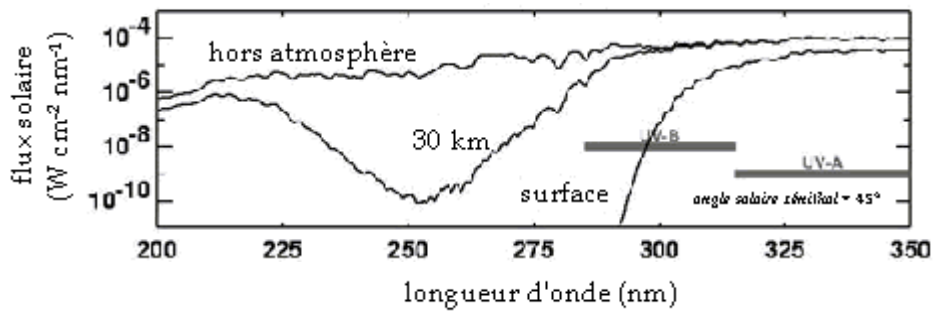


Figure I-7 : quantité d'énergie solaire reçue à différentes altitudes en fonction de la longueur d'onde [NASA, 2002]

2. composition chimique

L'ozone présent dans la stratosphère correspond à 90% de l'ozone total de l'atmosphère, dont les trois quarts sont situés entre 15 et 40 km d'altitude. Le maximum de concentrations est atteint vers 20 km aux latitudes moyennes, avec $5,5 \times 10^{12}$ molécule cm^{-3} (figure I-8).

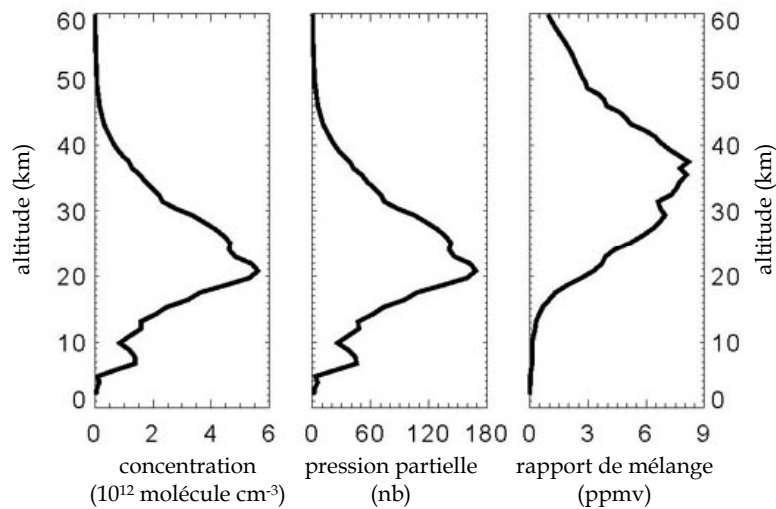


Figure I-8 : profils verticaux d'ozone aux latitudes moyennes (SAGE, 11/09/1994, 40°S 105°E) [NASA, 2002]

La présence d'ozone dans la stratosphère a été interprétée pour la première fois en 1930 par Chapman (figure I-9) qui a fait intervenir les espèces oxygénées pour expliquer la formation et la destruction de l'ozone. Ces processus chimiques, couplés à des facteurs dynamiques, permettent d'expliquer l'existence d'une couche d'ozone stratosphérique.

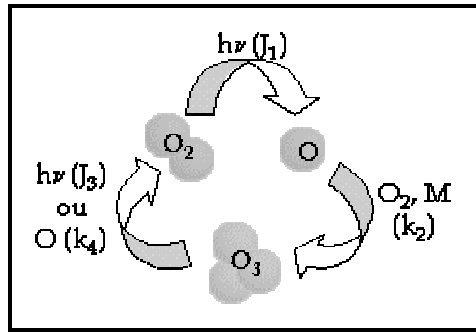
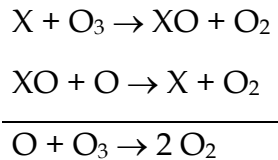


Figure I-9 : cycle naturel de formation et de destruction d'ozone dans la stratosphère (cycle de Chapman)

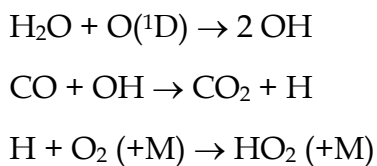
Toutefois les concentrations d'ozone calculées dans ces conditions sont nettement plus élevées que celles mesurées. Pour réconcilier modèles et mesures, une perte supplémentaire d'ozone par des cycles catalytiques a été suggérée :



où X et XO sont les catalyseurs. Les premiers cycles catalytiques proposés font intervenir les espèces hydro-oxygénées (X = H, OH) et oxy-azotées (X = NO).

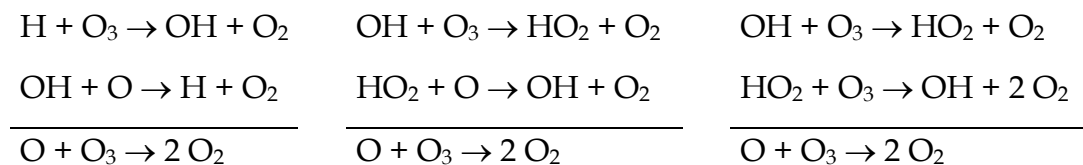
Cycle des HO_x

Les précurseurs de HO_x (OH, HO₂) sont H₂O et CH₄, partiellement transportés dans la stratosphère, et, pour H₂O, produit aussi dans la stratosphère par oxydation de CH₄. Les HO_x sont générés par les réactions :

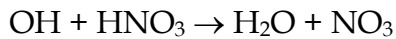
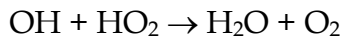


où O^(1D) est produit par photolyse de O₃ à λ < 310 nm, et CO par l'oxydation de CH₄.

Les cycles de destruction d'ozone par les HO_x sont :

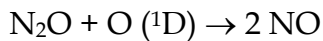


Il existe deux réactions principales d'interruption des cycles :



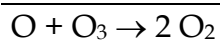
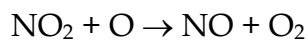
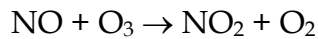
Cycle des NO_x

Les NO_x sont formés principalement à partir de N₂O transporté dans la stratosphère par la réaction :

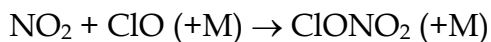
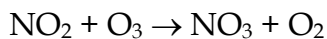
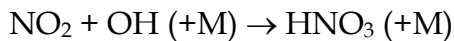


Ils peuvent aussi être produits en faible quantité lors d'orages stratosphériques, ainsi que par les avions volant dans la basse stratosphère.

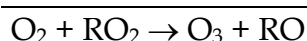
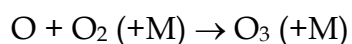
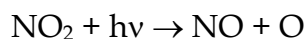
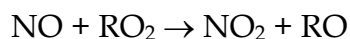
Le cycle de destruction d'ozone par les NO_x est :



Les NO_x sont éliminés par les réactions :



Ce cycle de destruction de la couche d'ozone est cependant peu significatif dans la basse stratosphère, où la concentration d'atomes O est insuffisante. En-dessous de 13 km, les NO_x peuvent participer au cycle de production d'ozone qui fait intervenir les radicaux peroxydes issus de l'oxydation de CO et de CH₄ :



D'autres cycles de consommation d'ozone, proposés ultérieurement, font intervenir les radicaux chlorés et bromés (voir II-C).

B) Sources des composés halogénés (chlorés, bromés) dans la stratosphère

Parmi les constituants traces de la stratosphère, les composés halogénés (bromés et chlorés) proviennent de quelques sources naturelles et majoritairement d'émissions anthropiques, comme mentionnées précédemment.

La figure I-10 présente les contributions des différents composés chlorés au chlore total présent dans la stratosphère. Les CFC et les solvants chlorés (CCl_4 , CH_3CCl_3) sont les principales sources d'atomes de chlore dans la stratosphère. Ils sont en effet photolysés aux longueurs d'onde inférieures à 240 nm, et notamment dans la « fenêtre atmosphérique » (200-225 nm).

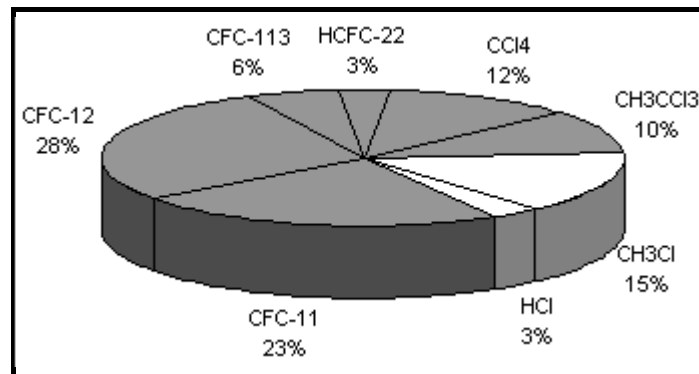


Figure I-10 : sources primaires de chlore dans la stratosphère au début des années 1990
gris : sources anthropiques ; blanc : sources partiellement naturelles [WMO, 1998]

Le tableau I-1 présente les durées de vie estimées pour quelques composés chlorés qui sont transportés partiellement ou totalement dans la stratosphère.

TABLEAU I-1 : DUREES DE VIE ATMOSPHERIQUES ESTIMEES DE QUELQUES COMPOSES CHLORES [WMO, 1998]

Composé	Durée de vie (année)
CFC-11 (CFCl_3)	45
CFC-12 (CF_2Cl_2)	100
CFC-113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$)	85
HCFC-22 (CHF_2Cl)	11,8
CCl_4	35
CH_3CCl_3	4,8

Ces composés à longue durée de vie gagnent la stratosphère où ils sont photodissociés à plus ou moins long terme, d'où la présence observée de radicaux chlorés jusque dans la haute stratosphère.

HCl est émis directement dans la stratosphère par les éruptions volcaniques très violentes dont les rejets gazeux sont projetés directement dans la stratosphère, et les réacteurs de fusées utilisant du perchlorate d'ammonium comme combustible. Cependant, ces sources, de par leur nature même, restent très minoritaires, et HCl est principalement formé lors de réactions *in situ* des organo-chlorés.

☒ Dans la stratosphère, les composés bromés proviennent de manière naturelle du bromure de méthyle, CH₃Br, émis par les océans. Ce composé a une durée de vie relativement courte mais les quantités émises permettent un transport partiel depuis la troposphère. CH₃Br présent dans la stratosphère est également dû aux émissions anthropiques (agent de fumigation des sols, pesticide, extincteur, ...). La deuxième source de brome (pour environ 1/3) est constituée des halons qui, tout comme les CFC, sont inactifs chimiquement dans la troposphère et photodissociés dans la stratosphère où ils libèrent des atomes de brome. Le tableau I-2 reporte les durées de vie estimées de quelques composés bromés.

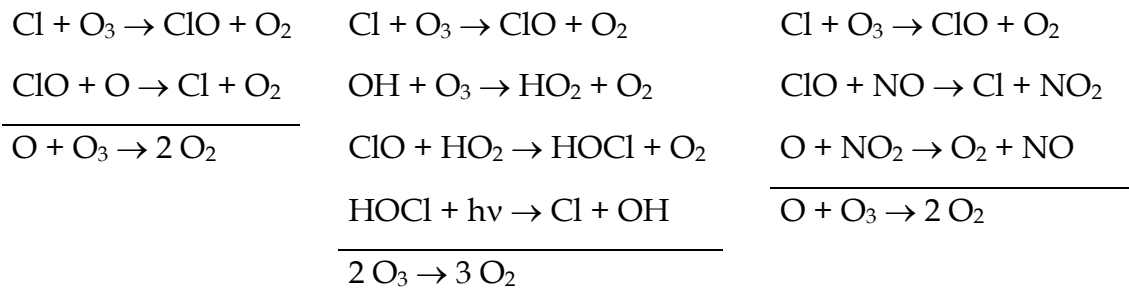
TABLEAU I-2 : DUREES DE VIE ATMOSPHERIQUES ESTIMEES DE QUELQUES COMPOSES BROMES [WMO, 1998]

Composé	Durée de vie (année)
Halon 1211 (CF ₂ ClBr)	11
Halon 1301 (CF ₃ Br)	65
CH ₃ Br	0,7

C) Chimie des composés halogénés (chlorés, bromés) dans la stratosphère

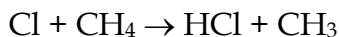
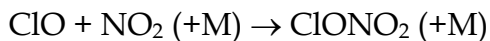
Les concentrations de HO_x et de NO_x en augmentation dans la stratosphère suite aux émissions croissantes de CH₄ et d'oxydes d'azote, ne suffisent pas à expliquer la destruction d'ozone observée aux altitudes stratosphériques. Les espèces chlorées et bromées participent également à des cycles catalytiques de consommation d'ozone.

Les ClO_x interviennent dans les cycles suivants :

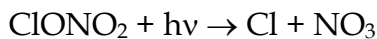
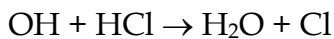


Les cycles faisant intervenir les atomes O sont plus importants à haute altitude, où les concentrations d'atomes O sont les plus élevées et où celles de HO₂ et de NO, responsables de la conversion ClO → Cl, sont relativement plus faibles.

Les réactions de terminaison de ces cycles produisent ClONO₂ et HCl qui sont les deux réservoirs principaux des espèces chlorées dans la stratosphère.

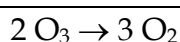
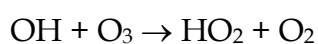
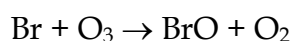
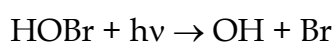
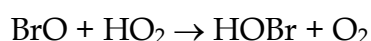
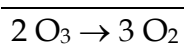
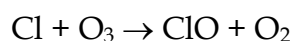
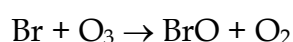
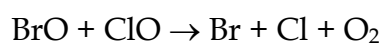


Enfin, les espèces actives sont régénérées par les réactions :



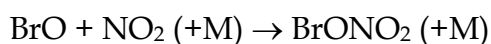
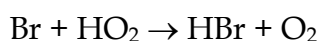
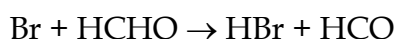
Toutefois, d'autres sources minoritaires du réservoir HCl ne sont pas à négliger dans la stratosphère, particulièrement aux altitudes les plus élevées où les concentrations de CH₄ décroissent, et où des composés chlorés à plus longue durée de vie ont été transportés. La formation de HCl par la réaction Cl + HO₂ peut être significative à partir de 40 km d'altitude, comparée à celle par la réaction avec le méthane. La production de HCl par la réaction entre ClO et OH a également été suggérée comme source supplémentaire susceptible d'expliquer les écarts entre observations et modélisations des concentrations de HCl. Dans ce travail seront ainsi présentées les études cinétiques et mécanistiques des réactions Cl + HO₂ et ClO + OH.

 Les radicaux bromés (Br, BrO) participent également à la destruction de l'ozone par deux cycles :

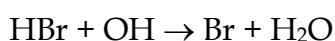


Ce second cycle, dont la réaction limitante entre BrO et HO₂ est étudiée dans ce travail, prédomine dans la basse stratosphère où les concentrations de HO₂ sont supérieures à celles de ClO.

Les réactions d'interruption de ces cycles forment les réservoirs HBr et BrONO₂ :



Le formaldéhyde, HCHO, est issu de l'oxydation du méthane, dont la réaction avec les atomes Br est trop lente pour constituer une source de HBr significative dans la stratosphère. La vitesse de formation de HBr par les réactions de Br avec HCHO et HO₂ étant beaucoup plus faible que celle de HCl par la réaction de Cl avec CH₄, les cycles de destruction d'ozone par les radicaux bromés sont plus efficaces que ceux faisant intervenir les radicaux chlorés, d'autant plus que la réaction :



est plus rapide que son analogue chlorée pour régénérer les atomes Br.

De la même manière que pour les radicaux chlorés, la formation potentielle du réservoir HBr par d'autres réactions, telles que celles entre BrO et OH ou HO₂, dont les chemins minoritaires peuvent conduire à la formation de HBr, est d'intérêt pour une meilleure prise en compte de l'efficacité des cycles de destruction d'ozone et de la répartition des espèces halogénées entre formes actives et réservoirs aux différentes altitudes de la stratosphère. Ces deux réactions, ainsi que celles entre Br et HO₂, ont fait l'objet d'études cinétiques et mécanistiques dans le cadre de ce travail.

Les études ont été réalisées au moyen d'un réacteur à écoulement et à décharge couplé à un spectromètre de masse à ionisation par impact électronique. Dans une première partie, nous exposerons brièvement les caractéristiques du réacteur utilisé et les conditions d'écoulement. Le spectromètre de masse et l'analyse des signaux détectés, conduisant à la mesure des concentrations des espèces, seront ensuite décrits. Enfin, une troisième partie explicitera la détermination des principaux paramètres cinétiques.

I - Réacteur à écoulement et à décharge

A) Appareillage

1. description

On dispose d'un réacteur d'une longueur de 45 cm et d'un diamètre interne de 2,4 cm. Ce tube cylindrique fixe en Pyrex, maintenu à la température choisie par une circulation d'eau ou d'éthanol dans la double paroi, contient plusieurs tubes de longueurs variables, mobiles les uns par rapport aux autres. Ceci permet de faire varier le temps de contact entre les différents réactifs, introduits par des entrées latérales sur chaque tube. Deux de ces entrées sont équipées d'une décharge micro-onde à 2450 MHz pour former les radicaux. Une entrée, située à 5 cm en amont du cône de prélèvement, permet de mesurer la pression au milieu de la zone réactionnelle et d'ajouter des composés en excès destinés à titrer une espèce présente dans le réacteur (figure II-1).

Les tubes sont revêtus de cire halogénée (polymère de chlorotrifluoroéthylène - Halocarbon Products Corp.) sur les parties susceptibles d'être en contact avec les composés, dans le but de réduire les pertes aux parois des atomes et des radicaux. Ce

traitement n'est pas appliqué aux cavités micro-ondes qui dégraderaient la cire lors de leur fonctionnement en permettant la formation d'atomes de fluor et de radicaux CF_x dans le système. En revanche, elles peuvent être traitées avec de l'acide orthophosphorique pour augmenter le rendement de dissociation des atomes d'halogènes ; pour les décharges de fluor, un tube en alumine Al_2O_3 permet d'accroître la dissociation et de réduire les réactions des atomes F avec le verre au niveau de la cavité micro-onde.

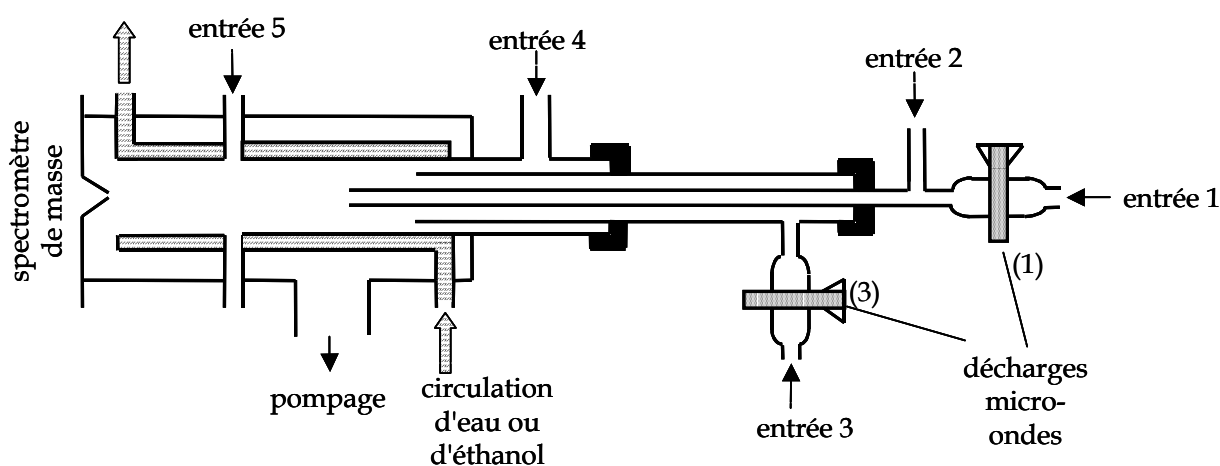


Figure II-1 : réacteur à écoulement et à décharge

Le flux gazeux s'écoule de manière stationnaire vers le cône de prélèvement du spectromètre de masse. Le gaz vecteur utilisé, l'hélium, est purifié par passage dans des pièges à azote liquide avant d'être mélangé aux réactifs et introduit dans le réacteur par les différentes entrées des injecteurs. Les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques. L'ensemble est maintenu à pression constante (voisine de 1 torr et vérifiée par un capteur Baratron MKS) à l'aide d'une pompe à palettes d'un débit de $60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. La pression totale dans le réacteur est mesurée à l'aide d'un capteur 0-10 torr. La température est contrôlée par l'utilisation d'un thermocryostat. L'introduction d'une sonde de température à l'extrémité de l'injecteur central a montré que l'écart entre la température programmée et celle mesurée dans le réacteur n'excédait pas 1 K.

Les différents gaz stables sont conservés dans des ballons de stockage rattachés à un système sous vide dont le pompage est assuré par une pompe à palettes d'un débit de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Les gaz sont introduits sous vide dans les ballons puis dilués par de l'hélium.

2. sources de radicaux

▪ PAR SIMPLE DISSOCIATION

Les radicaux monoatomiques sont généralement produits par dissociation de molécules gazeuses dans la décharge micro-onde. C'est le cas notamment pour O, H (dissociation de O_2 , H_2), et les halogènes X ($X = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}$) par le gaz X_2 correspondant.

▪ PAR DISSOCIATION SUIVIE D'UNE REACTION

Les radicaux polyatomiques sont générés par réaction d'un atome initial avec une molécule. L'utilisation de sources de radicaux différentes permet d'ailleurs de vérifier qu'il n'y a pas d'erreurs systématiques induites par leur méthode de production. En effet, le système réactionnel peut être modifié par la chimie secondaire initiée par les précurseurs des radicaux.

Sources de radicaux Br

Différentes sources ont été utilisées pour générer les atomes Br : soit la dissociation du brome moléculaire dans la décharge micro-onde, soit la réaction d'un excès de celui-ci avec des atomes d'hydrogène, ou de chlore.



$$k_1 = 6,7 \times 10^{-10} \exp(-670/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Wada, 1991]}$$



$$k_2 = 2,3 \times 10^{-10} \exp(-135/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Bedjanian, 1998]}$$

Une autre source de Br a également été utilisée, pour laquelle un excès d'atomes F produits par dissociation de F_2 consomme totalement HBr :



$$k_3 = 2,5 \times 10^{-10} \exp(-506/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Edrei, 1989]}$$

Sources de radicaux BrO

Les radicaux BrO ont été produits selon plusieurs méthodes et configurations du réacteur à écoulement. Les deux processus mis en jeu sont les réactions (4) et (5) :



$$k_4 = 1,8 \times 10^{-11} \exp(40/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Nicovich, 1990]}$$



$$k_5 = 1,7 \times 10^{-11} \exp(-800/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Pour la réaction (4), les atomes de O produits par dissociation de O₂ dans la cavité micro-onde réagissent avec Br₂ en excès. La réaction (5) a servi à générer de fortes quantités de BrO et à minimiser la réaction (6) de recombinaison de ces mêmes radicaux puisqu'en excès d'ozone, Br formé est rapidement reconverti en BrO :



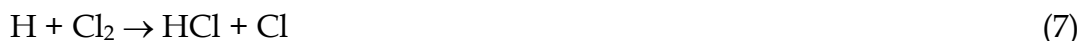
$$k_6 = 1,5 \times 10^{-12} \exp(230/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

$$k_{6a}/k_6 = 1,6 \times \exp(-190/T) \text{ [DeMore, 1997]}$$

Les radicaux BrO ont donc été formés soit par réaction de Br (dissociation de Br₂ dans la décharge, en présence ou non de O₂) avec O₃, soit par réaction de O (dissociation de O₂ dans la décharge) avec Br₂ et O₃.

Sources de radicaux Cl

Les radicaux chlorés ont pu être produits à partir de Cl₂ par dissociation d'un mélange Cl₂/He dans la décharge micro-onde, mais compte tenu de la faible efficacité de cette dissociation (10 à 30%), il a été généralement préféré les réactions (7) et (8) en excès de Cl₂ :



$$k_7 = 1,4 \times 10^{-10} \exp(-590/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Baulch, 1981]}$$



$$k_8 = 4,8 \times 10^{-11} \exp(70/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [données non publiées]}$$

où les atomes de H et F sont générés par dissociation de H₂ et F₂, respectivement.

Source de radicaux ClO

La réaction rapide entre les atomes de chlore et l'ozone a été utilisée pour former les radicaux ClO :



$$k_9 = 2,9 \times 10^{-11} \exp(-260/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Sources de radicaux hydroxyles

Deux méthodes ont été employées pour former les radicaux OH et OD. La première a mis en œuvre les réactions (10) et (11) entre les atomes H ou D et NO₂ en excès.



$$k_{10} = 4,0 \times 10^{-11} \exp(-340/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$



$$k_{11} = 1,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (T = 230-365 K) [Bedjanian, 1999a]}$$

Les atomes H/D ont été générés soit par dissociation de H₂/D₂ soit par les réactions (12) ou (13) :



$$k_{12} = 1,4 \times 10^{-10} \exp(-500/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$



$$k_{13} = 1,06 \times 10^{-10} \exp(-635/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Persky, 1997]}$$

Les réactions (14) et (15) entre F (provenant de la dissociation de F₂) et un excès de H₂O ou D₂O ont été utilisées dans la seconde méthode pour produire les radicaux hydroxyles :



$$k_{14} = 1,4 \times 10^{-11} \exp[(0 \pm 200)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$



$$k_{15} = 8,4 \times 10^{-12} \exp(-260/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Stevens, 1989]}$$

Sources de radicaux hydroperoxydes

Les radicaux hydroperoxydes HO₂, et leur variante deutérée DO₂, ont été générés par réaction des atomes de fluor (produits par dissociation de F₂) avec un excès de H₂O₂ et D₂O₂ (en solution dans H₂O et D₂O, respectivement) :

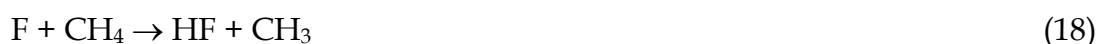


$$k_{16} = 5,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K [Walther, 1983]}$$



Source de radicaux méthyles

Les radicaux CH₃ ont été formés par réaction d'atomes de fluor, provenant de F₂ dissocié dans la décharge, avec du méthane :



$$k_{18} = 3,0 \times 10^{-10} \exp(-400/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Atkinson, 1997]}$$

3. pureté des réactifs

Le tableau II-1 résume la provenance des composés utilisés lors de l'étude ainsi que leur pureté. Certains d'entre eux ont fait l'objet de procédures expérimentales supplémentaires pour accroître leur pureté, celles-ci sont explicitées ci-après.

TABLEAU II-1 : PURETE ET PROVENANCE DES REACTIFS UTILISES

Composé	Pureté	Fournisseur
a) He	>99,9995 %	Alphagaz
H ₂	>99,998 %	Alphagaz
D ₂	>99,7 %	Alphagaz
F ₂	5 % dans He	Alphagaz
Br ₂	>99,99 %	Aldrich
Cl ₂	> 99 %	Ucar
NO ₂	>99 %	Alphagaz
b) NO	>99 %	Alphagaz
HBr	>99,8 %	Praxair
DBr (en solution dans D ₂ O ; 47 % en masse)	>99 % en atome D	Aldrich
HCl	5 % dans He	Praxair

CH ₃ Br	> 99,5%	Ucar
c) H ₂ O ₂ (en solution dans H ₂ O)	50 %	Prolabo
c) D ₂ O ₂ (en solution dans D ₂ O)	30 %	Icon
H ₂ ¹⁸ O	96,5 % ¹⁸ O	Euriso-top
D ₂ O	99,9 % D	Euriso-top
O ₂	99,995 %	Alphagaz
CH ₃ SOCH ₃	> 99,9%	Aldrich
SO ₂	> 99,9%	Alphagaz

a) L'hélium (gaz vecteur) est purifié par passage par des pièges d'azote liquide.

b) NO a été purifié pour éliminer les traces de NO₂.

c) H₂O₂ et D₂O₂ ont été purifiés par passage d'un flux d'hélium dans le bulleur les contenant. Pour H₂O₂, la pureté atteinte a été estimée à 90% environ.

L'ozone a été généré par un ozoneur Trailgaz et stocké dans un piège contenant du silicagel à 195 K environ. Le piège était préalablement pompé afin de réduire la concentration de O₂ (au moins inférieure à 20% de la concentration d'ozone introduite dans le réacteur).

B) Conditions d'écoulement

1. caractérisation de l'écoulement

Un écoulement peut être caractérisé par deux nombres adimensionnels : le nombre de Knudsen, qui définit si l'écoulement est de type visqueux ou moléculaire, et celui de Reynolds (dans le cas d'un écoulement visqueux, il permet de préciser si le régime est turbulent ou laminaire).

▪ NOMBRE DE KNUDSEN

Il est défini comme :

$$K_n = \frac{L_m}{R}$$

avec L_m : libre parcours moyen d'une molécule (cm)

R : rayon du réacteur (cm)

$$R = 1,25 \text{ cm}$$

$K_n < 10^{-2}$	écoulement visqueux
$K_n > 10^2$	écoulement moléculaire
$10^{-2} < K_n < 10^2$	écoulement de transition

L_m peut être calculé à partir de la formule approchée suivante : $L_m = \frac{5}{P}$, où P est en millitorr. Dans nos conditions expérimentales, la pression est de l'ordre de 1 torr, ce qui conduit à $K_n \approx 4 \times 10^{-3}$. L'écoulement est donc de type visqueux et le gaz peut être assimilé à un milieu continu où prédominent les interactions intermoléculaires.

▪ **NOMBRE DE REYNOLDS**

Pour distinguer entre un régime turbulent et un régime laminaire, on utilise le nombre de Reynolds :

$$R_e = \frac{2\rho V_e R}{\mu}$$

avec ρ : masse volumique du gaz vecteur (g cm^{-3})

$$\rho_{\text{He}} = 2,35 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3} \text{ à } 298 \text{ K et } 1 \text{ torr}$$

V_e : vitesse moyenne d'écoulement (cm s^{-1}), définie comme le rapport du débit volumique total des gaz sur la section interne du réacteur

R : rayon du réacteur (cm)

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

$$\mu_{\text{He}} = 1,94 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$R_e < 2000$	écoulement laminaire
$R_e > 2000$	écoulement turbulent

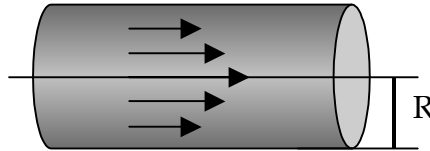
Dans les conditions les plus défavorables ($V_e = 3000 \text{ cm s}^{-1}$), ceci entraîne une valeur de $R_e < 10$. Par conséquent, l'écoulement dans le réacteur peut être considéré comme laminaire.

2. vitesse et gradient de pression

▪ EXPRESSION DE LA VITESSE

Pour un écoulement visqueux, la distribution radiale de la vitesse est parabolique :

$$V(r) = 2V_e \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$$



où r désigne la distance qui sépare le point considéré de l'axe du tube, et V_e la vitesse moyenne de l'écoulement.

De plus, en régime laminaire, la vitesse, nulle au paroi et maximale au centre du tube, est telle que $V_e = 0,5 V_{\max}$. Ce profil de vitesse engendre un gradient radial de concentration dont nous reparlerons au paragraphe 3 ci-après.

▪ GRADIENT DE PRESSION AXIAL

La loi de Poiseuille décrit la chute de pression ΔP intervenant selon l'axe du réacteur dans le cadre d'un écoulement visqueux.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 l \mu}$$

avec R et l : rayon et longueur du réacteur (cm)

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

$$\text{ou encore : } \frac{\Delta P}{l} = \frac{8V_e \mu}{R^2}$$

Pour le système considéré, on obtient une chute de pression ($\Delta P/l$ en Pa cm^{-1}) égale à $1,552 \times 10^{-4} V_e/R^2$. Dans nos conditions expérimentales (V_e ne dépassant pas 3000 cm s^{-1}), cela correspond à une chute de pression axiale de $0,323 \text{ Pa cm}^{-1}$ au plus, soit $2,5$ millitorr cm^{-1} dans le réacteur. De plus, on minimise cette erreur en mesurant la

pression au milieu de la zone réactionnelle. Ce gradient de pression n'a donc pas été pris en compte dans ce travail.

3. gradients de concentration

▪ GRADIENT DE CONCENTRATION RADIAL

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe ci-dessus, le profil de vitesse dans le cas d'un écoulement laminaire visqueux est de type parabolique, résultant en un gradient radial de concentration du réactif minoritaire. Sur une distance donnée, la consommation du réactif est en effet plus importante près de la paroi car l'écoulement gazeux se ralentit. Dans le cas d'espèces dont la diffusion radiale est rapide, le gradient s'annule par apport de réactif du centre vers la paroi. Cette hypothèse est vérifiée si l'inégalité suivante l'est également :

$$\frac{k'R^2}{D} \leq 2$$

où k' : constante de vitesse de pseudo premier ordre (s^{-1})

D : coefficient de diffusion de l'espèce minoritaire dans l'hélium ($cm^2 s^{-1}$)

Dans les conditions les plus défavorables, l'inégalité était satisfaite et l'écoulement peut être assimilé à un écoulement de type piston, c'est-à-dire avec une vitesse uniforme V_e selon le rayon du réacteur.

▪ GRADIENT DE CONCENTRATION AXIAL

La diffusion axiale se produit dans le sens de l'écoulement. Elle implique que le temps de séjour des molécules dans la zone réactionnelle est légèrement surestimé, entraînant une sous-estimation de la constante de vitesse apparente k' mesurée.

▪ CORRECTION DE LA DIFFUSION

On applique donc un facteur de correction selon la relation suivante [Kaufman, 1984] :

$$k'_{\text{corrigé}} = k'_{\text{mesuré}} \left[1 + k'_{\text{mesuré}} \left(\frac{D}{V_e^2} + \frac{R^2}{48D} \right) \right]$$

Dans cette équation sont prises en compte les diffusions axiale et radiale qui peuvent induire des gradients de concentrations (significatifs pour les espèces minoritaires)

dans le réacteur. Cette correction, plus importante pour les k' élevés, n'excède pas 15% dans nos conditions.

Les coefficients de diffusion des différentes espèces dans l'hélium sont présentées dans le tableau II-2. Les expressions de D à 1 torr en fonction de la température ont été déterminées à partir des coefficients de diffusion des composés de référence à 760 torr :

$$D_{X-He} (\text{à } 1 \text{ torr}) = 760 \times D_{\text{ref-He}} (\text{à } 760 \text{ torr}) \sqrt{\frac{\mu_{\text{ref}}}{\mu_X}}$$

où μ_i représente la masse réduite de l'espèce i et de l'hélium

TABLEAU II-2 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES DIFFERENTES ESPECES DANS L'HELIUM A 1 TORR

Espèce étudiée	D (cm ² s ⁻¹)	Espèce de référence
HO ₂ , DO ₂	$3,3 \times 10^{-2} T^{1,71}$	O ₂
O	$2,82 \times 10^{-2} T^{1,8}$	-
OH, OD	$2,79 \times 10^{-2} T^{1,8}$	O
F	$2,77 \times 10^{-2} T^{1,8}$	O
BrO	$8,042 \times T^{1,609}$	Kr
CH ₃ SOCH ₃	$\frac{\left(\ln \frac{T}{1,42 \times 10^8}\right)^2 \exp\left(\frac{-32,65}{T}\right) \exp\left(\frac{2036}{T^2}\right)}{8,078 \times T^{1,609}}$	Kr
	$\frac{\left(\ln \frac{T}{1,42 \times 10^8}\right)^2 \exp\left(\frac{-32,65}{T}\right) \exp\left(\frac{2036}{T^2}\right)}{8,078 \times T^{1,609}}$	
Cl	$\frac{11,63 \times T^{1,552}}{\left(\ln \frac{T}{4,1 \times 10^7}\right)^2 \exp\left(\frac{1,71}{T}\right)}$	Ar
	$\frac{11,59 \times T^{1,552}}{\left(\ln \frac{T}{4,1 \times 10^7}\right)^2 \exp\left(\frac{1,71}{T}\right)}$	
F ₂	$\frac{11,59 \times T^{1,552}}{\left(\ln \frac{T}{4,1 \times 10^7}\right)^2 \exp\left(\frac{1,71}{T}\right)}$	Ar

Les expressions des coefficients de diffusion des espèces de référence proviennent de [Marrero, 1972] sauf pour O [Zelenov, 1990].

C) Calcul de la vitesse d'écoulement V_e

On rappelle que V_e (en cm s^{-1}) s'exprime comme le rapport du débit volumique total (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) sur la section interne du réacteur (en cm^2) :

$$V_e = \frac{Q_t}{\pi R^2}$$

Le débit volumique total Q_t s'exprime comme la somme des différents débits dans le réacteur :

$$Q_t = Q_{\text{He}} + \Sigma Q_X$$

avec Q_t : débit volumique total ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

Q_{He} : débit volumique d'hélium (gaz vecteur) mesuré par plusieurs débitmètres massiques ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

ΣQ_X : somme des débits volumiques des mélanges {réactif X + hélium (gaz diluant)}, mesurés à partir des chutes de pression dans les ballons ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

Le mélange {réactif X + hélium} est considéré comme un gaz parfait. Alors $PV = nRT$, et par dérivation, on peut écrire :

$$\begin{array}{ll} \text{dans le réacteur} & \text{dans le ballon} \\ Q_X = \frac{dV}{dt} = \frac{T_r}{P_r} \times R \frac{dn}{dt} & \frac{dP}{dt} = \frac{T}{V} \times R \frac{dn}{dt} \end{array}$$

d'où l'expression :
$$Q_X = \frac{T_r}{P_r} \times \frac{V}{T} \frac{dP}{dt}$$

avec Q_X : débit volumique du mélange {réactif X + hélium} ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

T : température du ballon dans lequel est stocké le réactif X (K)

T_r : température dans le réacteur (K)

P_r : pression dans le réacteur (torr)

dP/dt : chute de pression dans le ballon (torr s^{-1})

V : volume du ballon dans lequel est stocké le réactif X (cm^3)

Le débit d'hélium, qui assure une pression totale dans le réacteur d'environ 1 torr, est mesuré par plusieurs débitmètres massiques. Le signal Y, exprimé en volts, est tel que 1 V correspond à un débit de 0,1 L min⁻¹, à 760 torr et 273 K.

On peut donc exprimer le débit volumique de l'hélium (en cm³ s⁻¹) comme :

$$Q_{\text{He}} = 0,1Y \times \frac{760}{P_r} \times \frac{T_r}{273} \times \frac{1000}{60}$$

II - Spectromètre de masse

Le spectromètre utilisé au laboratoire (Balzers type QMA 400 alimenté par un ensemble QMG 420) ayant déjà fait l'objet d'une description détaillée [Laverdet, 1991], nous n'en rappellerons ici que les principaux éléments.

A) Appareillage

1. dispositif de prélèvement

Comme schématisé sur la figure II-2, un cône de prélèvement percé en son centre d'un orifice (d'un diamètre d'environ 250 μm) entraîne une partie de l'écoulement du réacteur vers une première chambre de pompage où règne, au moyen d'une pompe à diffusion d'huile de débit 2000 L s⁻¹, une pression moyenne d'environ 10⁻⁵ torr. L'évacuation des molécules se fait par une pompe à palettes de 30 m³ h⁻¹.

Le faisceau moléculaire ainsi prélevé est modulé par un disque ajouré à deux dents, dont la rotation est assurée par un moteur sous vide. La modulation du faisceau permet, par soustraction, de s'affranchir du signal provenant du gaz résiduel présent dans la chambre du quadripôle. Le faisceau traverse ensuite un second cône (d'un diamètre d'environ 2 mm, et situé à 4 cm du premier cône), appelé « écorceur », et qui permet de délimiter le faisceau moléculaire, afin qu'il traverse, dans la deuxième

chambre, la source d'ions sans collision avec les parois. L'analyseur de masses est aussi contenu dans cette seconde chambre.

A ce niveau, le pompage est assuré par une pompe turbo-moléculaire Balzers d'un débit de 560 L s^{-1} , reliée à une pompe primaire à palettes d'un débit de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Un piégeage par azote liquide est effectué dans l'axe de l'écoulement et au niveau de la source d'ions, afin de diminuer respectivement (i) la pression résiduelle du dispositif de pompage, et (ii) la pression due aux molécules introduites dans la seconde chambre par diffusion, ou liée au dégazage de la source.

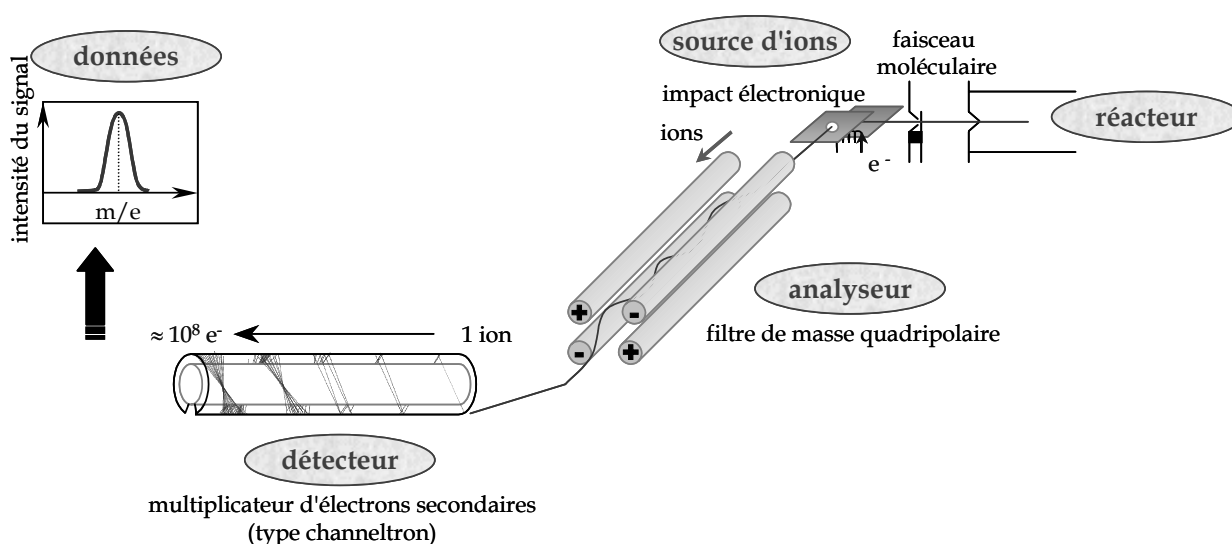


Figure II-2 : principe du spectromètre de masse utilisé

2. analyse et détection

Les ions sont formés par impact électronique : un filament incandescent de rhénium émet des électrons qui traversent la chambre d'ionisation et sont captés par une cathode. L'énergie des électrons était généralement fixée à 20-25 eV, représentant le meilleur compromis entre une sensibilité de détection suffisante et une fragmentation réduite des espèces.

Les ions sont ensuite déviés vers le filtre de masse quadripolaire constitué de quatre barreaux en molybdène, d'une longueur de 200 mm et d'un diamètre de 8 mm, et placé perpendiculairement à l'axe de l'écoulement. Ceci permet d'éviter que le flux des espèces neutres traverse le filtre et réduise la sensibilité de la détection.

La même géométrie a été adoptée pour limiter le bruit de fond entre le filtre et le détecteur, ici un channeltron. Ce type de multiplicateur d'électrons secondaires continu n'est pas sensible à la remise à l'air et possède un gain plus élevé qu'un système à dynodes discrètes (typiquement, 1 ion incident entraîne l'émission d'environ 10^8 électrons). Le traitement du signal se fait par détection synchrone : le signal résiduel est soustrait et on obtient seulement le signal correspondant au faisceau moléculaire. L'intensité de ce signal, pour une masse donnée, est proportionnelle à la concentration de l'espèce dans le réacteur.

B) Détection et étalonnage des espèces

1. principe

Le principe général de la spectrométrie de masse est de détecter les espèces à la masse apparente de leurs ions parents. La détection peut aussi se faire à partir de l'ion d'un fragment lorsque la sensibilité est plus élevée.

Il faut, dans tous les cas, s'attacher à systématiquement déterminer toutes les contributions possibles à la masse apparente que l'on détecte : il peut s'agir d'impuretés présentes dans les réactifs introduits (H_2O , O_2 , ...), de produits de la réaction, etc.

Le spectromètre de masse doit aussi être étalonné pour les espèces dont les concentrations absolues doivent être connues. Ainsi, excepté quelques expériences réalisées de manière relative, l'étalonnage des différents composés a été nécessaire, impliquant parfois la mise au point de méthodes spécifiques.

2. mesure des concentrations des espèces stables

Les composés stables sont stockés dans des ballons à température ambiante et dilués par une quantité connue d'hélium. Leur concentration est calculée comme le rapport du débit moléculaire du composé sur le débit volumique total des gaz dans le réacteur.

Pour un composé X donné :

$$[X] = \alpha \frac{dn/dt}{Q_t}$$

avec $[X]$: concentration du composé X (molécule cm^{-3})

α : facteur de dilution du composé X dans le ballon

dn/dt : débit moléculaire du mélange {composé X + hélium} (molécule s^{-1})

Q_t : débit volumique total des gaz ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

Le réactif X étant considéré comme un gaz parfait, le débit moléculaire du mélange {composé X + hélium} s'écrit :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{N_A V}{RT} \times \frac{dP}{dt}$$

avec N_A : nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{23}$ molécule mol^{-1})

V : volume du ballon dans lequel est stocké le réactif X (L)

T : température du ballon dans lequel est stocké le réactif X (K)

dP/dt : chute de pression dans le ballon (atm s^{-1})

$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1}$

En tenant compte des unités de mesure, on obtient :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{N_A V}{RT} \times \frac{1}{760 \times 60} \times \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\text{mes}}$$

où $(dP/dt)_{\text{mes}}$: chute de pression mesurée (torr min^{-1})

Les espèces stables sont détectées à leurs pics parents. Leur étalonnage s'effectue à partir de la mesure de la chute de pression dans les ballons en un temps déterminé. Cette méthode a été appliquée à NO₂ (m/e=46), Br₂ (m/e=160), Cl₂ (m/e=70), O₂ (m/e=32), F₂ (m/e=38), HBr (m/e=80/82), HCl (m/e=36), CH₃Br (m/e=94/96), SO₂ (m/e=64).

3. mesure des concentrations des autres espèces

Les espèces labiles ou stockées en phase condensée sont étalonnées par conversion chimique. Certaines espèces stables ont également fait l'objet de cette méthode afin de s'assurer que leur étalonnage par mesure directe était fiable.

▪ ESPECES HYDRO-OXYGENEES

HO₂ et DO₂

Les radicaux HO₂ et DO₂ ont été généralement détectés à leurs pics parents (m/e=33 et m/e=34, respectivement). Ces signaux ont été corrigés des contributions respectives de H₂O₂ et D₂O₂, à partir desquels les radicaux peroxydes sont formés. Leur fragmentation dans la source correspond à environ 10% des signaux initiaux de HO₂ et DO₂. La mesure des signaux à m/e=33 et 34 en l'absence de H₂O₂/HO₂ et D₂O₂/DO₂, correspondant respectivement aux ions ¹⁶O¹⁷O⁺, ¹⁷O¹⁷O⁺ et ¹⁶O¹⁸O⁺ permet de corriger les signaux de HO₂ et DO₂ des contributions dues aux isotopes de l'oxygène, observées en présence de fortes concentrations de O₂ et O₃.

Pour s'assurer que la procédure de correction des signaux était correcte, d'autres méthodes de détection ont été utilisées. HO₂/DO₂ a également été détecté sous forme de NO₂⁺ à m/e=46 (conversion chimique par ajout d'un excès de NO par l'entrée 5 du réacteur) :



$$k_{19} = 3,5 \times 10^{-12} \exp(250/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$



$$k_{20} = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K [Glaschick-Schimpf, 1980]}$$

Les radicaux OH/OD formés sont aussitôt convertis en HOBr/DOBr par la réaction (21) ou (22) :



$$k_{21} = 1,8 \times 10^{-11} \exp(235/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Bedjanian, 1999b]}$$



$$k_{22} = 1,9 \times 10^{-11} \exp(220/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Bedjanian, 1999b]}$$

conduisant à l'égalité suivante : $[\text{HO}_2]$ (ou $[\text{DO}_2]$) = $[\text{NO}_2]$ = $[\text{HOBr}]$ (ou $[\text{DOBr}]$).

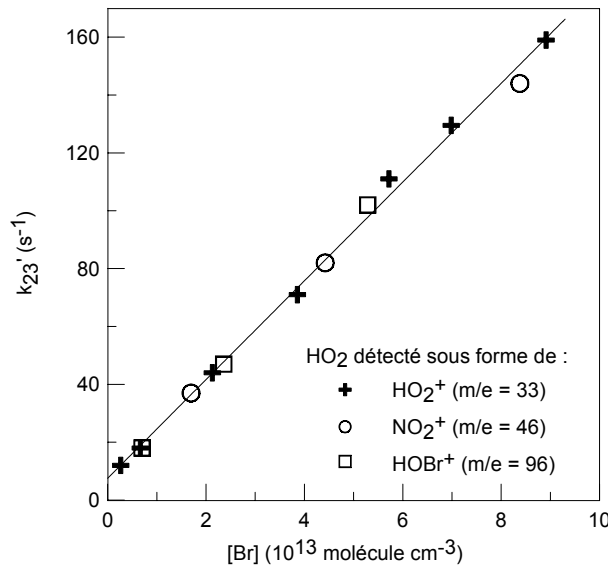


Figure II-3 : réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Br à 297 K

Cette méthode de détection a notamment été utilisée dans l'étude de la réaction :



La figure II-3 montre un bon accord entre les différentes procédures utilisées pour la détection de HO_2 , ce qui signifie que les contributions aux signaux à $m/e=33$ ou 34 sont correctement prises en compte lors de la détection de HO_2/DO_2 à leurs pics parents. Cette même méthode, $[\text{HO}_2]$ (ou $[\text{DO}_2]$) = $[\text{NO}_2]$, a été utilisée pour la détermination des concentrations absolues de HO_2 et DO_2 , la présence de Br_2 en excès durant l'étalonnage évitant la régénération des radicaux peroxydes par la réaction :



$$k_{24} = 2,9 \times 10^{-12} \exp(-160/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

H₂O₂/D₂O₂, H₂O/D₂O

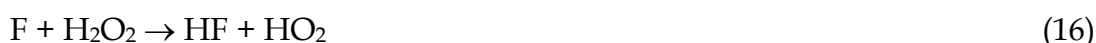
Ces composés sont détectés à leurs pics parents (m/e=34 et 36 pour H₂O₂ et D₂O₂ ; m/e=18 et 20 pour H₂O et D₂O). Plutôt que d'étalonner ces espèces de manière traditionnelle en mesurant la tension de vapeur au-dessus du liquide, nous avons préféré employer une méthode indépendante des conditions expérimentales (telles que le débit d'hélium, la température, la concentration dans l'échantillon) pour mesurer *in situ* dans le réacteur les concentrations de H₂O/D₂O et H₂O₂/D₂O₂.

H₂O a été titré par un excès d'atomes de fluor :



La réaction (25) est exothermique d'environ 140 kJ mol⁻¹ (pour comparaison, une endothermicité d'environ 50 kJ mol⁻¹ peut être calculée pour le chemin formant H et FO). On peut alors écrire : $\Delta[F] = 2[H_2O]$ (voir ci-après la méthode d'étalonnage de F).

L'étalonnage des mélanges H₂O₂/H₂O a été effectué selon la même procédure. L'excès de F consomme alors H₂O et H₂O₂ (réactions 14 et 16), mais aussi les produits OH et HO₂ (réactions 25 et 26) :



$$k_{26} \approx 8,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 300\text{K} \text{ [Walther, 1983]}$$

L'expression analytique suivante permet alors de déterminer les concentrations de H₂O₂ dans le réacteur : $\Delta[F] = 2[H_2O] + 2[H_2O_2]$.

De la même façon, les concentrations absolues de D₂O et D₂O₂ ont pu être déterminées dans le réacteur :



et on obtient l'expression suivante : $\Delta[F] = 2[D_2O]$. L'ajout du mélange D₂O₂/D₂O dans le système conduit aux réactions supplémentaires suivantes :



Les concentrations en D₂O₂ peuvent être exprimées ainsi : $\Delta[F] = 2[D_2O] + 2[D_2O_2]$.

O₃

Les concentrations absolues d'ozone (détecté à m/e=48) ont été mesurées par rapport à NO₂. L'ozone est en partie consommé par un excès de NO selon la réaction :



$$k_{28} = 2,0 \times 10^{-12} \exp(-1400/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Alors $\Delta[\text{O}_3] = [\text{NO}_2]_{\text{formé}}$.

L'ozone peut aussi être étalonné par rapport à NO₂ à partir des réactions :



$$k_{29} = 6,4 \times 10^{-12} \exp(290/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Dans ce cas, des concentrations relativement faibles d'ozone sont titrées par un excès d'atomes de Cl produits dans la décharge micro-onde. La régénération de Cl par la réaction de recombinaison des radicaux ClO est ainsi évitée et on peut alors écrire : $[\text{O}_3]_{\text{consommé}} = [\text{ClO}]_{\text{formé}} = [\text{NO}_2]_{\text{formé}}$. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord (écart inférieur à 5%).

OH/OD

Les radicaux hydroxyles ont été détectés par deux méthodes. La détection à leurs pics parents (m/e=17 pour OH⁺ et m/e=18 pour OD⁺) a nécessité de déterminer la contribution de H₂O, et D₂O respectivement, aux signaux mesurés, due à leur fragmentation dans la source d'ions. H₂O et D₂O sont présents comme précurseurs des réactifs et/ou formés via les réactions (30) et (31) respectivement.



$$k_{30} = 7,1 \times 10^{-13} \exp(210/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Bedjanian, 1999a]}$$



$$k_{31} = 2,5 \times 10^{-13} \exp(170/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Bedjanian, 1999a]}$$

Dans la seconde méthode, les radicaux hydroxyles sont convertis par un excès de Br₂ introduit par l'entrée 5 (réactions 21 et 22) et détectés sous forme de HOBr⁺

($m/e=96/98$) et DOBr^+ ($m/e=97/99$) respectivement. Cette conversion chimique a été utilisée pour la procédure d'étalonnage. Alors $[\text{OH}] = [\text{HOBr}] = \Delta[\text{Br}_2]$, et $[\text{OD}] = [\text{DOBr}] = \Delta[\text{Br}_2]$.

O

Les atomes d'oxygène sont détectés à $m/e=16$ et étalonnés par rapport à O_2 . Sa dissociation dans la décharge fournit l'expression suivante : $[\text{O}] = 2\Delta[\text{O}_2]$. Une autre méthode a utilisé la réaction (32) pour consommer NO_2 par un excès d'atomes O :



$$k_{32} = 6,5 \times 10^{-12} \exp(120/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Dans ce cas, $\Delta[\text{O}] = [\text{NO}_2]_{\text{consommé}}$, car la réaction (33) est trop lente pour influencer sur les résultats :



$$k_{33} = 9,0 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

La méthode précédente (détection à $m/e=16$) a été utilisée lorsque les concentrations d'atomes d'oxygène étaient assez élevées pour que la contribution de O_2 au signal ne soit pas trop importante. Pour les faibles concentrations de O, la détection et l'étalonnage ont été effectués en présence d'un excès de Br_2 dans le réacteur, sous la forme de BrO^+ à $m/e=95/97$, après réaction entre O et Br_2 (réaction (4)). Les concentrations absolues de O et BrO étaient alors similaires (voir ci-après les méthodes d'étalonnage de BrO).

▪ ESPECES BROMÉES

Br

Il est détecté à son pic parent ($m/e=79/81$) en tenant compte des contributions possibles des autres espèces bromées, et étalonné par rapport à Br_2 , les atomes de brome étant produits soit par dissociation de Br_2 (alors $[\text{Br}] = 2\Delta[\text{Br}_2]$), soit par réaction d'un excès de Br_2 avec H ou Cl (alors $[\text{Br}] = \Delta[\text{Br}_2]$) :

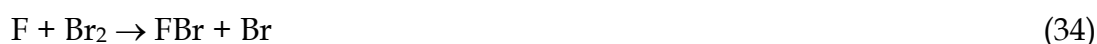


HOBr/DOBr

Dans les différents systèmes étudiés, HOBr et DOBr sont mesurés soit comme produits de réaction, soit pour titrer les radicaux hydroxyles après conversion par un excès de Br₂. HOBr et DOBr sont étalonnés par rapport à Br₂, via les réactions (21) et (22), respectivement, les radicaux OH et OD étant générés par réaction des atomes H et D avec un excès de NO₂ (réactions 10 et 11).

FBr

F est détecté sous forme de FBr⁺ à m/e=100 via la réaction (34) en excès de Br₂ :



$$k_{34} = 2,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K [Bemand, 1976]}$$

d'où $[F] = \Delta[Br_2]$.

BrO

Le radical BrO est détecté à m/e=95 ou 97. Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer ses concentrations absolues dans le réacteur. La première met en jeu la réaction (35) en excès de NO :



$$k_{35} = 8,8 \times 10^{-12} \exp(260/T) \text{ [DeMore, 1997]}$$

et $[BrO]_{\text{consommé}} = [NO_2]_{\text{formé}}$. Dans ce cas, la source de radicaux BrO était la réaction (4). Cette méthode d'étalonnage n'est pas applicable lorsque la source de BrO est la réaction (5) impliquant l'ozone qui régènerait en effet BrO à partir des atomes Br :



Cependant la réaction (5) a été employée dans la seconde méthode. Chaque molécule de Br₂ dissociée dans la décharge produit alors deux atomes de Br qui peuvent réagir avec l'ozone pour former BrO. Les fortes concentrations d'ozone utilisées ($[O_3] \approx 10^{15}$ molécule cm⁻³) et les faibles concentrations de BrO présentes minimisent l'influence de la réaction (6) de recombinaison des radicaux BrO, ce qui conduit à l'établissement d'une faible concentration stationnaire en atomes Br :



Les différentes espèces bromées ont été détectées et les faibles concentrations de Br (n'ayant pas réagi avec O₃) ont été prises en compte dans l'étalonnage : $2[\text{Br}_2]_{\text{consommé}} = [\text{BrO}]_{\text{formé}} + [\text{Br}]_{\text{restant}}$. La figure II-4 présente un exemple d'étalonnage de BrO utilisant ces deux méthodes. On peut observer que les mesures effectuées sont en bon accord.

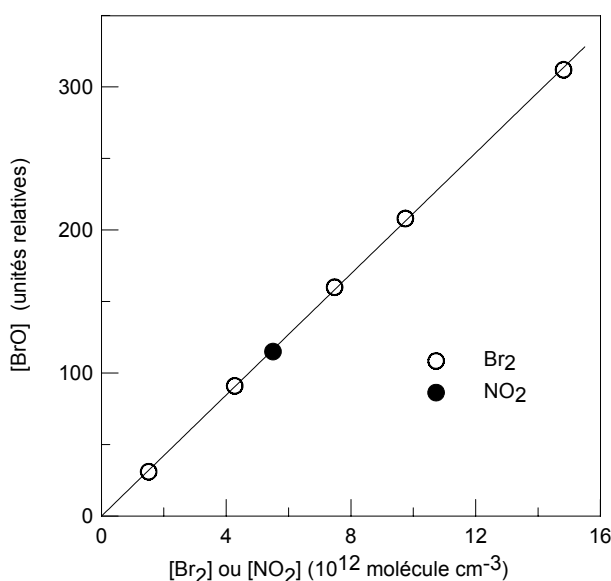


Figure II-4 : exemple de courbe d'étalonnage de BrO

[BrO] consommé en fonction de [NO₂] formé ou de [Br₂] consommé

HBr/DBr

HBr et DBr ont été détectés à leurs pics parents ($m/e=80/82$ et $m/e=81/83$ respectivement). HBr est un gaz susceptible de se décomposer en H₂ et Br₂ durant son stockage. Dans ce travail, le mélange HBr/He a été purifié par distillation et stocké dans un ballon déjà passivé par HBr. Nous avons pu vérifier que sa décomposition n'était pas significative (le produit de décomposition possible restant après distillation, Br₂, représente moins de 0,1% du mélange et l'étalonnage reste constant sur quelques semaines). Deux méthodes d'étalonnage ont cependant été mises en œuvre : tout d'abord, par mesure directe de la chute de pression de HBr

dans le ballon de stockage pour un temps donné, et enregistrement du signal de HBr à $m/e=80/82$. Pour la seconde procédure, HBr est converti en Br par un excès d'atomes de fluor (réaction (3)) et $[\text{HBr}]_{\text{consommé}} = [\text{Br}]_{\text{formé}}$. L'accord obtenu entre les deux méthodes d'étalonnage est de l'ordre de quelques %.

On a pu vérifier que les coefficients d'étalonnage de DBr et HBr étaient identiques par deux méthodes : les atomes de H et D ont été convertis respectivement en HBr et DBr par un excès de Br_2 par les réactions (1) et (36) :



$$k_{36} = 6,0 \times 10^{-10} \exp(-709/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Wada, 1991]}$$

Alors $[\text{HBr}]_{\text{formé}} = \Delta[\text{Br}_2]$ et $[\text{DBr}]_{\text{formé}} = \Delta[\text{Br}_2]$. Une deuxième méthode a utilisé les réactions (37) et (38) en excès d'atomes H :



$$k_{37} = 2,5 \times 10^{-11} \exp(-400/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Umemoto, 1990]}$$



$$k_{38} = 4,1 \times 10^{-11} \exp(-650/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Umemoto, 1990]}$$

Dans ce cas, $[\text{HBr}]_{\text{consommé}} = [\text{Br}]_{\text{formé}}$ et $[\text{DBr}]_{\text{consommé}} = [\text{Br}]_{\text{formé}}$. Les résultats obtenus par cette seconde méthode d'étalonnage sont présentés sur la figure II-5.

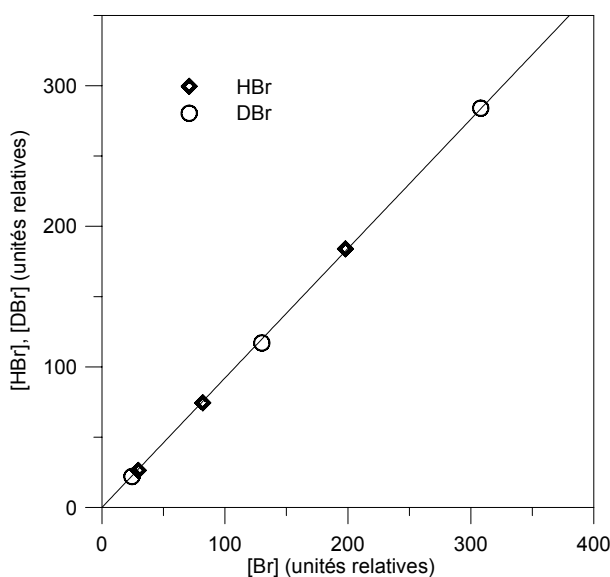
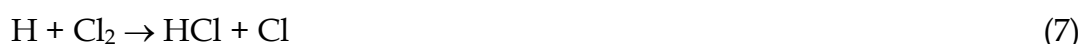


Figure II-5 : exemple de courbe d'étalonnage de HBr et DBr
 $[\text{HBr}]$ et $[\text{DBr}]$ consommés en fonction de $[\text{Br}]$ formé

- ESPECES CHLOREES

Cl

Il a été détecté soit à son pic parent ($m/e=35/37$) en tenant compte des contributions possibles des autres espèces chlorées, soit à $m/e=116$ sous forme de BrCl après ajout de Br₂ en excès par l'entrée 5 (réaction (2)). Les concentrations absolues en Cl ont été déterminées à partir de la fraction de Cl₂ dissociée dans la décharge micro-onde (alors $[Cl] = 2\Delta[Cl_2]$), ou consommée par la réaction (7) (alors $[Cl] = \Delta[Cl_2]$) :



BrCl est étalonné par rapport à Br₂ en excès via la réaction (2) : $[BrCl]_{\text{formé}} = \Delta[Br_2]$.

ClO

Les radicaux ClO ont été détectés à leur pic parent ($m/e=51$). Les concentrations absolues ont été déterminées à partir de la réaction (29) où un excès de NO convertit ClO en NO₂, alors $[ClO]_{\text{consommé}} = [NO_2]_{\text{formé}}$:



Dans ce cas, les radicaux ClO sont produits par la réaction (9) en excès de Cl, afin d'éviter d'une part la formation de NO₂ supplémentaire par la réaction (28) entre NO et O₃, et d'autre part la régénération de ClO par la réaction (9) entre Cl et O₃.

Une seconde méthode d'étalonnage a utilisé la réaction (9) seule : les atomes de Cl provenant de la dissociation de Cl₂ dans la décharge micro-onde sont consommés par l'ozone en excès : $[ClO]_{\text{formé}} = 2\Delta[Cl_2]$. La différence entre les deux méthodes d'étalonnage est inférieure à 10%.

HCl

Il a été détecté à son pic parent ($m/e=36$). Les concentrations absolues de HCl ont été déterminées à la fois de manière directe (chute de pression dans le volume de

stockage en un temps donné), mais également par rapport à Cl₂ et Br₂ via les réactions consécutives :

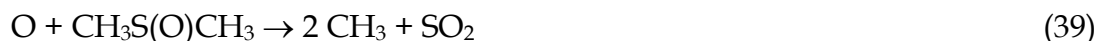


Les atomes d'hydrogène (décharge 1) sont convertis en HCl par un excès de Cl₂ (entrée 4). Les atomes de chlore également générés par la réaction (7) sont titrés par un excès de Br₂ (entrée 5). Alors $\Delta[\text{Cl}_2] = [\text{HCl}]_{\text{formé}} = [\text{Cl}]_{\text{formé}} = \Delta[\text{Br}_2]$. L'écart entre les trois méthodes d'étalonnage n'excède pas 10%.

- AUTRES ESPECES

DMSO

Il n'a pas été étalonné de manière directe, à cause d'une part de sa faible tension de vapeur ($P_{\text{vap}} \approx 0,6$ torr à 298 K), et d'autre part de sa forte propension à s'adsorber à la paroi [Urbanski, 1998]. Une méthode d'étalonnage *in situ* a donc été développée dans ce travail, basée sur les résultats mécanistiques de la réaction entre O et le DMSO. CH₃S(O)CH₃ a été détecté à son pic parent ($m/e=78$) et étalonné par rapport à SO₂ via la réaction :



$$k_{39} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K [ce travail]}$$

On peut alors observer que $\Delta[\text{DMSO}] = \Delta[\text{SO}_2]$, et ce sur une large gamme de concentrations (figure II-6). Il y a un excellent accord entre les mesures effectuées en excès d'atomes O (pour lesquelles $[\text{SO}_2]_{\text{formé}} = [\text{DMSO}]_0$) et celles en excès de DMSO (alors $[\text{SO}_2]_{\text{formé}} = \Delta[\text{DMSO}]$).

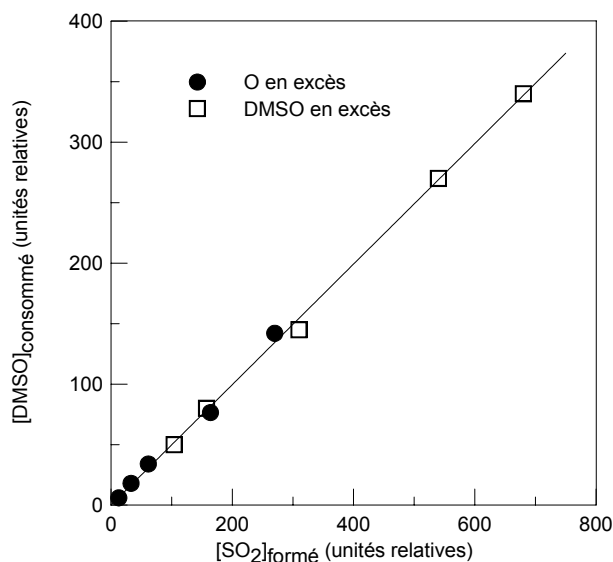


Figure II-6 : exemple de courbe d'étalonnage du DMSO
dépendance de [DMSO] consommé en fonction de [SO₂] formé

Dans cette procédure d'étalonnage, on peut négliger les réactions secondaires suivantes, trop lentes :



$$k_{40} = 1,3 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K [DeMore, 1997]}$$



$$k_{41} = 2,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K [James, 1974b]}$$

La réaction entre les atomes H, formés par la réaction (42), et SO₂ est également relativement lente :



$$k_{42} = 1,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K [DeMore, 1997]}$$



$$k_{43} < 4,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K et } 1 \text{ torr [Fair, 1969]}$$

Enfin, on a pu vérifier que même aux temps de réaction plus élevés (pour lesquels le DMSO est consommé et O est toujours présent dans le réacteur), la concentration de SO₂ restait inchangée.

CH₃

Dans toutes les expériences où il est impliqué, le radical CH₃ a été détecté sous forme de CH₃Br⁺, après conversion en CH₃Br par ajout de Br₂ en excès par l'entrée 5 du réacteur :



$$k_{44} = 2,0 \times 10^{-11} \exp(196/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Timonen, 1990]}$$

Détecté à son pic parent (m/e=94/96), CH₃Br a été étalonné de manière directe à partir d'un ballon contenant CH₃Br dilué dans l'hélium, mais aussi par conversion chimique par la réaction (44) : les réactions (18) en excès de CH₄, et (44) en excès de Br₂, ont permis d'établir l'égalité suivante : [CH₃]_{formé} = Δ[Br₂].



F

Les atomes de fluor, détectés à m/e=19, ont été étalonnés par rapport à F₂, dont la dissociation dans la décharge micro-onde conduit à l'égalité suivante : [F]_{formé} = Δ[F₂]. En présence de Br₂ en excès dans le réacteur, ils sont détectés sous forme de FBr⁺ (m/e=100).

HF

HF est détecté à son pic parent (m/e=20) et étalonné par rapport à FBr. On effectue la conversion chimique d'une quantité d'atomes F (produits par la décharge de F₂), d'abord en HF par un excès de CH₄ (réaction (18)), puis en FBr par un excès de Br₂ (réaction (34)). On a alors : [HF]_{formé} = [FBr]_{formé}.

III - Détermination de la constante de vitesse

On peut considérer que la réaction A + B → produits est du premier ordre si l'un des deux réactifs (B, par exemple) est en fort excès. La vitesse de disparition de l'espèce A s'écrit alors :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] + k_p[A] = k'[A]$$

avec k' : constante de vitesse apparente de la réaction ; $k' = k [B] + k_p$

k_p : constante de disparition de l'espèce A à la paroi du réacteur

Après intégration, on obtient :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k't + \text{cte}$$

À chaque cinétique, pour une concentration fixée de l'espèce en excès, on enregistre par spectrométrie de masse les signaux du réactif minoritaire pour des distances de réaction d variables.

Comme le temps de réaction est proportionnel à la distance de réaction d , et que l'intensité du signal détecté est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce (s'il n'y a pas d'autre contribution à la même masse apparente), alors $-\ln [A] = f(d)$ est une droite de pente k'/V_e , où V_e est la vitesse moyenne d'écoulement des gaz (voir par exemple la figure III-2).

Un programme fournit la valeur de V_e , compte tenu des conditions de l'expérience (débits, pression, température), ce qui permet d'obtenir les valeurs de k' pour les différentes concentrations de réactif en excès. Les valeurs de k' sont corrigées de la diffusion dans le réacteur selon la formule explicitée au paragraphe I.B.3 de ce chapitre.

Les valeurs de k' sont portées en fonction de la concentration du réactif en excès ; on obtient une droite dont la pente est la constante de vitesse de la réaction, et l'ordonnée à l'origine est la constante de vitesse de perte du réactif minoritaire à la paroi. Cette dernière était toujours proche des mesures effectuées au cours des expériences en l'absence du réactif en excès (voir par exemple la figure III-3).

k est calculé par la méthode des moindres carrés, et l'erreur est prise égale à une fois l'écart-type auquel s'ajoute un pourcentage tenant compte des erreurs systématiques sur la pression, la température et l'étalonnage de l'espèce en excès.

Parfois, même les conditions optimales ne permettent pas d'établir dans le réacteur des conditions du pseudo premier ordre, ou bien l'influence de la chimie secondaire ne peut être négligée. Le système chimique est alors simulé par un programme informatique (FACSIMILE) qui fournit les valeurs de k , par résolution d'équations différentielles et ajustement des paramètres cinétiques pour obtenir le meilleur accord entre les cinétiques expérimentales et simulées.

Au cours de ce travail, plusieurs réactions d'espèces halogénées d'intérêt pour la chimie atmosphérique ont été étudiées, dont certaines ont nécessité au préalable la détermination de constantes de vitesse et de mécanismes de réactions n'ayant lieu qu'au laboratoire. Les résultats cinétiques et mécanistiques sont regroupés autour de deux axes : d'une part, des réactions mettant en jeu des espèces bromées et chlorées en lien avec la chimie de la stratosphère globale ; et d'autre part, des réactions couplées entre espèces halogénées et le diméthylsulfoxyde (DMSO), impliqués dans la chimie de la troposphère marine. Chaque résultat sera enfin discuté au vu des connaissances actuelles et des différents travaux de la littérature.

I - Réactions entre les radicaux halogénés et les radicaux HO_x

Les études menées s'inscrivent toutes dans l'étude des réactions XO + HO_x (ou de leur variante isotopique XO + DO_x), en support desquelles d'autres réactions impliquant des composés halogénés ont été étudiées au préalable.

L'étude des réactions XO + HO_x présente un intérêt pour la chimie de la stratosphère globale puisque les réactifs participent aux différents cycles couplant les espèces halogénées et hydro-oxygénées. Quant aux réactions des analogues deutérés, leur étude vise à mieux appréhender les mécanismes mis en jeu et peut permettre de valider des modèles cinétiques de calcul de constantes de vitesse.

A) Réactions des espèces bromées

1. réactions Br + HO₂/DO₂

▪ INTERET DE L'ETUDE

La réaction Br + HO₂ (23) a fait l'objet de plusieurs études cinétiques à température ambiante [Posey, 1981 ; Poulet, 1984 ; Laverdet, 1990], mais d'une seule détermination de la

constante de vitesse en fonction de la température [Toohey, 1987]. Elle intervient de manière significative dans le système chimique mis en œuvre dans l'étude de la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$, Br et HO_2 en étant les produits principaux. L'étude mécanistique de ce système, consistant en l'étude de la voie minoritaire de la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ formant HBr , sera en effet influencé par la réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$ (23) dont le produit principal est HBr . L'influence de la réaction (45) entre Br et DO_2 est pressentie de manière similaire pour l'étude du système $\text{BrO} + \text{OD}$, cette réaction n'ayant jamais fait l'objet d'études auparavant.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les réactions



ont été étudiées à une pression totale de 1 torr d'hélium dans le réacteur et dans le domaine de température 230-355 K. Les vitesses d'écoulement ont été variées entre 900 et 1450 cm s^{-1} pour la réaction (23) et entre 700 et 1100 cm s^{-1} pour la réaction (45). Ces deux réactions ont fait l'objet d'une étude cinétique en excès de Br , permettant d'utiliser l'approximation du pseudo premier ordre pour la détermination des constantes de vitesse.

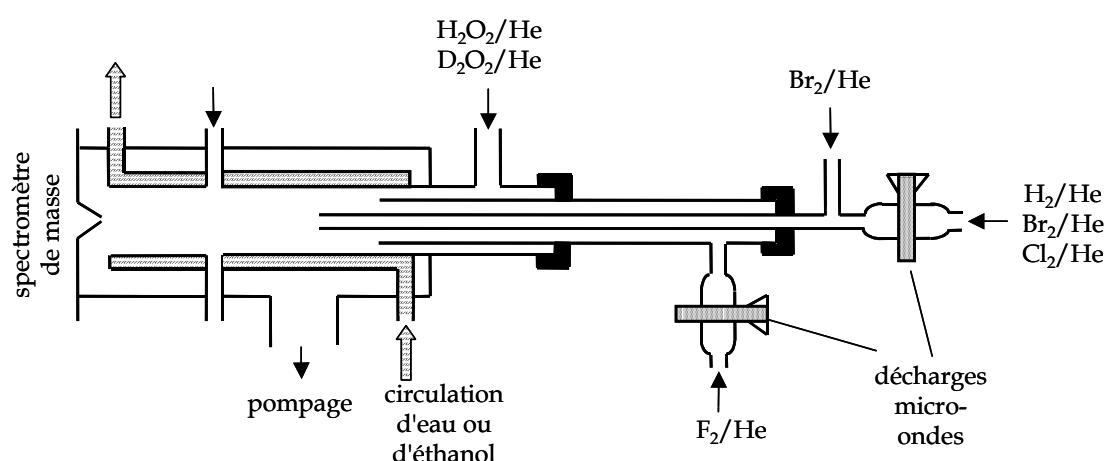
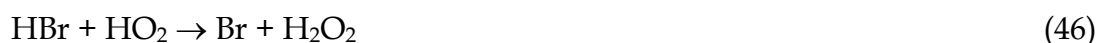


Figure III-1 : réactions $\text{Br} + \text{HO}_2/\text{DO}_2$
dispositif expérimental

Pour l'étude de la réaction (23), les radicaux bromés ont été générés soit par dissociation de Br₂ dans la décharge 1 (figure III-1), soit par les réactions (1) ou (2). Dans ce cas, H ou Cl étaient formés dans la décharge 1, et Br₂ introduit par l'entrée 2. Seule la dissociation du brome moléculaire a été utilisée comme source de Br dans l'étude de la réaction (45).

Les précurseurs des radicaux peroxydes, F (provenant de la dissociation de F₂) et H₂O₂/D₂O₂, ont été injectés par la décharge 3 et l'entrée 4, respectivement.

Les réactions de HO₂ avec les espèces non radicalaires (comme Br₂, Cl₂, BrCl, HBr présents dans la source) sont lentes et n'interviennent pas dans nos conditions. On peut citer la réaction entre HBr et HO₂, étudiée par Mellouki et coll. [1994], pour laquelle une limite supérieure de la constante de vitesse a été obtenue à 300 K :



$$k_{46} < 3,01 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

D'autres espèces actives sont formées dans la source, notamment les radicaux OH/OD par les réactions 14 et 15, ainsi que les atomes d'oxygène provenant de la décharge dans le fluor ou de la réaction entre F et OH/OD. Ces espèces sont piégées par un excès de Br₂ en écoulement dans le réacteur qui convertit chimiquement les espèces actives en FBr, HOBr/DOBr et BrO (ce qui élimine du système les réactions secondaires possibles) :



Les réactions possibles de BrO avec HO₂ et DO₂ peuvent être considérées comme négligeables, compte tenu des concentrations mesurées de BrO, qui n'excèdent pas 10¹¹ molécules cm⁻³ dans nos conditions.



$$k_{47} = 9,4 \times 10^{-12} \exp(345/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [ce travail]}$$



$$k_{48} = 3,9 \times 10^{-12} \exp(410/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [ce travail]}$$

▪ RESULTATS

Réaction Br + HO₂ (23)

Dans les différentes expériences (menées en excès de Br), les concentrations de H₂O₂ étaient comprises entre 0,6 et 2,5 × 10¹³ molécule cm⁻³ et celles de HO₂ ont été variées entre 0,6 et 1,5 × 10¹² molécule cm⁻³. La consommation de HO₂ a été suivie en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations en atomes de brome (figure III-2).

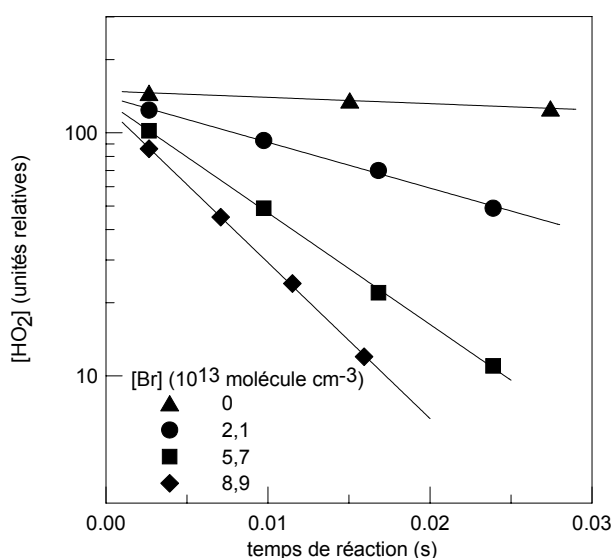


Figure III-2 : réaction Br + HO₂

exemple de cinétiques de consommation de HO₂ en excès de Br à 297 K

La détermination de la constante apparente pour chaque cinétique (corrigée de la diffusion qui n'excède pas 9%) permet de représenter k'_{23} en fonction de la concentration de l'espèce en excès, ici Br, et ce pour différentes températures (figure III-3). L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue par régression linéaire oscille entre 3 et 10 s⁻¹, ce qui est compatible avec les mesures de consommation de HO₂ en l'absence de brome dans le système ($k_p = 6-8 \text{ s}^{-1}$).

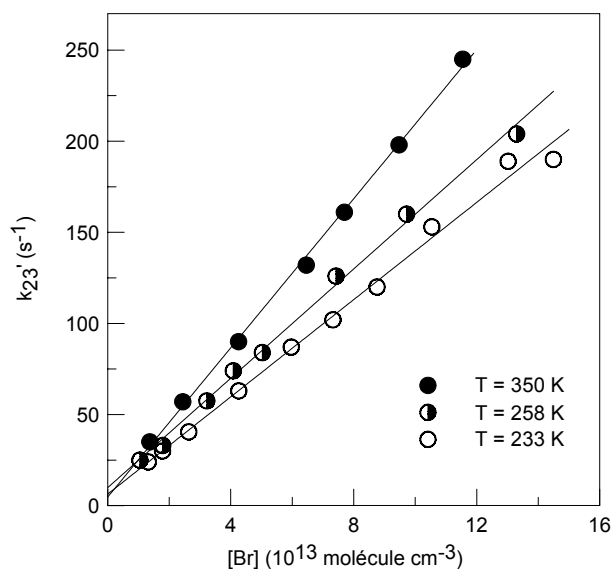


Figure III-3 : réaction $Br + HO_2$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Br à 3 températures

Les valeurs de constantes de vitesse obtenues correspondent aux pentes des droites $k'_{23} = k_{23}[Br] + k_p$. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-1.

TABLEAU III-1 : REACTION $Br + HO_2$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Nombre de cinétiques	T (K)	$[Br]_0$ (10^{13} molécule cm^{-3})	k_{23} (10^{-12} cm^3 molécule $^{-1}s^{-1}$)	Source de Br
8	355	0,4 – 6,4	$2,05 \pm 0,24$	H + Br ₂
7	350	1,4 – 11,5	$2,05 \pm 0,28$	décharge dans Br ₂
7	320	2,0 – 8,0	$1,97 \pm 0,29$	H + Br ₂
13	297	0,3 – 8,9	$1,71 \pm 0,20$	H + Br ₂
8	275	1,2 – 8,2	$1,60 \pm 0,21$	H + Br ₂
8	258	1,0 – 13,3	$1,48 \pm 0,18$	Cl + Br ₂
7	240	1,0 – 10,4	$1,30 \pm 0,18$	Cl + Br ₂
10	233	1,3 – 14,5	$1,33 \pm 0,17$	décharge dans Br ₂
8	230	0,8 – 10,0	$1,35 \pm 0,18$	Cl + Br ₂

Les incertitudes sur les valeurs de la constante de vitesse correspondent à une fois l'écart-type (erreur statistique) plus 10% de la valeur de k (erreur systématique estimée).

Finalement, l'expression d'Arrhenius de la constante de vitesse a pu être déterminée dans le domaine $T = 230\text{-}355\text{ K}$ (figure III-4).

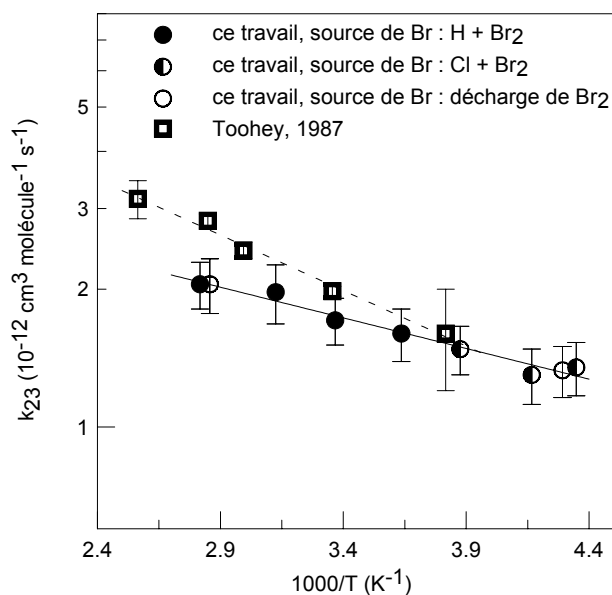


Figure III-4 : réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$
dépendance en température de la constante de vitesse

On observe un bon accord des valeurs de la constante de vitesse pour nos trois méthodes de production de Br. L'expression obtenue est :

$$k_{23} = (4,9 \pm 0,7) \times 10^{-12} \exp\left[-\frac{(310 \pm 40)}{T}\right] \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

soit la valeur à 298 K : $k_{23} = 1,73 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les incertitudes sur k_{23} correspondent à deux fois l'écart-type.

Réaction $\text{Br} + \text{DO}_2$ (45)

L'étude a été effectuée avec des concentrations de DO_2 dans le domaine $(5\text{-}10) \times 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$. De la même façon, les cinétiques de consommation de DO_2 ont été suivies en présence d'un excès de Br (produit par dissociation de Br_2 dans la décharge) et la constante de vitesse apparente, corrigée de la diffusion de DO_2 dans l'hélium, représentée en fonction des concentrations de brome atomique (figure III-5). Les mesures expérimentales de consommation de DO_2 en l'absence de brome dans le

système ont permis de déduire une perte à la paroi de 3 à 6 s⁻¹, en bon accord avec les ordonnées à l'origine déterminées par régression linéaire ($k_p = 3-8$ s⁻¹).

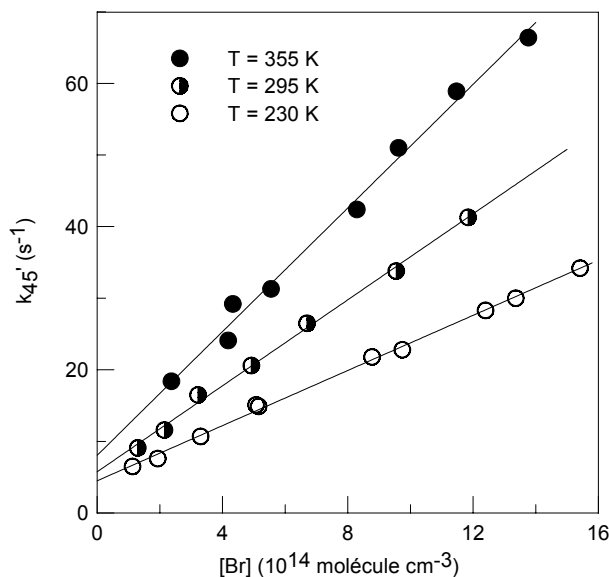


Figure III-5 : réaction Br + DO₂

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Br à 3 températures

Les valeurs de constantes de vitesse obtenues correspondent aux pentes des droites $k'_{45} = k_{45}[Br] + k_p$. Le tableau III-2 présente les conditions expérimentales et les résultats obtenus.

TABLEAU III-2 : REACTION Br + DO₂ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Nombre de cinétiques	T (K)	[Br] ₀ (10 ¹⁴ molécule cm ⁻³)	k ₄₅ (10 ⁻¹³ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
8	355	0,2 - 1,4	4,3 ± 0,6
9	325	0,2 - 1,6	3,8 ± 0,5
7	295	0,1 - 1,2	3,0 ± 0,4
10	270	0,2 - 1,6	2,5 ± 0,3
10	250	0,1 - 1,5	2,3 ± 0,3
10	230	0,1 - 1,5	1,9 ± 0,3

Les incertitudes sur les valeurs de la constante de vitesse correspondent à une fois l'écart-type (erreur statistique) plus 10% de la valeur de k (erreur systématique estimée).

On peut alors en déduire, pour le domaine de températures (230-355) K, l'expression d'Arrhenius correspondant à la figure III-6 :

$$k_{45} = (1,9 \pm 0,4) \times 10^{-12} \exp\left[-\frac{(540 \pm 60)}{T}\right] \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

soit la valeur à 298 K : $k_{45} = 3,10 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$. Les incertitudes sur k_{45} correspondent à deux fois l'écart-type.

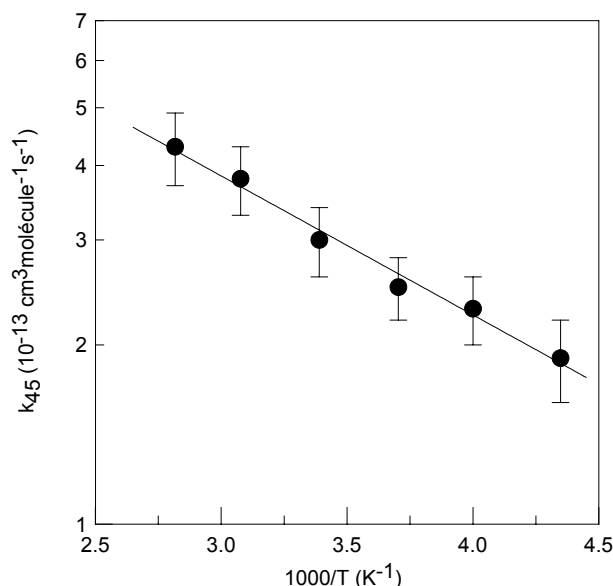


Figure III-6 : réaction $\text{Br} + \text{DO}_2$
dépendance en température de la constante de vitesse

DISCUSSION

Cinétique de la réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$ (23)

Elle a déjà fait l'objet de plusieurs études à 298 K (tableau III-3). Notre valeur à 298 K s'accorde avec les deux études les plus récentes de Toohey et coll. [1987] et Laverdet et coll. [1990].

TABLEAU III-3 : REACTION $\text{Br} + \text{HO}_2$ – COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE A 298 K

Référence	a) Technique	P (torr)	k_{23} ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Posey, 1981	RED/SM	0,5	$0,22 \pm 0,11$
Poulet, 1984	RED/SM-FIL	0,8	^{b)} $0,76 \pm 0,09$
Toohey, 1987	RED/RML-FR	0,8 - 2,1	^{c)} $1,98 \pm 0,05$
Laverdet, 1990	RED/RPE	1	^{d)} $1,5 \pm 0,2$

a) RED : réacteur à écoulement et à décharge ; SM : spectrométrie de masse ; RML : résonance magnétique laser ; FR : fluorescence résonante; FIL : fluorescence induite par laser ; RPE : résonance paramagnétique électronique.

b) en considérant de nouvelles données cinétiques pour les réactions de Br_2 et Br avec HCO , cette valeur a été recalculée [Laverdet, 1990], fournissant une nouvelle valeur de $k_{23} = (1,0-2,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

c) d) e) les incertitudes sont de 1σ , 2σ et $1\sigma+10\%$, respectivement.

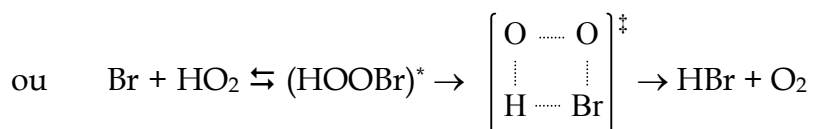
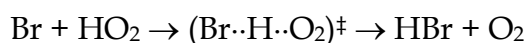
Une seule étude de la dépendance en température de la constante de vitesse de la réaction (23) existait préalablement à notre travail. Menée par Toohey et coll. entre 260 et 390 K, elle est visible sur la figure III-5 et l'expression de k_{23} correspondante est :

$$k_{23} = (1,4 \pm 0,2) \times 10^{-11} \exp\left[-\frac{(590 \pm 140)}{T}\right] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Toohey, 1987]}$$

L'énergie d'activation obtenue dans ce travail est plus faible ; pour autant, l'écart maximum, observé aux températures les plus élevées ($T = 355 \text{ K}$), n'excède pas 30%.

Mécanisme de la réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$ (23)

Cette même étude suggère deux mécanismes possibles de réaction : l'un procédant par attaque directe de l'atome de brome sur l'hydrogène avec rupture de la liaison O-H, l'autre par formation d'un adduit $(\text{HOObR})^\ddagger$ suivi d'un réarrangement :



Le complexe intermédiaire $(\text{HOObR})^*$ serait susceptible d'être stabilisé par collision à haute pression, mais aux pressions plus faibles de l'étude, sa durée de vie serait assez longue et l'énergie en excès suffisante pour entraîner la rupture soit de la liaison Br-O (reformation des réactifs), soit de la liaison O-O (formation des produits BrO et OH). Ce dernier processus, endothermique d'environ 40 kJ mol^{-1} , n'est pas observé expérimentalement. L'attaque directe de Br sur l'hydrogène, bien que plus lente que

la formation du complexe intermédiaire, n'en resterait pas moins plus rapide que le réarrangement nécessaire à la formation de HBr à partir de l'attaque de Br sur l'oxygène.

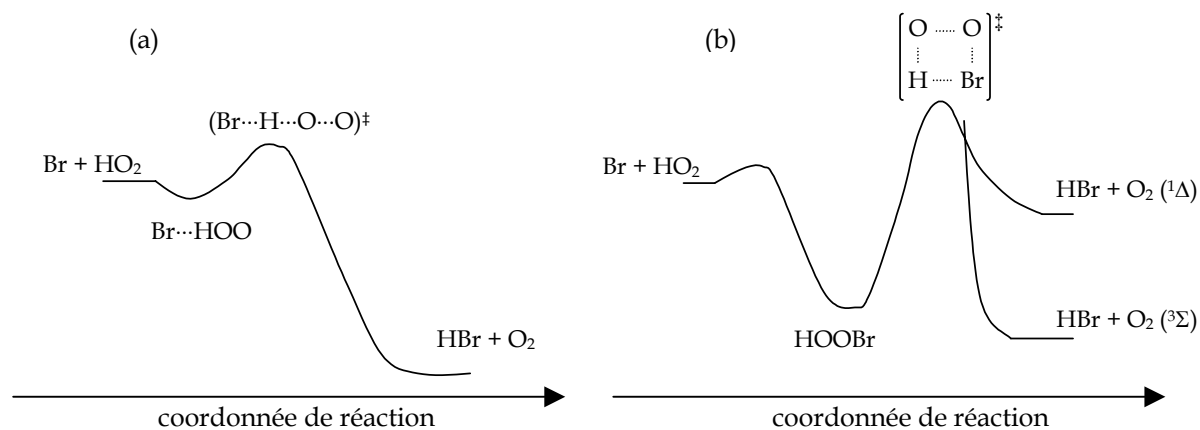


Figure III-7 : réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$

diagrammes d'énergie potentielle pour l'attaque de Br sur (a) l'atome H ; (b) l'atome O

[Toohey, 1987]

Comme le montrent les diagrammes d'énergie potentielle (figure III-7), les deux mécanismes pouvant conduire à la formation de HBr par la réaction (23) sont différents et vont influencer sur les paramètres de l'équation d'Arrhenius. L'estimation des facteurs préexponentiels par les règles d'additivité de Benson fournit notamment les valeurs $A = (0,3-1,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ si la réaction procède par attaque de Br sur l'hydrogène et $A = (0,2-4,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Toohey, 1987] pour la formation du complexe (attaque de Br sur l'oxygène). Notre valeur, comme celle de Toohey et coll., renforce la conclusion d'un mécanisme basé sur l'attaque directe du brome sur l'hydrogène, suivi de la rupture de la liaison O-H.

Cinétique de la réaction $\text{Br} + \text{DO}_2$ (45)

Ce travail présente la première détermination de la constante de vitesse de la réaction (45). L'effet isotopique observé sera discuté dans la partie I-C) de ce chapitre.

2. réactions BrO + HO₂/DO₂

▪ INTERET DE L'ETUDE

La réaction entre BrO et HO₂ (47) a fait l'objet de nombreuses études cinétiques [Cox, 1982 ; Poulet, 1992 ; Bridier, 1993 ; Larichev, 1995 ; Elrod, 1996 ; Li, 1997 ; Cronkhite, 1998], mais les déterminations les plus récentes proposent une valeur de constante de vitesse plus faible d'environ 30%. C'est principalement pour résoudre cet écart qui pourrait influencer sur la chimie secondaire du système BrO + OH (dont HO₂ est un produit majoritaire) que nous avons réétudié cette réaction. De plus, HBr est susceptible d'être formé par la réaction (47) comme produit minoritaire et ce mécanisme n'a fait l'objet que d'une seule étude expérimentale directe [Larichev, 1995]. La détermination du rapport de branchement de la voie formant HBr dans la réaction (47) nous permettra de tenir compte de cette contribution possible au signal de HBr dans l'étude de la réaction BrO + OH. De la même façon, les résultats obtenus pour la réaction entre BrO et DO₂ (48) seront exploités dans l'étude du système BrO + OD.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les réactions



ont été étudiées pour une pression totale de 1 torr d'hélium dans le réacteur et dans le domaine de température 230 – 360 K.

La cinétique de la réaction (47) a été étudiée à la fois en excès de BrO et de HO₂, et également par méthode relative (la réaction de référence étant Br + HO₂). La constante de vitesse de la réaction (48) a été déterminée par suivi de la consommation de DO₂ en excès de BrO.

L'étude mécanistique de la réaction (47) à 298 K, menée en excès de HO₂, a cherché à déterminer le rapport de branchement pour la voie (47b) formant HBr et O₃ :



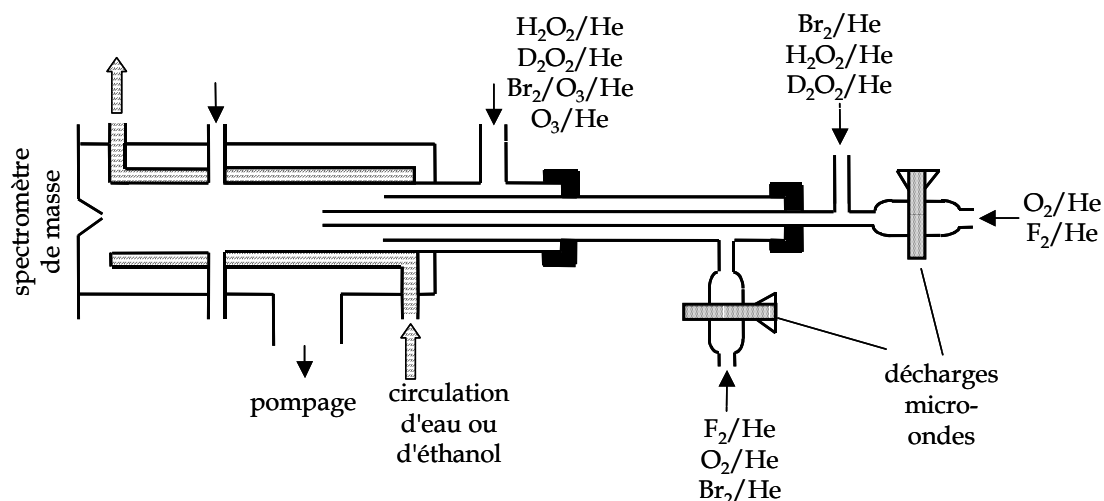


Figure III-8 : réactions $\text{BrO} + \text{HO}_2/\text{DO}_2$
dispositif expérimental

En excès de HO_2 , c'est la réaction $\text{O} + \text{Br}_2$ (4) qui a été utilisée pour générer les radicaux BrO : les atomes de O produits par dissociation micro-onde de O_2 (entrée 1, figure III-8) réagissent avec Br_2 injecté par l'entrée 2. En revanche, la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$ (5) a servi à générer BrO en excès, où plusieurs configurations du réacteur à écoulement ont été utilisées afin de produire de fortes quantités de BrO et de minimiser leur réaction de recombinaison (6). Les radicaux ont donc été formés soit par réaction de Br (dissociation de Br_2 dans la décharge 3, en présence ou non de O_2 destiné à augmenter le taux de dissociation de Br_2 dans la décharge) avec O_3 (entrée 4), soit par réaction de O (dissociation de O_2 dans la décharge 3) avec Br_2 et O_3 (entrée 4). Cette dernière configuration a également été utilisée pour l'étude de $\text{BrO} + \text{DO}_2$. Enfin, lors de la détermination de la constante de vitesse de la réaction par méthode relative, les radicaux BrO ont été formés par réaction de Br (entrée 3) avec O_3 (entrée 4).

Les radicaux HO_2 et DO_2 ont été formés de la même manière que pour l'étude des réactions de Br avec HO_2 et DO_2 (23) et (45). Pour les expériences en excès de HO_2 (ou DO_2), les atomes de fluor étaient introduits par l'entrée 3 et H_2O_2 (ou D_2O_2) par l'entrée 4. Pour les expériences réalisées en excès de BrO et celles faisant intervenir la

méthode relative, ce sont les entrées 1 et 2 qui ont été utilisées pour l'introduction des précurseurs de HO₂/DO₂.

▪ RESULTATS

Réaction BrO + HO₂ (47) : étude cinétique

La constante de vitesse a été déterminée lors de trois séries d'expériences, en excès de BrO et de HO₂ et à partir de mesures relatives utilisant la réaction Br + HO₂ (23) comme référence.

(a) étude cinétique en excès de HO₂

Les concentrations en réactifs utilisées dans cette série d'expériences sont reportées dans le tableau III-4. Les concentrations de Br₂ ont été variées entre 5 et 7 × 10¹³ molécule cm⁻³, celles de H₂O₂ entre 1 et 6 × 10¹³ molécule cm⁻³. La présence de Br₂ à des concentrations élevées permet d'éviter des réactions secondaires entre BrO et les radicaux formés dans la source de HO₂, et notamment la réaction (49) entre BrO et les radicaux OH, puisque ces derniers vont réagir préférentiellement avec Br₂ (réaction (21)) dans nos conditions :



$$k_{49} = 1,65 \times 10^{-11} \exp(250/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [ce travail]}$$

La vitesse de l'écoulement dans le réacteur était comprise entre 1460 et 2010 cm s⁻¹.

TABLEAU III-4 : REACTION BrO + HO₂ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Nombre de cinétiques	T (K)	[HO ₂] ₀ (10 ¹² molécule cm ⁻³)	[BrO] ₀ (10 ¹² molécule cm ⁻³)	k ₄₇ (10 ⁻¹¹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	Réactif en excès
9	360	0,5 - 1,1	0,6 - 14,3	2,4 ± 0,2	BrO
9	320	0,3 - 6,0	0,2 - 0,3	2,7 ± 0,2	HO ₂
14	298	0,5 - 7,0	0,2 - 0,4	3,2 ± 0,2	HO ₂
15	297	0,6 - 1,3	0,8 - 13,5	3,0 ± 0,1	BrO
10	275	0,3 - 6,9	0,2 - 0,3	3,2 ± 0,1	HO ₂
8	263	0,5 - 1,0	0,6 - 10,2	3,6 ± 0,2	BrO
7	250	1,3 - 8,9	0,3 - 0,4	3,7 ± 0,3	HO ₂
7	243	0,5 - 1,1	0,7 - 9,1	3,8 ± 0,2	BrO

8	240	0,4 - 4,2	0,2 - 0,4	$3,9 \pm 0,2$	HO ₂
8	230	0,6 - 4,3	0,2 - 0,4	$4,2 \pm 0,2$	HO ₂

Les incertitudes sur les valeurs de la constante de vitesse correspondent à l'erreur statistique (2σ).

Les concentrations en réactifs ont été largement variées et mesurées en fonction du temps de réaction. On a pu observer une consommation du réactif en excès (HO₂) allant jusqu'à 30% pour quelques expériences, et due à la réaction BrO + HO₂ (47), à la perte à la paroi des radicaux HO₂, à la réaction (23) entre HO₂ et les atomes de brome provenant de la source de BrO, et à la réaction :



$$k_{50} = 2,3 \times 10^{-13} \exp(600/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Cette consommation de HO₂ a été prise en compte en utilisant la concentration moyenne de HO₂ sur l'intervalle de temps considéré. On a pu vérifier que l'écart entre les valeurs de la constante de vitesse obtenues par cette méthode, et celles obtenues par simulation en ajustant la constante de vitesse pour obtenir le meilleur accord entre les profils expérimentaux et simulés de BrO et HO₂, n'excédait pas 5%. La figure III-9 représente un exemple de cinétiques de décroissance de BrO mesurées en excès de HO₂.

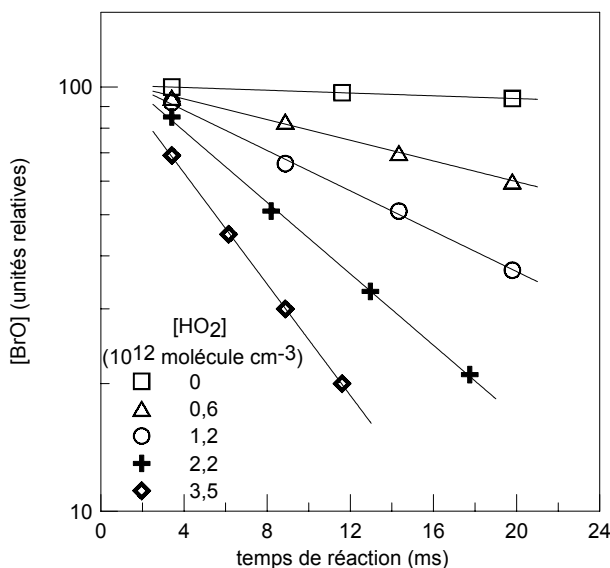


Figure III-9 : réaction BrO + HO₂

exemple de cinétiques de consommation de BrO en excès de HO₂ à 230 K

Les pentes des droites obtenues correspondant aux constantes de pseudo premier ordre ont été corrigées de la diffusion de BrO dans l'hélium (ces corrections n'excédaient pas 5%). Enfin, le tracé des constantes de vitesse apparente en fonction de l'espèce en excès a permis de déterminer les constantes de vitesse de la réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$ (47) pour différentes températures (figure III-10).

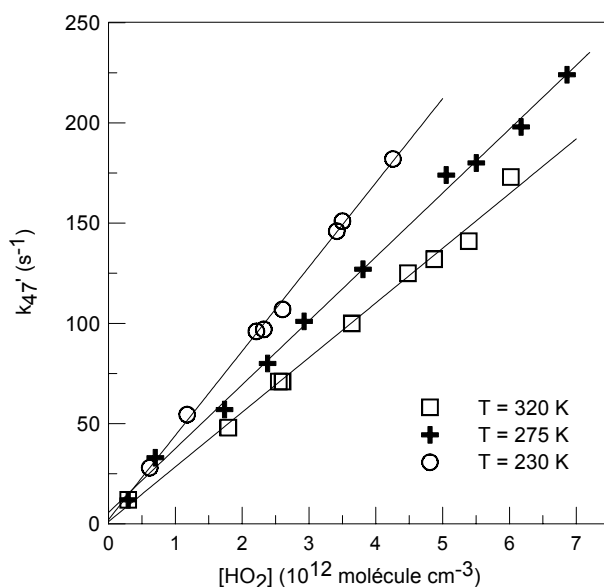


Figure III-10 : réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en HO_2 pour 3 températures

L'ordonnée à l'origine, $(2 \pm 5) \text{ s}^{-1}$, est en bon accord avec les vitesses de disparition de BrO mesurées en l'absence de HO_2 dans le réacteur : $3 \pm 2 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de k_{47} obtenues sont récapitulées dans le tableau III-4.

(b) étude cinétique en excès de BrO

Le tableau III-4 présente les concentrations en réactifs utilisées dans cette série d'expériences. Les concentrations des autres composés étaient les suivantes : $[\text{Br}_2] \approx 10^{14} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = (0,7 - 1,3) \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{O}_3] = (1,5 - 2,0) \times 10^{14} \text{ molécule cm}^{-3}$. La vitesse d'écoulement dans le réacteur a été variée entre 1540 et 1790 cm s^{-1} .

Comme précédemment, on a pu observer une consommation (jusqu'à 20% dans les conditions les plus défavorables) du réactif en excès, BrO, due aux réactions BrO + HO₂ (47), BrO + BrO (6) et à la perte de BrO à la paroi du réacteur. On a donc considéré la concentration moyenne de BrO sur l'intervalle de temps de la réaction.

Les constantes de vitesse apparente ont été corrigées de la diffusion de HO₂ dans l'hélium (corrections inférieures à 10%), et représentées en fonction des concentrations en BrO pour déterminer la constante de vitesse k₄₇. On a pu vérifier l'influence de la chimie secondaire sur les valeurs de constantes de vitesse apparente. D'une part, il a fallu considérer la réaction (23) entre Br (présent dans le réacteur) et HO₂ : la concentration de Br est stationnaire au cours de la réaction, et définie principalement par les réactions (5) de consommation de Br, et (6a) de formation. Dans nos conditions expérimentales, les concentrations mesurées de Br étant légèrement plus faibles que celles de BrO et k₄₇/k₂₃ = 12-33 dans le domaine de températures considéré, on a pu considérer que la contribution de la réaction (23) aux profils de consommation de HO₂ pouvait être négligée.

D'autre part, les radicaux OH, produits dans la source de HO₂, peuvent conduire à la formation de HO₂ dans le réacteur par la réaction BrO + OH (49a) ou à sa consommation par la réaction :



$$k_{51} = 4,8 \times 10^{-11} \exp(250/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

La chimie initiée par le radical OH a été rendue négligeable, par l'ajout de Br₂ (qui piège les radicaux OH par la réaction (21)) dans le réacteur. Pour vérifier l'efficacité de cette méthode, l'expérience suivante a été menée à 298 K. Les cinétiques de consommation de HO₂ ont été mesurées en présence de fortes concentrations de Br₂ ($\approx 10^{14}$ molécule cm⁻³) et de faibles concentrations de OH ($< 0,03 \times [\text{HO}_2]_0$), puis avec de faibles concentrations de Br₂ ($\approx 10^{12}$ molécule cm⁻³) et de fortes concentrations de OH ($= 0,25 \times [\text{HO}_2]_0$). Les radicaux OH ont été détectés par conversion chimique en HOBr (via la réaction (21)). La figure III-11 représente ces deux expériences : en présence de OH, la constante de vitesse k₄₇ est sous-estimée d'environ 25% par

rapport aux mesures en absence de OH. Elle a été corrigée à l'aide d'une simulation numérique ajustant les profils expérimentaux de HO₂ et BrO et comprenant la réaction BrO + HO₂ (47), celles de OH avec Br₂ (21), BrO (49a), HO₂ (51) et la perte de HO₂ à la paroi.

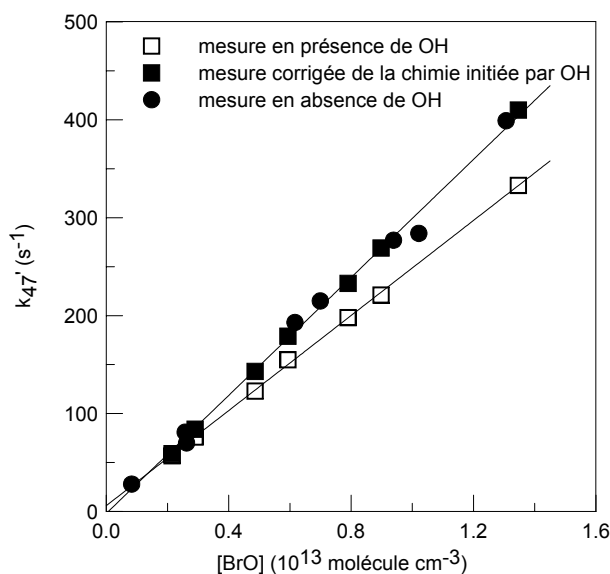


Figure III-11 : réaction BrO + HO₂

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en BrO à 298 K

Les valeurs de constantes de vitesse apparente obtenues en absence de OH et celles corrigées de la chimie initiée par OH sont en excellent accord. Les constantes de vitesse déterminées en excès de BrO et à différentes températures sont présentées dans le tableau III-4.

(c) étude cinétique par méthode relative

Cette troisième méthode a utilisé la réaction Br + HO₂ (23) comme référence. Les radicaux HO₂ ont été titrés par un mélange de BrO et Br en excès.



Alors, en considérant que $k_{47a} \approx k_{47}$, on peut écrire la consommation de HO₂ sous la forme :

$$-d\ln [\text{HO}_2] = (k_{47}[\text{BrO}] + k_{23}[\text{Br}]) dt$$

et par intégration, on obtient l'expression de la concentration des radicaux peroxyes :

$$[\text{HO}_2] = [\text{HO}_2]_0 \exp \{-(k_{47}[\text{BrO}] + k_{23}[\text{Br}])t\}$$

D'autre part, la formation de HOBr par la réaction (47) peut s'écrire :

$$d[\text{HOBr}]/dt = k_{47}[\text{BrO}][\text{HO}_2]$$

En remplaçant $[\text{HO}_2]$ par l'expression déterminée ci-dessus et en intégrant, on obtient alors :

$$[\text{HOBr}] = \frac{k_{47}[\text{BrO}][\text{HO}_2]_0}{k_{47}[\text{BrO}] + k_{23}[\text{Br}]} [1 - \exp \{-(k_{47}[\text{BrO}] + k_{23}[\text{Br}])t\}]$$

Lorsque t tend vers l'infini, l'expression se simplifie et devient :

$$[\text{HOBr}] = \frac{k_{47}[\text{BrO}]}{k_{47}[\text{BrO}] + k_{23}[\text{Br}]} [\text{HO}_2]_0$$

$$\text{ou encore : } \frac{[\text{HO}_2]_0}{[\text{HOBr}]} - 1 = \frac{k_{23}}{k_{47}} \times \frac{[\text{Br}]}{[\text{BrO}]}$$

Le rapport des deux constantes de vitesse peut donc être obtenu en traçant $[\text{HO}_2]_0/[\text{HOBr}] - 1$ en fonction du rapport $[\text{Br}]/[\text{BrO}]$.

Expérimentalement, le rapport $[\text{Br}]/[\text{BrO}]$ a été modifié soit en variant les concentrations de O_2 dans la décharge (entrée 3), soit en ajoutant de l'ozone par l'entrée 4. De plus, le rapport des concentrations $[\text{HO}_2]_0/[\text{HOBr}]$ a été déterminé sans recourir aux concentrations absolues : en effet en absence de Br dans le système (pour des concentrations d'ozone de l'ordre de 5×10^{14} molécule cm^{-3}), on peut considérer que les radicaux peroxyes sont totalement convertis en HOBr par la réaction (47), et le signal de HOBr correspond à $[\text{HO}_2]_0$. Lorsque les deux réactions ont lieu dans le système, le signal de HOBr correspond à la fraction de HO_2 qui a réagi avec BrO.

Les méthodes relatives ne s'appliquent que si les réactions secondaires sont négligeables : on a pu vérifier que, dans nos conditions expérimentales, les concentrations de OH étaient trop faibles ($< 0,03 \times [\text{HO}_2]_0$, et $[\text{HO}_2]_0 \approx 10^{12}$ molécule cm^{-3}) pour influencer de manière significative sur la chimie du système (via les réactions $\text{OH} + \text{Br}_2$ (21) et $\text{BrO} + \text{OH}$ (49a)). Les concentrations de Br et BrO présentées dans le tableau III-5 sont les valeurs moyennes observées durant le temps de réaction ($\approx 10^{-2}$

s), les variations de concentrations n'excédant pas 20%. La consommation de BrO par la réaction $\text{BrO} + \text{BrO}$ (6) (pour les plus fortes concentrations de BrO) est en effet compensée par sa régénération dans la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$ (5), conduisant à un état stationnaire pour Br et BrO. On s'est assuré de la consommation totale de HO_2 dans ces conditions en augmentant le temps de réaction et en n'observant pas de changement du signal de HOBr.

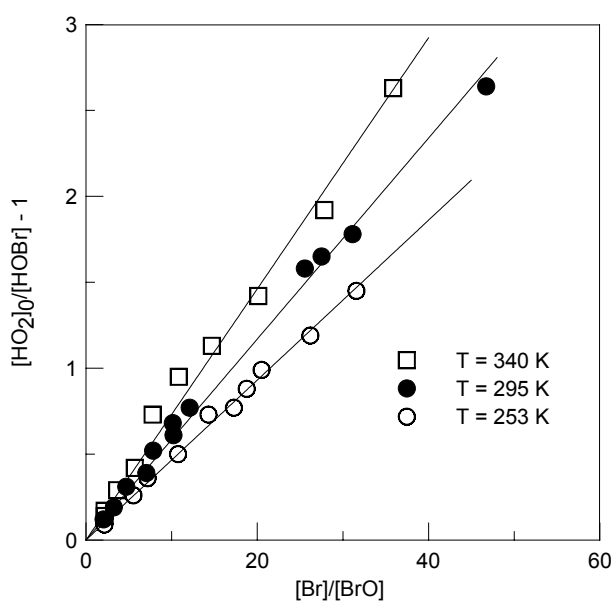


Figure III-12 : réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$

mesure relative de la constante de vitesse pour 3 températures

La pente de la droite $\{[\text{HO}_2]_0/[\text{HOBr}] - 1\}$ en fonction du rapport $[\text{Br}]/[\text{BrO}]$ (figure III-12) détermine le rapport des constantes de vitesse k_{23}/k_{47} . Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau III-5, ainsi que celles de k_{47} , déduites de ce rapport et des valeurs de k_{23} mesurées dans ce travail, aux trois températures étudiées.

TABLEAU III-5 : REACTION $\text{BrO} + \text{HO}_2$ – MESURES RELATIVES DE LA CONSTANTE DE VITESSE

T (K)	[Br] (10^{14})	[BrO] (10^{13})	[Br]/[BrO]	k_{23}/k_{47}	k_{23} (10^{-12})	k_{47} (10^{-11})
340	0,3 - 1,1	0,3 - 2,5	2,2 - 35,9	$0,073 \pm 0,010$	$1,97 \pm 0,30$	$2,70 \pm 0,77$
295	0,6 - 1,4	0,3 - 3,1	2,0 - 46,7	$0,058 \pm 0,007$	$1,71 \pm 0,26$	$2,95 \pm 0,80$
253	0,7 - 1,5	0,4 - 3,1	2,1 - 31,6	$0,046 \pm 0,006$	$1,44 \pm 0,22$	$3,13 \pm 0,88$

Les concentrations sont exprimées en molécule cm^{-3} , les constantes de vitesse en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

La figure III-13 représente la dépendance en température de k_{47} obtenue par les trois méthodes explicitées précédemment. On peut noter un bon accord entre ces résultats dans des conditions expérimentales très différentes.

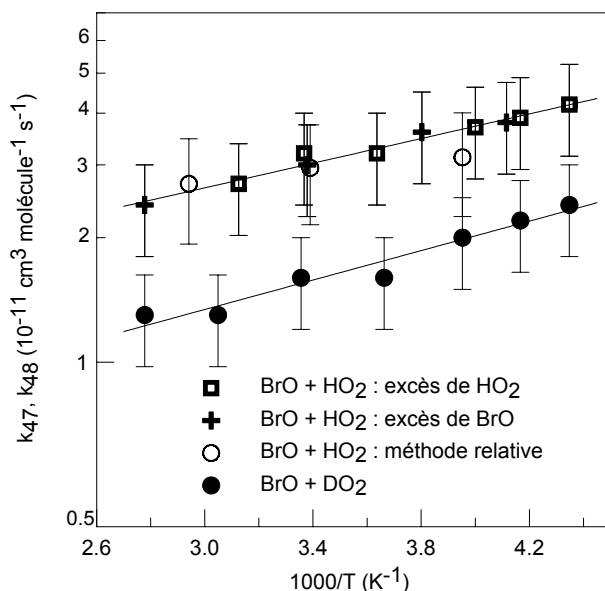


Figure III-13 : réactions $\text{BrO} + \text{HO}_2/\text{DO}_2$
dépendance en température de la constante de vitesse

Finalement l'expression d'Arrhenius s'écrit :

$$k_{47} = (9,4 \pm 1,5) \times 10^{-12} \exp\left[\frac{345 \pm 40}{T}\right] \text{cm}^3 \text{moléculaire}^{-1} \text{s}^{-1}$$

(dans le cas d'une énergie d'activation négative, l'expression n'a pas de sens physique mais permet de décrire la dépendance en température observée).

Pour une température donnée, l'incertitude sur la constante de vitesse est estimée à 25% ($\approx 10\%$ d'erreur statistique correspondant à deux fois l'écart-type et $\approx 15\%$ d'erreur systématique induite essentiellement par les étalonnages des réactifs). Les incertitudes sur les paramètres de l'expression d'Arrhenius correspondent à deux fois l'écart-type. Les données provenant des mesures relatives, bien que visibles sur le graphe, n'ont cependant pas été utilisées pour déterminer l'expression de k_{47} .

Réaction BrO + HO₂ (47) : étude mécanistique

Le rapport de branchement de la voie formant HBr et O₃ (47b) n'a été déterminé qu'à température ambiante (T = 298K), la formation simultanée des deux réactifs en concentrations élevées dans le système n'ayant pas été possible aux basses températures dans nos conditions expérimentales.

On rappelle que les deux voies possibles pour la réaction sont :



La détermination du chemin minoritaire (47b) passe par la détection des produits. Concernant HBr, celui-ci est également formé dans la réaction Br + HO₂ (23), Br provenant de la source de BrO (réaction (4)). Les expériences réalisées ont donc consisté à détecter O₃ formé par la voie (47b) dans des conditions optimales, c'est-à-dire à titrer BrO en concentration relativement élevée par un excès de HO₂. HOBr généré par la voie (47a) a également été détecté, ce qui permet de calculer le rapport :

$$k_{47b}/k_{47} \approx k_{47b}/k_{47a} = \Delta[\text{O}_3]_{(47b)}/\Delta[\text{HOBr}]_{(47a)}$$

Les concentrations initiales en réactifs et précurseurs étaient les suivantes : [Br₂] ≈ 5 × 10¹³, [H₂O₂] ≈ 4 × 10¹³, [HO₂] ≈ 8,5 × 10¹² et [BrO] ≈ 5 × 10¹² molécule cm⁻³. Pour 4,1 × 10¹² molécule cm⁻³ de BrO consommé, on a pu observer la formation de 4,15 × 10¹² molécule cm⁻³ de HOBr et aucun signal d'ozone mesurable (ce qui, dans nos conditions, correspond à une concentration maximale de 1,1 × 10¹⁰ molécule cm⁻³) pour un temps de réaction d'environ 10⁻² s.

On doit toutefois tenir compte de la chimie secondaire du système, la présence au maximum de 2 × 10¹³ molécule cm⁻³ d'atomes de Br formés dans les réactions O + Br₂ (4) et BrO + BrO (6) entraînant une consommation supplémentaire d'ozone par la réaction :



Ce mécanisme a été simulé et a conduit à la valeur $\Delta[\text{O}_3]_{(47b)}/\Delta[\text{HOBr}]_{(47a)} < 3,3 \times 10^{-3}$. Finalement, compte tenu des incertitudes, la limite supérieure suivante est recommandée :

$$k_{47b}/k_{47} < 4 \times 10^{-3} \text{ à } 298 \text{ K.}$$

Réaction $\text{BrO} + \text{DO}_2$ (48)

La cinétique de la réaction (48) a été étudiée de la même manière que celle de la réaction (47). Les concentrations des différentes espèces dans le réacteur étaient les suivantes : $[\text{Br}_2] \approx 10^{14}$, $[\text{D}_2\text{O}_2] \approx (6-8) \times 10^{12}$, $[\text{O}_3] \approx (1,5-2,0) \times 10^{14}$ et $[\text{DO}_2] \approx (0,8-1,2) \times 10^{12}$ molécule cm^{-3} . Des concentrations en DO_2 relativement élevées ont été utilisées de manière à réduire la contribution relative des isotopes O_2 au signal de DO_2 à $m/e=34$.

La présence de fortes concentrations de Br_2 rend négligeable la possible chimie secondaire initiée par les radicaux OD provenant de la source de DO_2 , via la réaction $\text{OD} + \text{Br}_2$ (22). Les atomes de brome formés dans la source de BrO peuvent réagir avec DO_2 selon la réaction (45), mais compte tenu des conditions (les concentrations de BrO sont 2 à 5 fois plus élevées que celles de Br et k_{48}/k_{45} varie entre 60 et 230 dans le domaine de températures étudié), la réaction (45) peut être considérée comme négligeable.

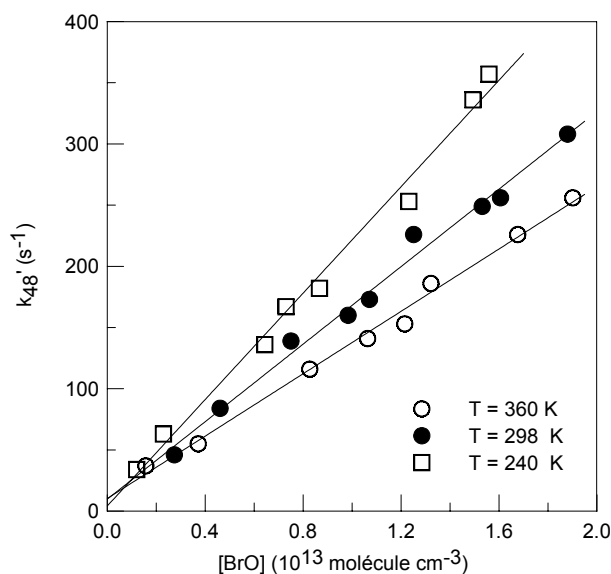


Figure III-14 : réaction $\text{BrO} + \text{DO}_2$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en BrO pour 3 températures

Les valeurs de $k'_{48} = k_{48} [\text{BrO}] + k_p$, corrigées au maximum de 10% de la diffusion de DO_2 , ont été déterminées en fonction de la concentration en BrO pour différentes températures (figure III-14). Le tableau III-6 présente les résultats obtenus pour k_{48} , dont la dépendance en température est reportée sur la figure III-13 (les incertitudes, de 25%, incluent erreurs statistique et systématique).

TABLEAU III-6 : REACTION $\text{BrO} + \text{DO}_2$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Nombre de cinétiques	T (K)	[BrO] (10^{12} molécule cm^{-3})	k_{48} (10^{-11} cm^3 molécule $^{-1}$ s^{-1})
8	360	1,6 - 19,0	$1,3 \pm 0,1$
8	328	1,2 - 19,8	$1,3 \pm 0,1$
9	298	2,7 - 18,8	$1,6 \pm 0,1$
8	273	1,7 - 15,3	$1,6 \pm 0,2$
8	253	1,5 - 16,4	$2,0 \pm 0,2$
8	240	1,2 - 15,6	$2,2 \pm 0,2$
6	230	1,4 - 9,5	$2,4 \pm 0,3$

Les incertitudes sur les valeurs de la constante de vitesse correspondent à deux fois l'écart-type (erreur statistique).

L'expression d'Arrhenius obtenue est la suivante :

$$k_{48} = (3,9 \pm 1,2) \times 10^{-12} \exp\left[\frac{410 \pm 80}{T}\right] \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

où les incertitudes sur le facteur pré-exponentiel et la température d'activation incluent les erreurs statistiques et systématiques.

▪ DISCUSSION

Cinétique de la réaction BrO + HO₂ (47)

Elle a fait l'objet de plusieurs études en fonction de la température et de la pression, qui sont résumées dans le tableau III-7.

TABLEAU III-7 : REACTION BrO + HO₂ → HOBr + O₂ – COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

Référence	a) Technique	P (torr)	T (K)	k ₄₇ (10 ⁻¹¹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	
				k ₄₇ = f(T)	k ₄₇ (298K)
Cox, 1982	PM/UV	760	303		0,5 ^{+0,5} _{-0,3}
Poulet, 1992	RED/SM	1	298		3,3 ± 0,5
Bridier, 1993	PE/UV	760	298		3,4 ± 1,0
Larichev, 1995	RED/SM	1	233-344	(0,48 ± 0,03) exp(580 ± 100/T)	3,3 ± 0,5
Elrod, 1996	RED/SM	100	210-298	(0,25 ± 0,08) exp(520 ± 80/T)	1,4 ± 0,3
Li, 1997	RED/SM	1	233-348	(0,31 ± 0,03) exp(540 ± 210/T)	b) 1,73 ± 0,61 c) 2,05 ± 0,64
Cronkhite, 1998	PE/UV/ ADLA	12 ; 25	296		2,0 ± 0,6
ce travail	RED/SM	1	230-360	(0,94 ± 0,14) exp(345 ± 40/T)	b) 3,2 ± 0,8 c) 3,0 ± 0,8

a) PM : photolyse modulée ; PE : photolyse éclair ; UV : spectroscopie d'absorption UV ; RED : réacteur à écoulement et à décharge ; SM : spectrométrie de masse ; ADLA : spectroscopie d'absorption par diode laser accordable.

b) excès de HO₂

c) excès de BrO

La valeur de k_{47} à température ambiante déterminée dans ce travail confirme les valeurs les plus élevées précédemment mesurées [Poulet, 1992 ; Bridier, 1993 ; Larichev, 1995]. En revanche, nous sommes en désaccord avec les valeurs plus récentes de Li et coll. [1997] et Cronkhite et coll. [1998], bien que les domaines d'incertitude se recouvrent. Les raisons de ce désaccord restent inexplicées.

La figure III-15 présente les dépendances en température obtenues pour k_{47} . On peut noter que la température d'activation déterminée dans ce travail est plus faible que celles mesurées dans trois études précédentes, bien que dans ce cas également les domaines d'incertitude se recouvrent.

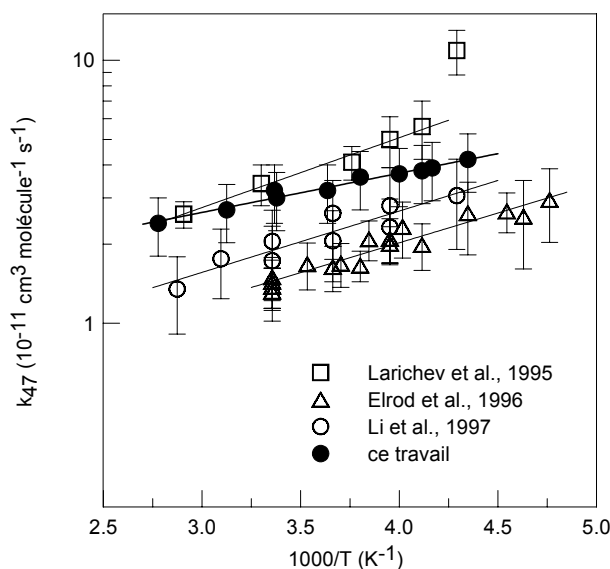


Figure III-15 : réaction $BrO + HO_2$

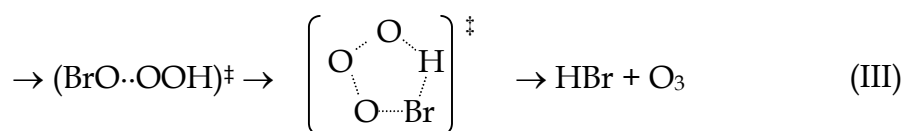
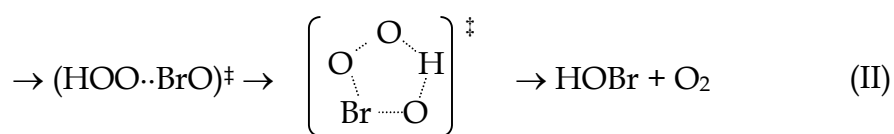
dépendance en température de la constante de vitesse et comparaison avec la littérature

Cette réaction a déjà été étudiée à l'aide du même appareillage expérimental dans ce laboratoire [Larichev, 1995] et un désaccord est visible aux plus basses températures. Une explication possible est avancée par Larichev et coll. : à la température la plus faible ($T=233$ K), des problèmes hétérogènes ont été observés ; on peut supposer que, dans une moindre mesure, ces problèmes ont pu également intervenir à des températures supérieures à 233 K, conduisant à une surestimation de la température d'activation. Lors de leur étude également, les radicaux HO_2 étaient générés par

réaction de Cl avec CH₃OH en présence de O₂, pouvant entraîner la formation de l'adduit HO₂-CH₃OH à basse température. De plus, la configuration du système pour l'introduction des réactifs était légèrement différente de celle utilisée dans ce travail : dans notre cas, les deux réactifs ont été introduits via l'injecteur mobile ce qui élimine les problèmes de réaction hétérogène des radicaux à la paroi extérieure de l'injecteur mobile (non traitée par la cire halogénée). Ce n'était pas le cas dans l'étude de Larichev et coll. [1995], pour laquelle l'entrée latérale (entrée 4) servait à introduire les radicaux peroxy. Enfin, aucune complication hétérogène n'a été observée lors de notre étude, même aux températures les plus basses. On peut rappeler que d'une part notre valeur a été obtenue dans des conditions expérimentales très différentes, à la fois en termes de concentrations des réactifs et de méthodes (excès de BrO, excès de HO₂, mesure relative), et que d'autre part les résultats sont compatibles entre eux.

Mécanisme de la réaction BrO + HO₂ (47)

Le mécanisme de la réaction (47) a été étudié lors de deux travaux précédents. Mellouki et coll. [1994] ont estimé une limite supérieure du rapport de branchement pour la voie (47b) à partir de l'étude de la réaction inverse entre HBr et O₃ et en utilisant les données thermodynamiques : $k_{47b}/k_{47} < 10^{-4}$ à 300 K. La seule étude directe, menée par Larichev et coll. [1995], a conclu à un rapport $k_{47b}/k_{47} < 0,015$ à 233 et 298 K. Cette étude suggère également plusieurs mécanismes possibles :



Le mécanisme (I), correspondant au transfert direct d'un atome d'hydrogène, est peu compatible avec la dépendance en température observée de la constante de vitesse. La réaction (47) procède donc plus probablement par les voies (II) et (III). Plusieurs études théoriques des intermédiaires de réaction ont été publiées : Guha et Francisco [1999] comme Kaltsoyannis et Rowley [2002] confirment que la formation de l'intermédiaire HOOBrO, suivi de sa dissociation en HOBr et O₂ (II), est le processus

énergétique le plus favorable, et qu'il est plus probable que l'espèce HOOOBr (première étape du mécanisme (III)) évolue vers la formation de HBr et O₃ (après passage par un cycle à 5 centres) que vers celle de HOBr et O₂ (ce qui impliquerait le passage par un cycle à 4 centres). Le rapport de branchement pour la voie (47b) est quant à lui estimé proche de zéro.

Cinétique de la réaction BrO + DO₂ (48)

La constante de vitesse de la réaction BrO + DO₂ (48) a été déterminée pour la première fois. L'effet isotopique observé sera discuté dans la partie I-C) de ce chapitre.

3. réaction BrO + OH/OD

▪ INTERET DE L'ETUDE

La réaction (49) entre BrO et OH n'a fait l'objet que de deux études à température ambiante [Bogan, 1996 ; Gilles, 2001], dont les valeurs de constantes de vitesse, bien que compatibles compte tenu des incertitudes, présentent néanmoins un écart important. Le mécanisme de la réaction n'a jamais été étudié. Ce travail a consisté à déterminer la constante de vitesse sur un large domaine de températures et le rapport de branchement de la voie minoritaire susceptible de former HBr. Aucune donnée n'était disponible pour la réaction (52) entre BrO et OD. L'étude d'une telle réaction isotopique, outre l'intérêt théorique qu'elle comporte, permet de mieux appréhender le mécanisme de la réaction BrO + OH.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réaction BrO + OH (49) a été étudiée dans le domaine de températures 230-355 K et pour une pression de 1 torr d'hélium. Elle a fait l'objet d'une étude cinétique par méthode absolue et relative. Une limite supérieure du rapport de branchement de la voie formant HBr (49b) a également été déterminée à 298 K.



La réaction $\text{BrO} + \text{OD}$ (52) a été étudiée dans le domaine de températures 230-320 K et pour une pression de 1 torr d'hélium. La dépendance en température de la constante de vitesse a été mesurée en excès de radicaux OD. Cette étude cinétique a été complétée par la détermination de la valeur du rapport de branchement de la voie formant DBr (52b) à 298 K.

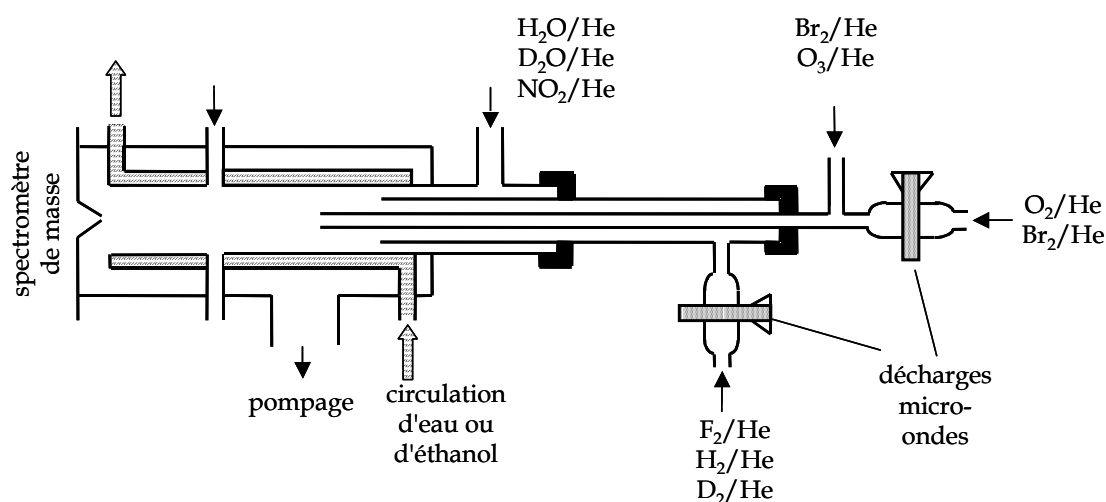


Figure III-16 : réactions $\text{BrO} + \text{OH}/\text{OD}$
dispositif expérimental

Lors de l'étude cinétique, les réactions $\text{O} + \text{Br}_2$ (4) et $\text{Br} + \text{O}_3$ (5) ont été utilisées pour générer les radicaux BrO . Les atomes de O requis par la réaction (4) proviennent de la dissociation de O_2 dans la décharge 1 (figure III-16), et Br_2 est ajouté par l'entrée 2. Les atomes de Br intervenant dans la réaction (5) ont quant à eux été formés par dissociation de Br_2 dans la décharge 1, l'entrée 2 permettant d'introduire l'ozone dans l'injecteur. Les radicaux OH/OD ont été générés par les réactions (10/11) ou (14/15), entre les atomes de H/D ou F (décharge 3), et NO_2 ou $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ en excès (entrée 4), respectivement.

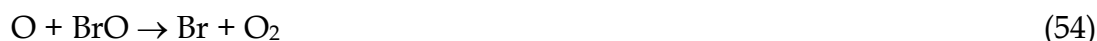
Les sources de OH utilisées génèrent des espèces susceptibles d'entraîner des réactions secondaires non négligeables dans le réacteur, principalement NO et O

formés soit directement dans la source (c'est le cas pour NO via la réaction $H + NO_2$ (10)), soit par les réactions :



Par conséquent, la concentration en NO est légèrement supérieure à la concentration initiale en radicaux hydroperoxydes, et contribue à la consommation du radical BrO par la réaction $BrO + NO$ (35).

La réaction entre F et H_2O/D_2O (14/15) est une source de OH/OD qui ne génère pas de NO. Cependant, les atomes d'oxygène sont susceptibles de réagir avec Br_2 (réaction (4)), entraînant la régénération de BrO, ou de conduire à sa consommation par la réaction :



$$k_{54} = 1,9 \times 10^{-11} \exp(230/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

L'influence de NO sur la chimie de la réaction principale étant plus facile à prendre en compte que celle des atomes de O, l'étude a été systématiquement effectuée en présence de NO_2 dans le réacteur (entrée 4) afin de convertir O en NO par la réaction (32).

▪ RESULTATS

Réaction BrO + OH (49)

Dans un premier temps, la cinétique de la réaction (49) a été étudiée en excès de OH, avec suivi de la consommation des radicaux BrO. Plusieurs méthodes ont été employées afin de vérifier que le système chimique comprenant de nombreuses réactions secondaires était correctement appréhendé. Dans un second temps, ce travail a cherché à déterminer le rapport de branchement de la voie minoritaire formant HBr (49b).

(a) mesure absolue de la constante de vitesse

La consommation de BrO par un excès de radicaux OH a été suivie afin de déterminer la constante de vitesse k_{49} . Les concentrations des précurseurs étaient les suivantes : $[Br_2] = (0,5-1,0) \times 10^{12}$ et $[NO_2] = (6-7) \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . Le tableau III-8 présente les conditions expérimentales de l'étude, les concentrations initiales de BrO dans le réacteur variant entre $1,5$ et $2,0 \times 10^{11}$ molécule cm^{-3} . La vitesse d'écoulement a été variée dans le domaine $1600-2200$ $cm\ s^{-1}$.

TABLEAU III-8 : REACTION BrO + OH - CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

T (K)	Nombre de cinétiques	[OH] ₀ (10 ¹² molécule cm ⁻³)	Source de OH	^{a)} Détection de OH	^{b)} k ₄₉ (10 ⁻¹¹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
355	8	0,6 - 7,3	H + NO ₂	OH ⁺	3,3 ± 0,8
323	6	0,7 - 6,7	H + NO ₂	OH ⁺	3,4 ± 0,9
320	8	0,6 - 8,0	H + NO ₂	HOBr ⁺	4,0 ± 1,0
320	7	0,7 - 7,4	F + H ₂ O	HOBr ⁺	3,5 ± 0,9
300	22	0,8 - 10,3	H + NO ₂	HOBr ⁺	3,6 ± 0,9
298	9	0,7 - 7,2	F + H ₂ O	HOBr ⁺	3,9 ± 1,0
273	8	0,6 - 7,2	H + NO ₂	HOBr ⁺	4,3 ± 1,1
270	8	0,8 - 6,4	F + H ₂ O	HOBr ⁺	4,0 ± 1,0
250	7	0,7 - 9,0	H + NO ₂	HOBr ⁺	4,3 ± 1,1
248	8	0,7 - 7,2	F + H ₂ O	HOBr ⁺	4,6 ± 1,2
230	8	0,6 - 5,8	H + NO ₂	OH ⁺	4,9 ± 1,2

- a) les radicaux OH ont été détectés sous forme de OH^+ (à $m/e=17$) ou sous forme de HOBr^+ (à $m/e=96/98$) après conversion chimique par ajout d'un excès de Br_2 (voir chapitre II, B- 3).
- b) l'incertitude représente 25% de la valeur de k_{49} , incluant les erreurs statistiques et systématiques.

Pour chaque cinétique, les constantes de vitesse apparente mesurées sont corrigées de la diffusion de BrO dans l'hélium. La consommation de BrO observée est due à la réaction (49), à la réaction (35) entre BrO et NO et à la perte à la paroi des radicaux. La réaction (47) qui pourrait intervenir entre BrO et HO_2 est négligeable, compte tenu des faibles concentrations de BrO d'une part, et de la réaction rapide entre OH et HO_2 (51) d'autre part. Par conséquent, l'expression suivante de la constante de vitesse apparente de la réaction (49) peut être déterminée :

$$k_{49}'_{\text{mesuré}} = k_{49} [\text{OH}] + k_{35}[\text{NO}] + k_{\text{paroi}}$$

Les constantes de vitesse apparente corrigées ($k_{49} [\text{OH}] + k_{\text{paroi}}$) peuvent donc être recalculées, connaissant les concentrations de NO dans le réacteur. Un exemple des valeurs de k_{49}' obtenues en fonction de la concentration en OH, avec et sans cette correction de la contribution de la réaction (35), est montré sur la figure III-17. La correction sur $k_{49}'_{\text{mesuré}}$ est de l'ordre de 50% dans ce cas.

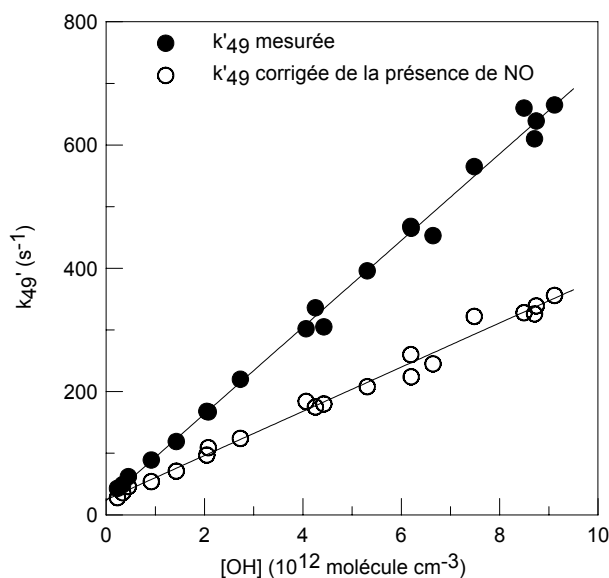


Figure III-17 : réaction $\text{BrO} + \text{OH}$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en OH

(source de OH : $\text{H} + \text{NO}_2$) en présence de NO à 300 K

La figure III-18 présente un cas similaire, mais pour lequel la source de OH utilisée est la réaction (14) entre F et H₂O. Dans ce cas, la principale source de NO n'est plus la source de OH, mais la réaction (32) entre NO₂ et les atomes O formés par la réaction OH + OH (30). Les corrections sont alors plus importantes pour les concentrations les plus élevées en radicaux OH.

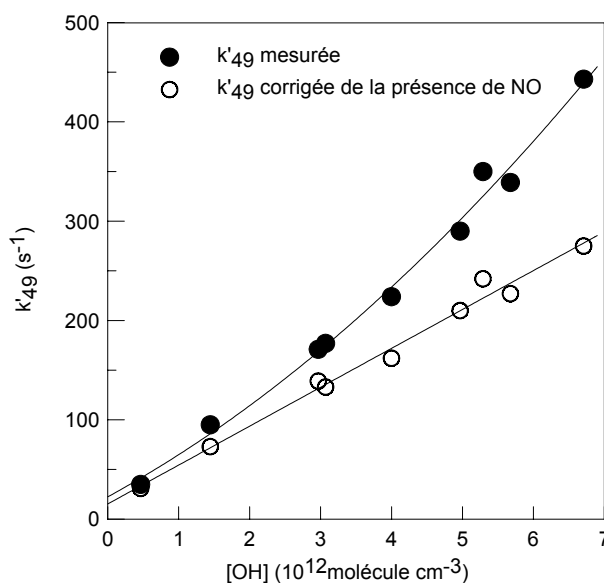


Figure III-18 : réaction BrO + OH

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en OH

(source de OH : F + H₂O), en présence de NO à 298 K

Quelle que soit la source de OH, la dépendance linéaire observée entre les constantes de vitesse apparente corrigées et les concentrations de [OH] conforte l'idée que l'influence de la réaction entre BrO et NO (35) est correctement prise en compte dans le système.

Il faut signaler qu'une consommation du réactif en excès (les radicaux OH) a pu être observée (généralement inférieure à 20%, elle a atteint jusqu'à 50% pour quelques expériences). Cette consommation de OH est due à sa réaction avec BrO (49), HO₂ (51), Br₂ (21), OH (30), NO₂ (55) et à la perte à la paroi de OH.



$$k_{55} = 2,4 \times 10^{-30} (T/300)^{-3,1} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (M = air) [Sander, 2000]}$$

La valeur de k_{55} avec He comme partenaire de collision peut être divisée par un facteur 2 à 3. Par comparaison, Bossard et coll. [1988] préconise pour la réaction entre OD et NO₂ des valeurs de constantes de vitesse de $4,05 \times 10^{-30}$ et $1,27 \times 10^{-30}$ cm⁶ molécule⁻² s⁻¹ pour M = N₂ et He, respectivement. Pour vérifier que la consommation de OH était négligeable, les cinétiques de décroissance de BrO ont été simulées en tenant compte des profils expérimentaux de OH, et les résultats obtenus pour k_{49} présentaient un écart maximum de 5% avec les valeurs obtenues en utilisant la valeur moyenne des concentrations de OH observées sur la distance de réaction.

La détection des radicaux OH sous forme de HOBr⁺ (m/e=96/98) peut entraîner une surestimation des concentrations de OH : en effet, HOBr peut également être produit par les réactions (47) entre BrO et HO₂ (généralisé par la réaction (49)), et (21) entre OH et Br₂ non dissocié (provenant de la source de BrO). Cependant, en absence de Br₂ ajouté dans le système par l'entrée 5, on peut observer la concentration de HOBr due à ces réactions secondaires et la soustraire à celle observée lorsque Br₂ est ajouté à l'extrémité en aval du réacteur. Ces concentrations additionnelles de HOBr étaient toujours beaucoup plus faibles que celles correspondant aux concentrations en radicaux OH.

Les résultats obtenus pour k_{49} sont présentés dans le tableau III-8 et également sur la figure III-19.

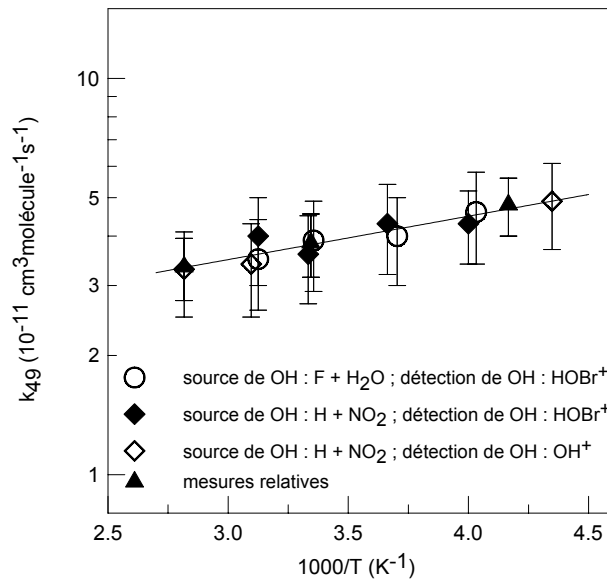


Figure III-19 : réaction $\text{BrO} + \text{OH}$
dépendance en température de la constante de vitesse

On peut noter un bon accord entre les mesures de constantes de vitesse effectuées avec des méthodes de production et de détection différentes des radicaux OH. Les incertitudes de 25% représentent l'erreur statistique et systématique (dont 10% pour les concentrations de OH).

(b) *mesures relatives de la constante de vitesse*

☞ Cette seconde méthode a utilisé la réaction $\text{OH} + \text{Br}_2$ (21) comme référence. Les radicaux OH ont été titrés par un mélange de BrO et Br₂ en excès.



Alors on peut écrire la consommation de OH sous la forme :

$$-\text{dln} [\text{OH}] = (k_{49}[\text{BrO}] + k_{21}[\text{Br}_2]) \text{d}t$$

et par intégration, on obtient l'expression de la concentration des radicaux OH :

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \exp \{-(k_{49}[\text{BrO}] + k_{21}[\text{Br}_2])t\}$$

D'autre part, la formation de HOBr par la réaction (21) peut s'écrire :

$$\text{d}[\text{HOBr}]/\text{d}t = k_{21}[\text{OH}][\text{Br}_2]$$

En remplaçant [OH] par l'expression déterminée ci-dessus et en intégrant, on obtient :

$$[\text{HOBr}] = \frac{k_{21}[\text{Br}_2][\text{OH}]_0}{k_{21}[\text{Br}_2] + k_{49}[\text{BrO}]} [1 - \exp \{-(k_{49}[\text{BrO}] + k_{21}[\text{Br}])t\}]$$

Lorsque t tend vers l'infini, l'expression se simplifie et devient :

$$[\text{HOBr}] = \frac{k_{21}[\text{Br}_2]}{k_{21}[\text{Br}_2] + k_{49}[\text{BrO}]} [\text{OH}]_0$$

ou encore : $\frac{[\text{OH}]_0}{[\text{HOBr}]} - 1 = \frac{k_{49}}{k_{21}} \times \frac{[\text{BrO}]}{[\text{Br}_2]}$

Le rapport des deux constantes de vitesse k_{49}/k_{21} peut donc être obtenu en traçant $([\text{OH}]_0/[\text{HOBr}] - 1)$ en fonction du rapport $[\text{BrO}]/[\text{Br}_2]$.

Expérimentalement, le rapport $[\text{BrO}]/[\text{Br}_2]$ a été modifié soit en variant les concentrations de Br_2 (entrée 4) ou celles de O_2 dans la décharge (entrée 3), soit en ajoutant de l'ozone par l'entrée 4. Un des principaux avantages de la méthode est que le rapport des constantes de vitesse k_{49}/k_{21} s'affranchit de la détermination des concentrations absolues des espèces. En effet, en absence de BrO dans le système, les radicaux OH sont totalement convertis en HOBr par la réaction (21), et le signal de HOBr correspond à $[\text{OH}]_0$. Lorsque les deux réactions ont lieu dans le système, le signal de HOBr correspond à la fraction de OH qui a réagi avec BrO . De la même façon, la méthode d'étalonnage de BrO via la réaction (5), où les atomes Br générés dans la décharge dans Br_2 sont totalement consommés par un excès d'ozone, permet d'exprimer les signaux de BrO en fonction de ceux de Br_2 .

Pour que la méthode soit applicable, il faut s'assurer que les réactions secondaires sont négligeables. Ainsi, les concentrations initiales en radicaux OH sont trop faibles pour que la réaction $\text{OH} + \text{OH}$ (30) influe sur la cinétique. Toutefois, il a fallu tenir compte de la formation de HOBr par la réaction (47) entre BrO et HO_2 . Les radicaux peroxy sont produits par la réaction (49), la réaction (56) étant négligeable dans nos conditions :



$$k_{56} = 1,6 \times 10^{-12} \exp(-940/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{DeMore, 1997}]$$

Afin de distinguer les sources primaire et secondaire de HOBr, on a utilisé des radicaux OH marqués isotopiquement, ^{18}OH , formés par la réaction (14) entre F et un excès de H_2^{18}O , et introduits par l'injecteur central. Dans ce cas, les réactions suivantes se produisent dans le réacteur :



H^{18}OBr a été détecté à $m/e=100$ et la figure III-20 représente le rapport $([^{18}\text{OH}]_0/[\text{H}^{18}\text{OBr}] - 1)$ en fonction du rapport $[\text{BrO}]/[\text{Br}_2]$ à 240 K. La pente de la droite obtenue correspond au rapport des constantes de vitesse k_{49}/k_{21} . Les résultats pour trois températures sont résumés dans le tableau III-9.

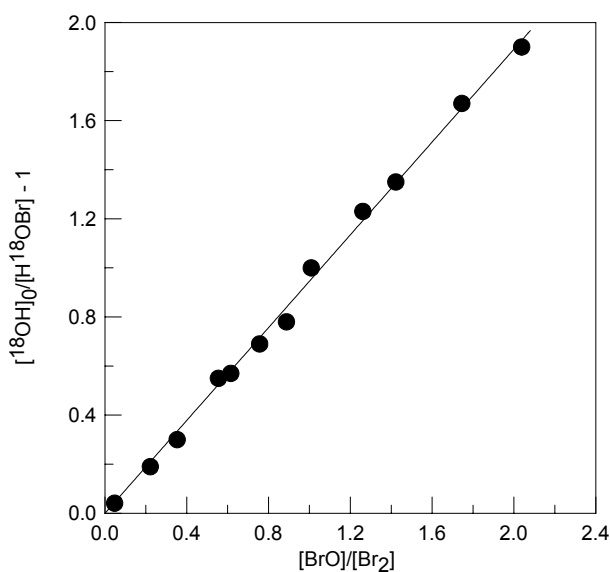


Figure III-20 : réaction $\text{BrO} + \text{OH}$

mesure relative de la constante de vitesse à 240 K

TABLEAU III-9 : REACTION $\text{BrO} + \text{OH}$ - MESURES RELATIVES DE LA CONSTANCE DE VITESSE

T (K)	$[\text{OH}]_0$ (10^{11})	$[\text{BrO}]$ (10^{13})	$[\text{Br}_2]$ (10^{13})	$[\text{BrO}]/[\text{Br}_2]$	k_{49}/k_{21}	k_{49} ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
355	3,0	1,0 - 4,2	2,0 - 9,2	0,11 - 1,57	$0,91 \pm 0,02$	$3,35 \pm 0,60$
299	2,5	1,1 - 4,4	2,6 - 7,8	0,15 - 1,45	$0,92 \pm 0,03$	$3,85 \pm 0,70$

Les concentrations sont exprimées en molécule cm^{-3} . L'incertitude sur le rapport des constantes de vitesse correspond à 1σ , celle sur k_{49} combine cette incertitude de 1σ et l'incertitude sur la valeur de k_{21} (15%).

Une autre approche de la méthode relative mise en œuvre pour l'étude de la réaction (49) est représentée sur la figure III-21. Les cinétiques de consommation de Br_2 (provenant de la source de BrO) et de BrO ont été suivies simultanément lors de leur réaction avec un excès de OH . La détermination des constantes de vitesse apparente pour les deux réactions en jeu (21) et (49) a fourni des valeurs similaires, impliquant que le rapport des constantes de vitesse k_{21}/k_{49} est proche de 1 à 300 K, correspondant à la valeur $k_{49} = 3,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, proche de celle obtenue à 299 K et présentée dans le tableau III-9.

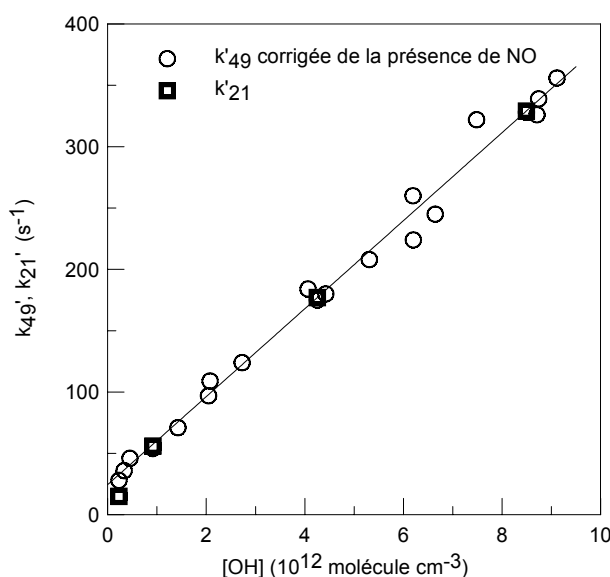


Figure III-21 : réactions $\text{BrO} + \text{OH}$ et $\text{Br}_2 + \text{OH}$

constantes de vitesse apparente en fonction de la concentration en OH , en présence de NO à 300 K

Les résultats obtenus par les deux méthodes (absolue et relative) sont en très bon accord (figure III-19). L'expression d'Arrhenius exprime la dépendance en température entre 230 et 355 K, déduite de ces valeurs :

$$k_{49} = (1,65 \pm 0,30) \times 10^{-11} \exp\left[\frac{250 \pm 50}{T}\right] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où les incertitudes représentent deux fois l'écart-type.

(c) mesure du rapport de branchement de la voie formant HBr (49b)

Dans le cadre de cette étude mécanistique, il a fallu s'attacher à détecter de très faibles quantités de HBr, d'une part parce que le rapport de branchement attendu pour la voie (49b) est lui-même très faible, et d'autre part parce que le signal de base à $m/e=80/82$ est relativement élevé dès lors que des espèces bromées sont présentes dans le réacteur, et en particulier lors de l'utilisation d'une décharge dans Br_2 . Les expériences ont donc été menées avec des concentrations élevées en réactifs (OH et BrO), entraînant de nombreuses réactions secondaires.

Les radicaux BrO ont été produits par la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$ (5). L'ozone était introduit par l'entrée 1. La réaction $\text{F} + \text{HBr}$ (3), où un excès d'atomes de F (dissociation de F_2 dans la décharge 3) consomme totalement HBr (entrée 4), a servi à générer les atomes de brome. Les réactions de F avec H_2 (12) et D_2 (13) (entrée 2) permettent de consommer les atomes de fluor restants (et d'éviter les réactions secondaires possibles, notamment avec O_3) pour former les radicaux H et D respectivement, eux-mêmes réagissant avec NO_2 (entrée 2) via les réactions (10/11) pour produire les radicaux OH/OD.

Ces sources de radicaux permettent d'obtenir des concentrations de l'ordre de 10^{13} molécule cm^{-3} de réactifs et évitent la présence de Br_2 dans le système, susceptible à la fois d'entraîner des concentrations élevées de HBr résiduel aux masses $m/e=80/82$, et de favoriser une consommation rapide des radicaux OH par la réaction $\text{OH} + \text{Br}_2$ (21).

Les concentrations de huit espèces chimiques impliquées dans le système ont été suivies en fonction du temps de réaction : OH, BrO, Br, HO_2 , NO_2 , NO, HOBr et HBr. Le mécanisme utilisé pour la simulation des profils cinétiques est présenté dans le tableau III-10. Les constantes de vitesse k_{49a} et k_{49b} ont été variées, et déterminées par

le meilleur ajustement entre les profils expérimentaux et simulés de consommation de OH et de formation de HBr.

TABLEAU III-10 : REACTION $\text{BrO} + \text{OH} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$ – MECANISME UTILISE PAR LA SIMULATION NUMERIQUE A 298 K

Réaction	Constante de vitesse	Référence
$\text{OH} + \text{BrO} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	k_{49b} , variée	
$\text{OH} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{HO}_2$	k_{49a} , variée	
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,1 \times 10^{-10}$	DeMore, 1997
$\text{HO}_2 + \text{BrO} \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	$3,1 \times 10^{-11}$	ce travail
$\text{HO}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$1,7 \times 10^{-12}$	ce travail
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$8,1 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2 \text{O}_2$	$2,0 \times 10^{-15}$	DeMore, 1997
$\text{BrO} + \text{NO} \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$2,1 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{Br} + \text{O}_2$	$2,7 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	$0,5 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$6,8 \times 10^{-14}$	DeMore, 1997
$\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \times 10^{-11}$	Bedjanian, 1999c
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^{-12}$	Bedjanian, 1999a
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$3,3 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$5,9 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
$\text{O} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$4,1 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$2,9 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$1,3 \times 10^{-10}$	DeMore, 1997
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \times 10^{-14}$	DeMore, 1997
$\text{BrO} + \text{paroi} \rightarrow$	5 s^{-1}	ce travail
$\text{OH} + \text{paroi} \rightarrow$	5 s^{-1}	ce travail
$\text{HO}_2 + \text{paroi} \rightarrow$	5 s^{-1}	ce travail

Les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires sont exprimées en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La figure III-22 montre un exemple de cinétiques expérimentales et simulées obtenues à l'aide du mécanisme présenté ci-dessus. Bien que la simulation n'ait ajusté que les profils de OH et HBr, on peut noter un très bon accord (écarts inférieurs à 10%) entre les valeurs de concentrations mesurées et calculées pour les six autres espèces. Le temps de réaction initial correspond au premier point d'observation au début de la zone réactionnelle.

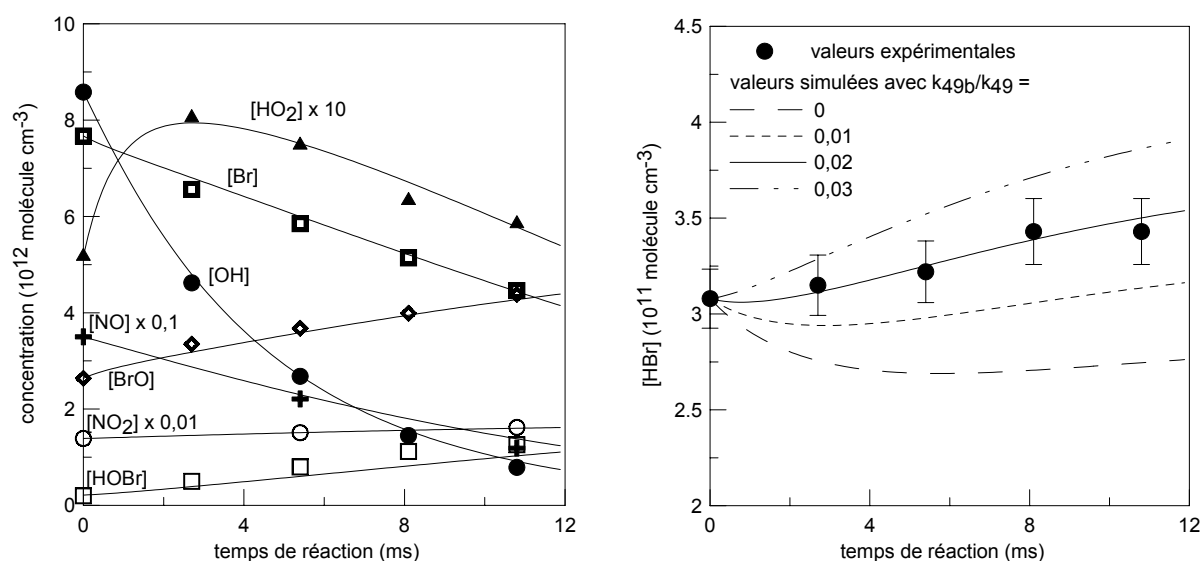


Figure III-22 : réaction $\text{BrO} + \text{OH}$

exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits)
pour 8 espèces détectées lors de l'étude de la réaction (49b)

Le mécanisme utilisé pour définir les profils de toutes ces espèces est relativement complexe. Cependant, seules trois réactions ont une influence significative sur le profil de HBr : les réactions (49b) et (23), conduisant à la formation de HBr, et la réaction (57) entraînant sa consommation :



$$k_{57} = 5,3 \times 10^{-12} \exp(225/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Bedjanian, 1999c]}$$

Par conséquent, les profils simulés de HBr sont sensibles aux constantes de vitesse de ces trois réactions et aux profils expérimentaux de Br, BrO, OH et HO₂. Outre le fait

que ces espèces ont été détectées de manière directe, l'adéquation observée entre les profils expérimentaux et simulés (figure III-22a) avec le mécanisme utilisé tend à confirmer que le système chimique est correctement appréhendé.

La figure III-22b montre que les profils de HBr sont sensibles aux variations de la constante de vitesse k_{49b} (représentée ici sous forme du rapport de branchement k_{49b}/k_{49} , avec $k_{49} = 3,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-11.

TABLEAU III-11 : REACTION $\text{BrO} + \text{OH} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS A 298 K

$[\text{OH}]_0$ ($10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$)	$[\text{BrO}]_0$ ($10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$)	k_{49a} ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{49b} ($10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
7,3	4,6	$3,7 \pm 0,2$	$6,7 \pm 1,0$
7,8	4,3	$3,6 \pm 1,0$	$6,6 \pm 1,0$
8,2	6,3	$3,5 \pm 0,5$	$4,2 \pm 1,2$
8,6	2,6	$3,7 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,6$
9,2	3,0	$3,6 \pm 0,4$	$8,4 \pm 1,4$

Les incertitudes sur les constantes de vitesse correspondent à un niveau de confiance de 95% établi par la procédure de simulation.

On peut noter que les valeurs de constante de vitesse totale de la réaction (49), $k_{49} = k_{49a} + k_{49b}$, sont en bon accord avec les résultats de l'étude cinétique, bien qu'obtenus dans des conditions expérimentales totalement différentes. La valeur moyenne déduite pour k_{49b} est :

$$k_{49b} = (6,7 \pm 1,9) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

où les incertitudes correspondent à un niveau de confiance de 95% établi par la procédure de simulation.

Dans nos conditions, la contribution de la réaction (49b) à la formation observée de HBr était de $(50 \pm 10\%)$. On a cherché à estimer l'influence des réactions (23) et (57). Les résultats obtenus sont sensibles à la valeur de k_{23} à 298 K. En utilisant les valeurs

$1,5 \times 10^{-12}$ et $2,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, on modifie la valeur de k_{49b} de +20% et -30% respectivement. L'influence de la réaction (57) est double : d'une part, bien que sa constante de vitesse soit bien connue, une variation de $\pm 10\%$ (dans les limites de l'incertitude) entraîne une variation de la valeur de k_{49b} de +20% et -6% respectivement ; d'autre part, comme la vitesse de formation de HBr dépend de la concentration absolue en HBr, alors la cinétique de HBr (qui fournit la valeur de k_{49b}) dépend de la concentration initiale de HBr dans le réacteur :

$$d[\text{HBr}] = k_{49b}[\text{OH}][\text{BrO}]dt + k_{23}[\text{Br}][\text{HO}_2]dt - k_{57}[\text{OH}][\text{HBr}]dt$$

A cet égard, le signal détecté à $m/e=80$ peut être dû à HBr présent dans le système, mais aussi à des contributions d'autres espèces ou à HBr^+ formé dans la source d'ions par exemple. Dans les calculs effectués ci-dessus, la totalité du signal observé à $m/e=80$ a été attribuée à HBr présent dans le réacteur. Par conséquent, le résultat obtenu ne peut être considéré que comme une limite supérieure de la valeur k_{49b} à 298 K :

$$k_{49b} < 1,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{ou } k_{49b}/k_{49} < 0,03$$

Réaction $\text{BrO} + \text{OD}$ (52)

Cette réaction a été étudiée de manière similaire à la réaction (49). Dans le cadre de l'étude mécanistique, nous avons précisé à 298 K la valeur de la constante de vitesse de la réaction (58), qui a un impact direct sur les cinétiques des deux espèces-clés impliquées dans la cinétique de DBr : OD et DO_2 .



(a) étude de la cinétique de la réaction $\text{OD} + \text{DO}_2$ (58)

Les radicaux OD et DO_2 ont été générés par les réactions $\text{F} + \text{D}_2\text{O}$ (15) et $\text{F} + \text{D}_2\text{O}_2$ (17) entre les atomes F (produits par dissociation de F_2 dans la décharge 1, figure III-23) et un excès de D_2O_2 en solution dans D_2O .

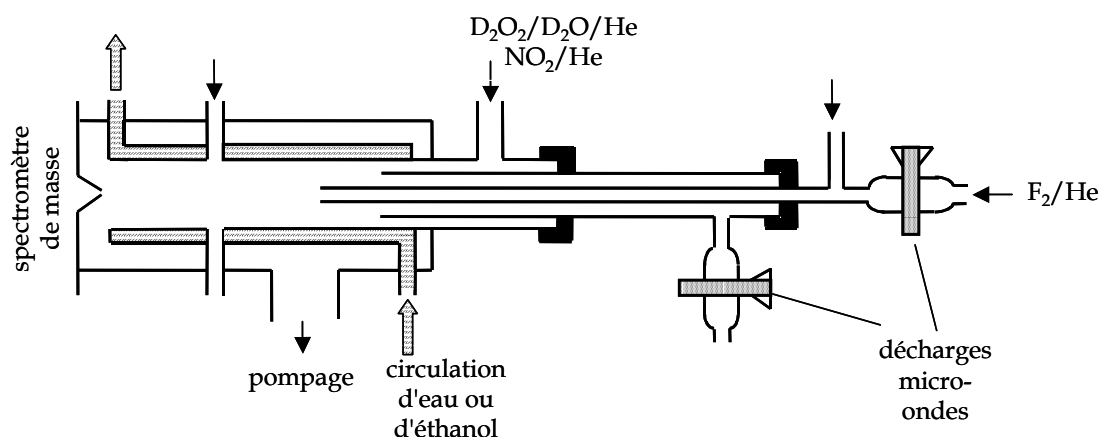
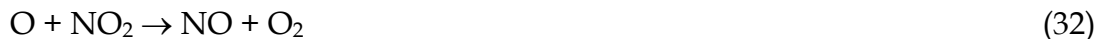


Figure III-23 : réaction $OD + DO_2$
dispositif expérimental

Cette source forme d'autres espèces actives :



Pour éviter ces réactions, NO_2 a été ajouté dans le réacteur par l'entrée 4, $[NO_2] = 0,5-1,0 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} , afin de convertir chimiquement les atomes de O et D à l'origine de cette chimie secondaire :



$$k_{32} = 6,5 \times 10^{-12} \exp(120/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$



Les espèces présentes dans le réacteur (OD , DO_2 , NO , NO_2 , D_2O_2) ont été détectées et étalonnées. Dans nos conditions, on a toujours observé un excès de OD par rapport à DO_2 , et la constante de vitesse a donc été déterminée à partir des cinétiques de consommation de DO_2 . Cette décroissance est due à la réaction de DO_2 avec OD (58), NO (20) et à la perte à la paroi des radicaux DO_2 . On peut donc exprimer la constante de vitesse apparente $k_{58}'_{\text{mesuré}} = k_{58}[OD] + k_{20}[NO] + k_p$. Les valeurs k_{58}' ont été corrigées de la diffusion de DO_2 dans l'hélium (<7%) et la contribution de la réaction (20) peut facilement être extraite pour obtenir les valeurs $k_{58}' = k_{58}[OD] + k_p$, en utilisant pour constante de vitesse de la réaction (20) la valeur de la réaction

analogue $\text{HO}_2 + \text{NO}$ (19) à 298 K : $k_{19} = 8,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette contribution intervient au maximum pour 12% dans la constante de vitesse apparente mesurée. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-24. La concentration moyenne de OD dans la zone réactionnelle a été utilisée (dans quelques expériences, les radicaux OD sont à moitié consommés). La pente de la droite obtenue par régression linéaire fournit la valeur :

$$k_{58} = (3,8 \pm 0,9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

où les incertitudes incluent erreurs statistique et systématique.

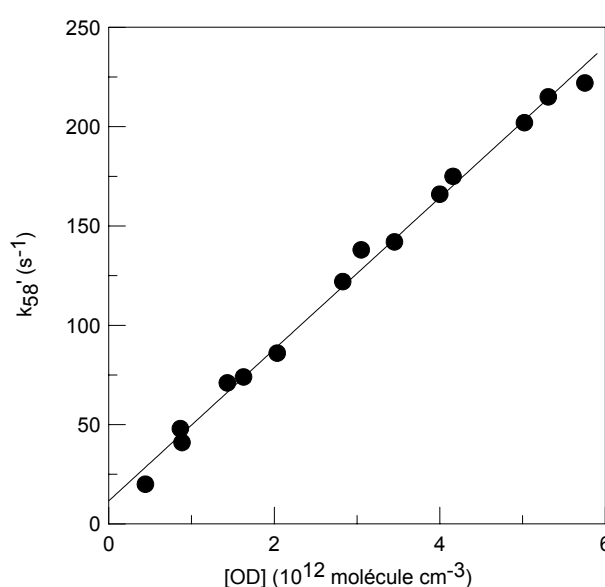


Figure III-24 : réaction $\text{OD} + \text{DO}_2$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en OD à 298 K

La présence de D_2O_2 dans le réacteur peut entraîner la régénération des radicaux DO_2 par la réaction :



$$k_{60} = 1,75 \times 10^{-12} \exp(-320/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Vaghjani, 1989]}$$

Cependant, dans nos conditions expérimentales ($[\text{D}_2\text{O}_2] \approx 1,0 \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$ et $[\text{DO}_2]_0 = (0,5-1,0) \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$), le rapport $k_{60}[\text{D}_2\text{O}_2]/k_{58}[\text{OD}]$ est toujours très inférieur à 1, c'est-à-dire que la vitesse de consommation de DO_2 par sa réaction avec OD est toujours beaucoup plus élevée que sa vitesse de formation par la réaction (60). Par conséquent, l'impact de la réaction (60) peut être négligé.

(b) étude cinétique de la réaction $\text{BrO} + \text{OD}$

La cinétique de la réaction (52) a été étudiée en excès de OD, avec suivi de la consommation des radicaux BrO. Les concentrations des précurseurs étaient les suivantes : $[\text{Br}_2] = (0,5-1,0) \times 10^{12}$, $[\text{D}_2\text{O}] = (1-2) \times 10^{14}$, $[\text{NO}_2] = (6-7) \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . Le tableau III-12 présente les conditions expérimentales de l'étude, les concentrations initiales de BrO dans le réacteur variant entre $1,5$ et $2,0 \times 10^{11}$ molécule cm^{-3} .

TABLEAU III-12 : REACTION $\text{BrO} + \text{OD}$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

T (K)	Nombre de cinétiques	$[\text{OD}]_0$ (10^{12} molécule cm^{-3})	Source de OD	k_{52} (10^{-11} cm^3 molécule $^{-1}$ s $^{-1}$)
320	8	0,6 - 8,9	F + D ₂ O	$3,4 \pm 0,8$
299	9	0,5 - 8,2	F + D ₂ O	$3,7 \pm 0,9$
293	6	0,7 - 7,3	D + NO ₂	$3,9 \pm 1,0$
273	8	0,7 - 8,8	F + D ₂ O	$3,6 \pm 0,9$
270	8	0,6 - 7,9	D + NO ₂	$4,0 \pm 1,0$
248	9	0,4 - 7,9	F + D ₂ O	$4,2 \pm 1,1$
230	6	0,6 - 3,4	D + NO ₂	$4,7 \pm 1,2$

Les incertitudes sur les valeurs de k_{52} (correspondant à 25%) incluent les erreurs statistiques et systématiques.

Les valeurs de la constante de vitesse apparente k_{52}' ont été corrigées de la contribution de la réaction (35) entre BrO et NO. La figure III-25 montre un exemple de résultats obtenus pour différentes températures. Les valeurs de constantes de vitesse sont répertoriées dans le tableau III-12.

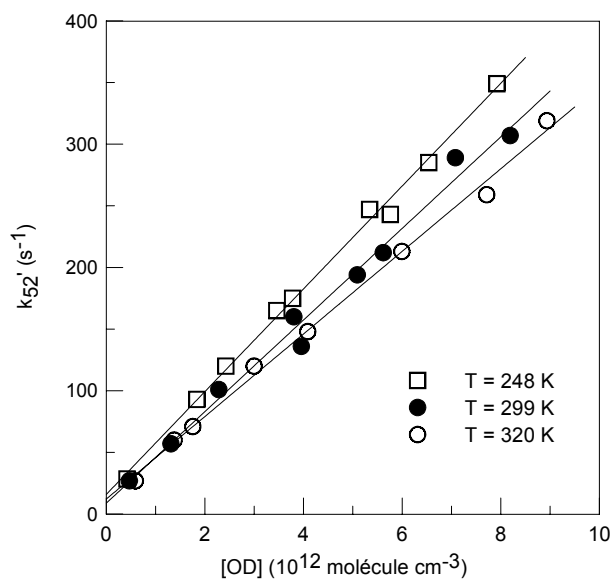


Figure III-25 : réaction $BrO + OD$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en OD pour 3 températures

La dépendance en température de la réaction (52) est présentée sur la figure III-26. On note un bon accord pour les deux sources de radicaux OD utilisées.

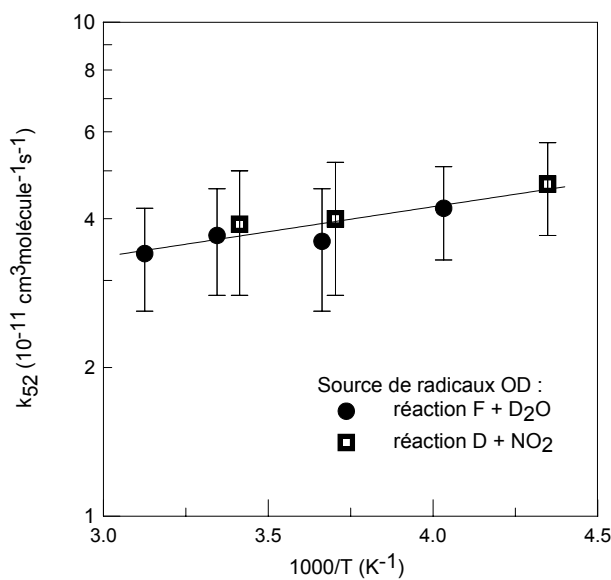


Figure III-26 : réaction $BrO + OD$

dépendance en température de la constante de vitesse

L'expression d'Arrhenius obtenue est :

$$k_{52} = (1,7 \pm 0,6) \times 10^{-11} \exp\left[\frac{230 \pm 100}{T}\right] \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

où les incertitudes représentent deux fois l'écart-type.

(c) étude mécanistique de la réaction $\text{BrO} + \text{OD}$

On a cherché à déterminer le rapport de branchement de la voie (52b) formant DBr selon une procédure similaire à celle de l'étude du mécanisme de la réaction (49b). On s'attend de la même manière qu'avec HBr à détecter de très faibles quantités de DBr produit, mais cette étude mécanistique est simplifiée par le fait que le signal résiduel à $m/e=81/83$ est plutôt faible. Les concentrations initiales des précurseurs étaient : $[\text{O}_3] = (3,3-9,0) \times 10^{14}$, $[\text{Br}_2] = (4,3-11,9) \times 10^{12}$, $[\text{NO}] = (1,0-7,1) \times 10^{13}$, $[\text{NO}_2] = (0,4-1,5) \times 10^{14} \text{molécule cm}^{-3}$. Le système met en jeu de nombreuses réactions secondaires qui nécessitent la simulation des profils cinétiques des différentes espèces. Les cinétiques de OD, DO_2 , Br, BrO, DBr, DOBr, NO, NO_2 ont été suivies. La figure III-27 présente un exemple de profils expérimentaux et simulés, dont l'accord montre que le mécanisme est correctement appréhendé.

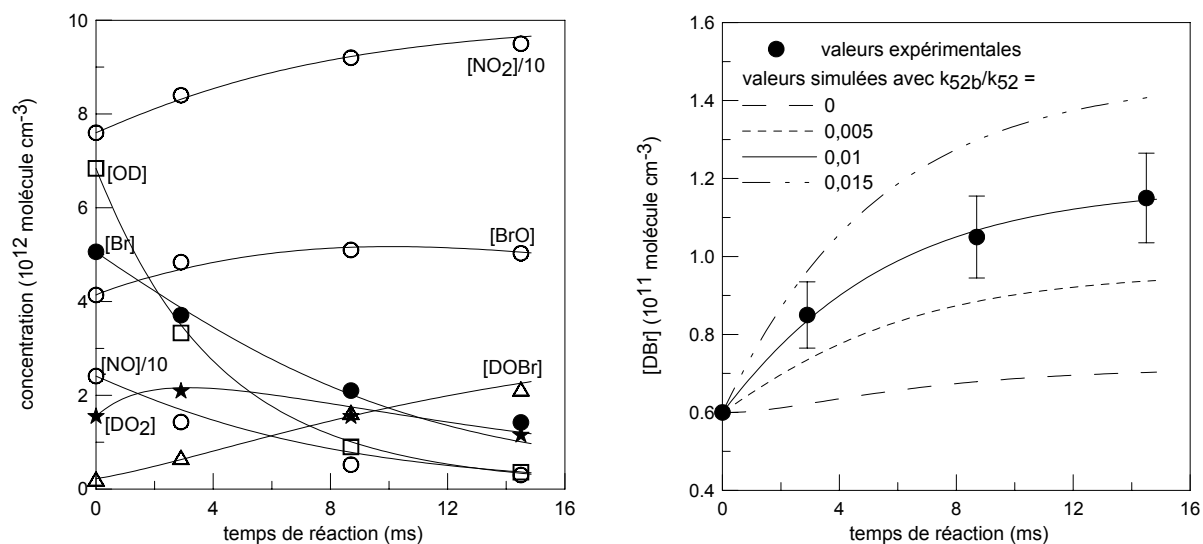


Figure III-27 : réaction $\text{BrO} + \text{OD}$

exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits)
pour 8 espèces détectées lors de l'étude de la réaction (52b) à 298 K.

Le mécanisme présenté dans le tableau III-13 a été utilisé pour la simulation numérique. Il faut noter que peu de données concernant les réactions avec OD et DO₂ sont disponibles dans la littérature mais on peut toutefois rappeler que les réactions des variantes isotopiques ayant un impact sur les profils de DBr ont été étudiées dans ce travail. Pour les autres réactions, les constantes de vitesse des réactions analogues avec OH et HO₂ ont été utilisées. Les deux paramètres variés sont les constantes de vitesse des deux voies possibles de la réaction (52). Celles-ci ont été ajustées aux profils expérimentaux de OD et DBr, et les profils simulés des autres espèces sont également en bon accord avec les mesures expérimentales.

TABLEAU III-13 : REACTION $\text{BrO} + \text{OD} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$ - MECANISME UTILISE PAR LA SIMULATION NUMERIQUE A 298 K

Réaction	a) Constante de vitesse	Référence
$\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$	k_{52b} , variée	
$\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{DO}_2$	k_{52a} , variée	
$\text{OD} + \text{DO}_2 \rightarrow \text{D}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3,8 \times 10^{-11}$	ce travail
$\text{DO}_2 + \text{BrO} \rightarrow \text{DOBr} + \text{O}_2$	$1,6 \times 10^{-11}$	ce travail
$\text{DO}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$	$3,1 \times 10^{-13}$	ce travail
^{b)} $\text{DO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OD} + \text{NO}_2$	$8,1 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
^{b)} $\text{DO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OD} + 2 \text{O}_2$	$2,0 \times 10^{-15}$	DeMore, 1997
$\text{BrO} + \text{NO} \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$2,1 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{Br} + \text{O}_2$	$2,7 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	$0,5 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
^{b)} $\text{OD} + \text{O}_3 \rightarrow \text{DO}_2 + \text{O}_2$	$6,8 \times 10^{-14}$	DeMore, 1997
$\text{OD} + \text{DBr} \rightarrow \text{Br} + \text{D}_2\text{O}$	$6,5 \times 10^{-12}$	Bedjanian, 1999c
$\text{OD} + \text{OD} \rightarrow \text{O} + \text{D}_2\text{O}$	$4,4 \times 10^{-13}$	Bedjanian, 1999a
^{b)} $\text{O} + \text{OD} \rightarrow \text{D} + \text{O}_2$	$3,3 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
^{b)} $\text{O} + \text{DO}_2 \rightarrow \text{OD} + \text{O}_2$	$5,9 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
$\text{O} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$4,1 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^{-12}$	DeMore, 1997
^{b)} $\text{D} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OD} + \text{O}_2$	$2,9 \times 10^{-11}$	DeMore, 1997

$D + NO_2 \rightarrow OD + NO$	$1,2 \times 10^{-10}$	Bedjanian, 1999a
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$1,8 \times 10^{-14}$	DeMore, 1997
$BrO + \text{paroi} \rightarrow$	5 s^{-1}	ce travail
$OD + \text{paroi} \rightarrow$	5 s^{-1}	ce travail
$DO_2 + \text{paroi} \rightarrow$	5 s^{-1}	ce travail

a) les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires sont exprimées en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b) les valeurs de constantes de vitesse des réactions analogues avec OH et HO₂ ont été utilisées.

La figure III-27b montre que le profil de DBr est sensible au rapport des constantes de vitesse k_{52b}/k_{52} . L'analyse des simulations montre que 60 à 80% du DBr formé est imputable à la réaction (52b) et que DBr restant provient de la réaction (45) entre Br et DO₂. La réaction (61) a un impact beaucoup moins significatif sur le profil de DBr que la réaction analogue OH + HBr (57) sur celui de HBr :



$$k_{61} = 5,3 \times 10^{-12} \exp(225/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Bedjanian, 1999c]}$$

En effet, la variation de k_{61} d'un facteur 2 entraîne une modification de la valeur de k_{52b} de -10 à +30%. Deux raisons expliquent cette influence moindre : d'une part, les concentrations de DBr détectées sont plus faibles car le signal résiduel à $m/e=81/83$ est lui-même plus faible ; d'autre part, la constante de vitesse de la réaction (61) est environ 1,7 fois plus faible que celle de la réaction (57). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-14.

TABLEAU III-14 : REACTION $BrO + OD \rightarrow DBr + O_2$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

$[OD]_0$ ($10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$)	$[BrO]_0$ ($10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$)	k_{52a} ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{52b} ($10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
3,6	10,6	$3,1 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,8$
6,8	4,1	$3,8 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,3$
6,9	3,1	$3,9 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$
8,3	4,4	$3,9 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,3$
8,7	2,3	$3,6 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$
9,5	3,5	$4,7 \pm 0,6$	$4,6 \pm 0,3$

Les incertitudes sur les constantes de vitesse correspondent à un niveau de confiance de 95% établi par la procédure de simulation.

La valeur moyenne de la constante de vitesse de la réaction (52) déterminée par la simulation, $k_{52} = (3,9 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, est en excellent accord avec la mesure directe obtenue en excès de OD : $k_{52} = (3,7 \pm 0,9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K. La valeur suivante de k_{52b} est recommandée à 298 K :

$$k_{52b} = (3,7 \pm 1,8) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où les incertitudes correspondent aux erreurs statistique et systématique. On peut donc calculer le rapport de branchement de la voie formant DBr (52b) :

$$k_{52b}/k_{52} = (1,0 \pm 0,5) \times 10^{-2}$$

▪ DISCUSSION

La réaction (49) a fait l'objet de deux études cinétiques à 298 et 300 K. Le tableau III-15 permet de comparer les différentes valeurs obtenues à cette température.

TABLEAU III-15 : REACTION $\text{BrO} + \text{OH}$ – COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE A 298 K

Référence	a) Technique	P (torr)	k_{49} ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Bogan, 1996	RED/SM	1	b) $7,5 \pm 4,2$
Gilles, 2001	RED/FIL/UV-vis	3,6 - 4,8	c) $4,5 \pm 1,8$
ce travail	RED/SM	1	b) $3,8 \pm 0,9$

a) RED : réacteur à écoulement et à décharge ; SM : spectrométrie de masse ; FIL : fluorescence induite par laser ; UV-vis : spectroscopie d'absorption UV-visible.

b) les incertitudes correspondent à 2σ .

c) les incertitudes correspondent à un niveau de confiance de 95%.

Notre valeur de constante de vitesse est deux fois plus faible que celle de Bogan et coll. [Bogan, 1996], bien que dans les limites de l'incertitude indiquée. Elle est plus proche ($\approx 20\%$ d'écart) de celle mesurée par Gilles et coll. [2001], notre étude et celles de Gilles et coll. ayant été publiées simultanément. Pour expliquer l'écart entre les valeurs de k_{49} , cette dernière étude évoque la possibilité de formation de l'oxyde OBrO dans la source de BrO utilisant un mélange $\text{Br}_2/\text{O}_2/\text{He}$ [Knight, 2000a]. On peut

noter que cette formation n'a été observée par Knight et coll. qu'après condensation des produits de la décharge à $T < 235$ K et que nous n'avons observé dans nos conditions, ni de dépôt sur la paroi de l'injecteur (qui indiquerait une adsorption de l'oxyde à la paroi), ni de signaux à $m/e=111/113$ (détection de OBrO dans la phase gazeuse). De plus, la valeur de Bogan et coll. présente une grande incertitude et a été déterminée de manière indirecte en raison de l'importance de la chimie secondaire.

La figure III-28 représente la dépendance en température obtenue lors de ce travail, ainsi que les valeurs de la littérature. Aucune détermination de la constante de vitesse de la réaction (49) n'a à ce jour été effectuée en fonction de la température.

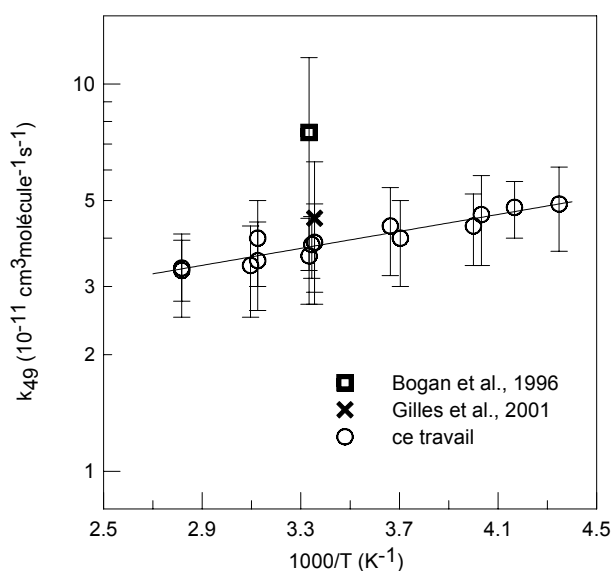
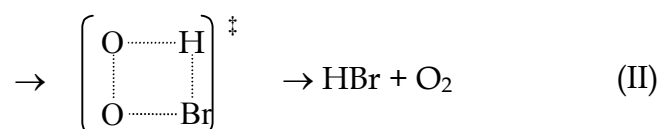
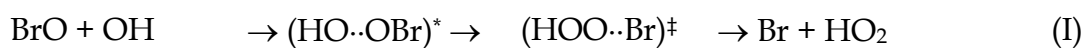


Figure III-28 : réaction $\text{BrO} + \text{OH}$
comparaison avec la littérature

Les différents chemins réactionnels possibles de la réaction (49) procèdent vraisemblablement par la formation d'un complexe intermédiaire [Bogan, 1996] :



Le mécanisme (I) suppose la coupure de la liaison O-Br, tandis que le (II) implique la formation d'un cycle à 4 centres et l'élimination de HBr. Les deux processus en

compétition correspondent respectivement aux voies réactionnelles (49a) et (49b). Une étude théorique menée par Sumathi et Peyerimhoff [1999a] considère les adduits potentiellement formés et conclut que la barrière d'énergie est trop élevée pour que la voie (49b) soit significative aux températures inférieures à 2000 K. Pourtant, la formation de DBr par la réaction $\text{BrO} + \text{OD}$ a été observée dans le domaine de température de notre étude, ce qui rend également très probable la formation de HBr par la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$. De plus, leur conclusion est similaire pour la réaction entre ClO et OH [Sumathi, 1999b], alors que la formation de HCl a également été observée expérimentalement (voir chapitre III, B-2).

Il s'agit de la première détermination de la constante de vitesse de la réaction (58) entre OD et DO_2 , et de la première étude cinétique et mécanistique de la réaction $\text{BrO} + \text{OD}$ (52), dont l'effet isotopique sera discuté dans la partie I-C) ci-après.

B) Réactions des espèces chlorées

1. réaction Cl + HO₂

▪ INTERET DE L'ETUDE

L'étude de la réaction (62) entre Cl et HO_2 s'inscrit dans celle plus générale des réactions $\text{XO} + \text{OH}$. De même que l'étude de la réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$ (23) a permis de prendre en compte de façon plus précise l'influence de cette réaction dans le système $\text{BrO} + \text{OH}$, l'étude de la réaction (62) va permettre d'évaluer son rôle dans le système $\text{ClO} + \text{OH}$: la voie majoritaire forme HCl, produit minoritaire de la réaction entre ClO et OH, et la voie minoritaire formant ClO + OH est le chemin inverse de cette même réaction. On peut en effet noter que s'il existe un bon accord entre les dernières études sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction (62) [Burrows, 1979 ; Lee, 1982 ; Cattell, 1986 ; Dobis, 1993], la valeur proposée par Dobis et Benson [1993] pour le rapport de branchement de la voie formant ClO + OH est en désaccord avec celles mesurées dans deux études précédentes [Lee, 1982 ; Cattell, 1986].

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{produits}$ (62) a été étudiée pour une pression totale de 1 torr d'hélium dans le réacteur et dans le domaine de température 230 - 360 K. Ce travail a cherché à déterminer, d'une part la constante de vitesse totale de la réaction (62) en excès de l'un ou l'autre des réactifs, et d'autre part la constante de vitesse de la voie formant ClO et OH :



Pour l'étude cinétique, les radicaux chlorés ont été générés par dissociation de Cl_2 dans la décharge 1 (figure III-29), ou par la réaction $\text{H} + \text{Cl}_2$ (7), avec formation de H dans la décharge 1 et réaction avec Cl_2 en excès introduit par l'entrée 2. Leur détection s'est effectuée à $m/e=35/37$ (avec correction des contributions de Cl_2 et HCl à ces pics) ou à $m/e=116$ sous forme de BrCl^+ par la réaction (2) entre Cl et Br_2 (aucune contribution des atomes ne s'ajoute au pic dans ce cas). Les précurseurs des radicaux hydroperoxydes, F (provenant de la dissociation de F_2) et H_2O_2 (en excès par rapport à F), ont été injectés par la décharge 3 et l'entrée 4, respectivement. Br_2 en excès est ajouté par l'entrée 5, de manière à permettre la détection des radicaux O, F et OH formés dans la source de HO_2 sous forme de BrO^+ , FBr^+ et HOBr^+ respectivement.

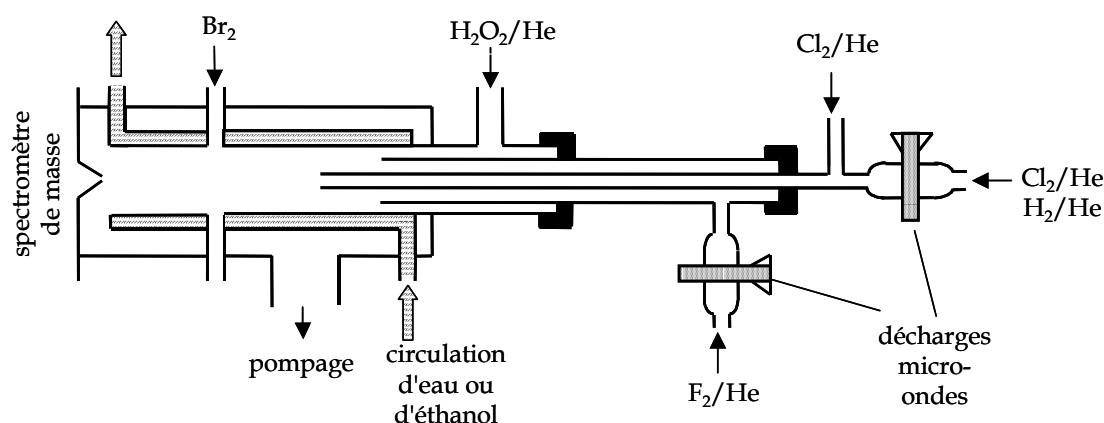


Figure III-29 : réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$
dispositif expérimental

Dans le cas de l'étude mécanistique, une source plus "propre" a été utilisée, ne générant notamment pas de radicaux OH (produit minoritaire de la réaction (62)). Cl provenait de la réaction $H + Cl_2$ (7) en excès de Cl_2 , et HO_2 était formé par la réaction :

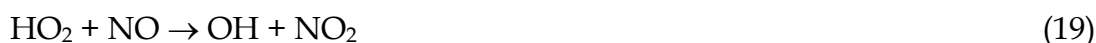


$$k_{63} = 1,1 \times 10^{-11} \exp(-980/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Dans ce cas, la présence d'espèces chlorées (Cl_2 , HCl) contribuant de manière significative au signal à $m/e=35/37$, les radicaux Cl ont été détectés sous forme de $BrCl^+$ à $m/e=116$ avec ajout de Br_2 en excès par l'entrée 5, stoppant la réaction. Les concentrations de H_2O_2 et H_2O étant également relativement élevées, la détection des radicaux OH et HO_2 ne s'est pas effectuée à leurs pics parents. Les radicaux OH sont rapidement consommés par Br_2 ($\approx 10^{14}$ molécule cm^{-3}) injecté par l'entrée 5 et détectés sous forme de $HOBr^+$ ($m/e=96/98$) :



Quant aux radicaux HO_2 , ils sont convertis en OH, après ajout de NO par l'entrée 5 :



puis en HOBr via la réaction $OH + Br_2$ (21). Le signal correspondant à leur concentration est donc la différence entre les signaux de HOBr mesurés en présence et en absence de NO.

▪ RESULTATS

Réaction Cl + HO_2 (62) : étude cinétique

(a) étude cinétique en excès de Cl

La consommation de HO_2 , dont les concentrations initiales ont été variées entre 2,5 et 7×10^{11} molécule cm^{-3} , a été suivie en excès de Cl. Les vitesses d'écoulement étaient comprises entre 1450 et 2100 $cm \text{ s}^{-1}$. Les concentrations des précurseurs correspondaient à : $[H_2O_2] = (3-9) \times 10^{11}$ et $[Cl_2] \approx 2 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . La figure III-30 présente un exemple de profils de consommation de HO_2 pour différentes concentrations en atomes Cl. La concentration moyenne de Cl dans la zone réactionnelle a été considérée (pour quelques expériences, sa consommation était

significative, jusqu'à 20%). Les constantes de vitesse apparente ont été déduites des cinétiques de consommation de HO₂, et corrigées de la diffusion de HO₂ dans He (10% maximum).

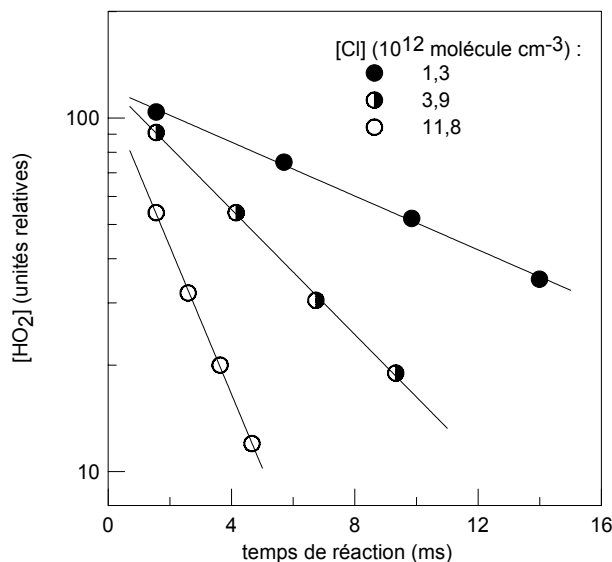


Figure III-30 : réaction Cl + HO₂

exemple de cinétiques de consommation de HO₂ en excès de Cl à 300 K

La chimie secondaire dans le réacteur peut influencer sur les cinétiques de HO₂, principalement les réactions :



La première de ces réactions consomme HO₂, les radicaux OH étant formés par le chemin minoritaire de la réaction (62) et également dans la source de HO₂ par la réaction F + H₂O (14). Par la seconde réaction, la présence de H₂O₂, précurseur en excès des radicaux HO₂, contribue à la formation de radicaux peroxy supplémentaires dans le réacteur.

La simulation numérique à partir du mécanisme présenté dans le tableau III-16 a donc été utilisée pour vérifier l'influence de ces deux réactions sur la constante de vitesse totale de la réaction (62). Les concentrations initiales en radicaux OH ont été

déterminées par réaction de OH avec un excès de Br₂ suivi de la détection de HOBr⁺ (m/e=96/98) : [OH]₀ = (1-2) × 10¹¹ molécule cm⁻³.

TABLEAU III-16 : REACTION Cl + HO₂ – MECANISME UTILISE POUR LA SIMULATION NUMERIQUE

Réaction	a) Constante de vitesse
Cl + H ₂ O ₂ → HO ₂ + HCl	1,1 × 10 ⁻¹¹ exp (-980/T)
Cl + HO ₂ → HCl + O ₂	^{b)} (1-α) × k ₆₂
Cl + HO ₂ → ClO + OH	α × k ₆₂
OH + H ₂ O ₂ → HO ₂ + H ₂ O	2,9 × 10 ⁻¹² exp (-160/T)
OH + HO ₂ → H ₂ O + O ₂	4,8 × 10 ⁻¹¹ exp (250/T)
OH + HCl → Cl + H ₂ O	2,6 × 10 ⁻¹² exp (-350/T)
OH + Cl ₂ → Cl + HOCl	1,4 × 10 ⁻¹² exp (-900/T)
ClO + OH → Cl + HO ₂	1,1 × 10 ⁻¹¹ exp (120/T)
ClO + HO ₂ → HOCl + O ₂	4,8 × 10 ⁻¹³ exp (700/T)
ClO + paroi →	(1-2) s ⁻¹
OH + paroi →	(3-10) s ⁻¹
Cl + paroi →	(1-3) s ⁻¹
HO ₂ + paroi →	(4-10) s ⁻¹

a) les constantes de vitesse bimoléculaires sont exprimées en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹. Les valeurs sont données par [DeMore, 1997], excepté les réactions à la paroi déterminées dans ce travail.

b) les paramètres variés sont k₆₂ et α = k_{62b}/k_{62r}, rapport de branchement de la voie (62b).

Les résultats avec et sans correction de la chimie secondaire sont présentés sur la figure III-31. Les corrections induites par la simulation sont plus élevées aux faibles concentrations de Cl, pour lesquelles les concentrations de OH relativement importantes impliquent une compétition entre les réactions (51) et (62) de consommation de HO₂. La différence entre les pentes des deux droites obtenues n'est pas significative (de l'ordre de 5%). Des corrections similaires ont été calculées pour les autres températures de ce travail.

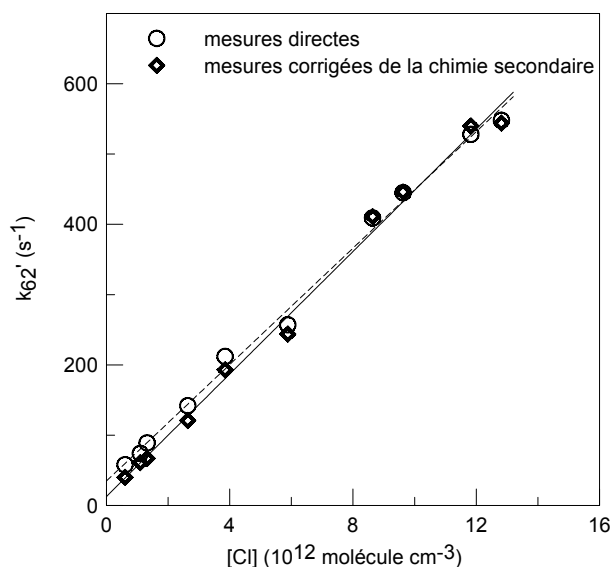


Figure III-31 : réaction $Cl + HO_2$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Cl à 300 K

Le tableau III-17 résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus lors de cette série d'expériences.

TABLEAU III-17 : REACTION $Cl + HO_2$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS EN EXCES DE Cl

Nombre de cinétiques	T(K)	[Cl]	k_{62}
		(10^{12} molécule cm^{-3})	(10^{-11} cm^3 molécule $^{-1}$ s $^{-1}$)
12	360	0,8 - 8,8	$4,7 \pm 0,6$
8	320	0,5 - 15,3	$4,3 \pm 0,5$
9	300	0,6 - 12,8	$4,4 \pm 0,5$
8	275	0,4 - 12,5	$4,3 \pm 0,5$
8	250	0,4 - 8,4	$4,8 \pm 0,6$
8	230	0,4 - 7,4	$4,8 \pm 0,5$

Les incertitudes sur les constantes de vitesse correspondent à un niveau de confiance de 95% établi par la procédure de simulation.

(b) étude cinétique en excès de HO_2

Dans cette série d'expériences, les radicaux Cl ont été détectés sous forme de $BrCl^+$ (afin d'éviter les corrections dues aux contributions des autres espèces chlorées aux pics de Cl). Leurs concentrations initiales étaient variées entre $1,5$ et $2,5 \times 10^{11}$

molécule cm^{-3} . Les concentrations des précurseurs en excès dans le réacteur étaient respectivement : $[\text{Cl}_2] = (2-3) \times 10^{12}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 1 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . Les vitesses d'écoulement ont été variées de 1370 à 1920 cm s^{-1} .

La décroissance des concentrations de Cl a été observée en fonction du temps de réaction et les constantes de vitesse apparente tracées en fonction de la concentration de HO_2 . Celui-ci est en partie consommé (jusqu'à 40% pour certaines expériences) par la perte à la paroi des radicaux HO_2 et les réactions (62), (50), (51) et (64) :



$$k_{64} = 4,8 \times 10^{-13} \exp(700/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Pour prendre en compte cette consommation de HO_2 , deux approches ont été utilisées. La première a consisté à utiliser la valeur moyenne de concentration de HO_2 dans la zone réactionnelle, la seconde à déterminer la constante de vitesse k_{62} par simulation à partir d'un mécanisme comprenant les réactions consommant Cl (62), (63) et la perte à la paroi de Cl (entre 5 et 9 s^{-1} dans le cadre de notre étude). Le mécanisme ne tient pas compte de la chimie secondaire induite par HO_2 qui n'influe pas sur les concentrations de Cl. La valeur de la constante de vitesse est obtenue par ajustement des profils expérimentaux et calculés de Cl et HO_2 . On a pu observer un écart maximum de 5% entre les valeurs de k_{62} obtenues par ces deux méthodes, ce qui indique que la consommation de HO_2 n'est pas une source d'erreur significative.

La figure III-32 présente un exemple des résultats obtenus pour 2 températures. Les constantes de vitesse apparente ont été corrigées de la diffusion de Cl (5% maximum). Les ordonnées à l'origine obtenues (6-8 s^{-1}) correspondent aux valeurs mesurées en absence de HO_2 dans le réacteur (décharge de F_2 éteinte). Ces faibles valeurs montrent que les réactions secondaires susceptibles d'influer sur les concentrations de Cl sont négligeables, notamment les réactions :





$$k_{65} = 1,4 \times 10^{-12} \exp(-900/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

La contribution négligeable de cette dernière réaction s'explique par les faibles valeurs de k_{65} et des concentrations de Cl_2 et OH (produit minoritaire de la réaction (62) réagissant rapidement avec HO_2) dans le réacteur.

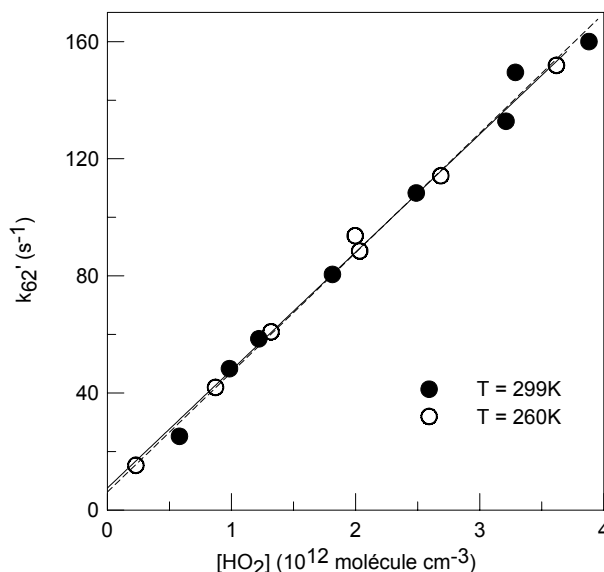


Figure III-32 : réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en HO_2 pour 2 températures

Le tableau III-18 présente les résultats obtenus en excès de radicaux HO_2 . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans la série d'expériences en excès de Cl .

TABLEAU III-18 : REACTION $\text{Cl} + \text{HO}_2$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS EN EXCES DE HO_2

Nombre de cinétiques	T(K)	[HO ₂]	k ₆₂
		(10 ¹² molécule cm ⁻³)	(10 ⁻¹¹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
9	340	1,0 - 5,0	4,0 ± 0,7
8	299	0,6 - 3,9	4,1 ± 0,6
7	260	0,3 - 3,6	4,0 ± 0,6
10	240	0,2 - 3,2	4,3 ± 0,6

Les incertitudes sur les constantes de vitesse correspondent à un niveau de confiance de 95% établi par la procédure de simulation.

L'expression d'Arrhenius de k_{62} obtenue (figure III-33) est :

$$k_{62} = (3,8 \pm 1,2) \times 10^{-11} \exp\left[\frac{40 \pm 90}{T}\right] \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

où les incertitudes sur chaque facteur correspondent à 2σ . Le facteur de température est très faible et peu significatif. On peut donc recommander une valeur de k_{62} indépendante de la température dans le domaine 230-360 K :

$$k_{62} = (4,4 \pm 0,6) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

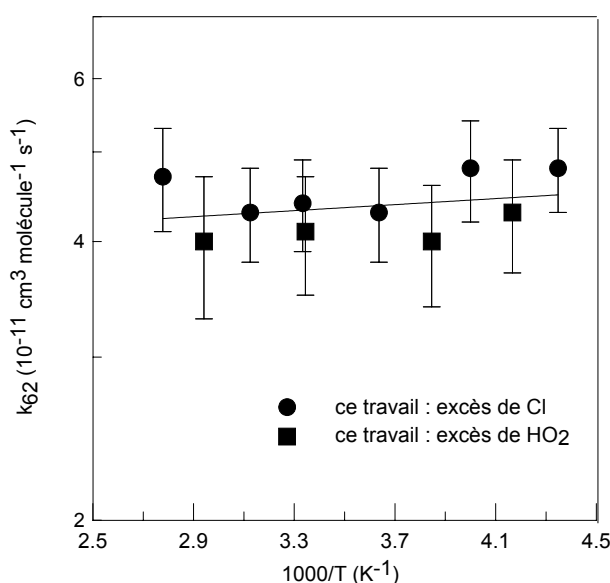


Figure III-33 : réaction $Cl + HO_2$

dépendance en température de la constante de vitesse

Réaction $Cl + HO_2$ (62) : étude mécanistique

Cette étude a consisté à déterminer le rapport de branchement de la voie formant ClO et OH (62b).



Cl (formé par la réaction $H + Cl_2$ (7) en excès de Cl_2) et H_2O_2 étaient les précurseurs de HO_2 . La réaction $Cl + H_2O_2$ (63) en excès de radicaux Cl conduit à la formation des radicaux HO_2 . Le tableau III-19 résume les conditions expérimentales de cette série d'expériences. Les concentrations initiales de H_2O_2 variaient entre $0,6$ et $5,2 \times 10^{13}$


molécule cm^{-3} dans le réacteur. Cette source de HO_2 réduit le nombre d'espèces présentes dans le système et susceptibles d'entraîner des réactions secondaires.

TABLEAU III-19 : REACTION $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

T(K)	Nombre de cinétiques	$[\text{Cl}]_0$ (10^{13} molécule cm^{-3})	^{a)} $[\text{HO}_2]_s$ (10^{11} molécule cm^{-3})	^{b)} k_{62b} (10^{12} cm^3 molécule $^{-1}$ s $^{-1}$)
360	6	1,4 - 4,4	1,0 - 7,7	$13,8 \pm 3,1$
330	6	1,5 - 4,0	1,1 - 4,1	$11,2 \pm 2,3$
295	6	2,4 - 5,1	0,6 - 2,6	$9,9 \pm 2,8$
273	5	1,2 - 2,9	0,8 - 3,1	$7,8 \pm 1,5$
250	7	1,9 - 4,7	0,5 - 3,0	$5,6 \pm 1,0$
230	5	1,0 - 5,0	0,7 - 2,0	$5,1 \pm 1,3$

^{a)} concentration quasi stationnaire de HO_2 dans la zone réactionnelle.

^{b)} les incertitudes sur les constantes de vitesse correspondent à un niveau de confiance de 95% et incluent les erreurs systématiques.

 Une première méthode de détermination de k_{62b} a fait appel à la simulation en utilisant le mécanisme déjà évoqué (tableau III-16). La figure III-34 correspond aux profils expérimentaux et simulés obtenus, le temps de réaction initial correspondant au premier point d'observation au début de la zone réactionnelle (≈ 4 ms après le point de mélange dans cet exemple).

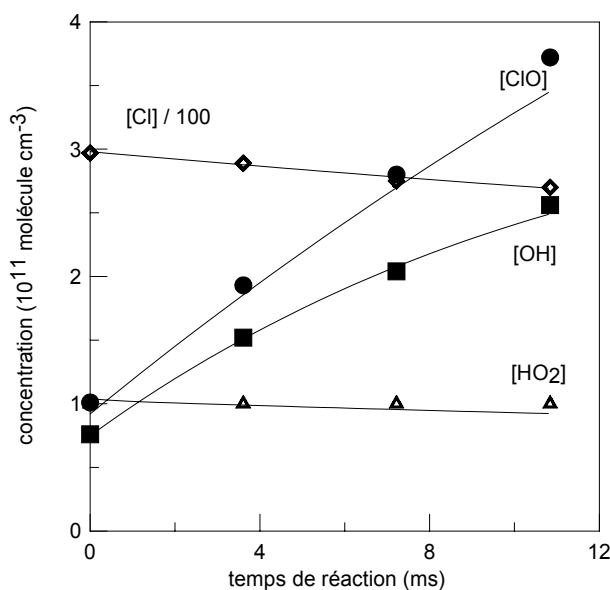


Figure III-34 : réaction $Cl + HO_2$

exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits)
pour 4 espèces détectées lors de l'étude de la réaction (62b) à 300 K

Les concentrations d'atomes Cl, en excès dans nos conditions, sont quasi constantes dans le réacteur. De même, la formation de HO_2 par la réaction (63) et sa consommation rapide par la réaction (62) conduisent à des concentrations quasi stationnaires de radicaux peroxydes dans le système. On observe alors un profil quasi linéaire des concentrations de ClO (produit par la réaction (62)) correspondant à l'équation :

$$-\frac{d[ClO]}{dt} = k_{62b} [Cl][HO_2]$$

Les réactions secondaires impliquant ClO semblent donc négligeables. Le profil observé pour les radicaux OH, qui dévie de celui de ClO, montre que ce n'est pas le cas pour les radicaux hydroxydes.

Dans l'exemple présenté, le meilleur ajustement entre l'ensemble des profils expérimentaux et simulés est obtenu pour $k_{62} = (4,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\alpha = k_{62b}/k_{62} = 0,22 \pm 0,01$ (où les incertitudes correspondent à un niveau de confiance de 95% établi par la procédure de simulation). Cette valeur de k_{62} est en bon accord avec les mesures précédentes de constante de vitesse totale, mais elle dépend

fortement de la constante de vitesse de la réaction $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ (63) et des concentrations de H_2O_2 .

☐ Pour prendre en compte l'influence de la chimie secondaire sur les valeurs obtenues, nous avons préféré déterminer les constantes de vitesse k_{62b} par simulation en ajustant les profils expérimentaux et calculés de Cl , HO_2 et ClO uniquement. Le mécanisme utilisé ne comprenait alors que la réaction (62b), les réactions à la paroi des radicaux Cl , HO_2 et ClO (qui sont négligeables) et les réactions de ClO avec HO_2 (64) et OH (66) :



$$k_{66} = 6,7 \times 10^{-12} \exp(360/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [ce travail]}$$

Les cinétiques de ClO sont d'ailleurs peu sensibles à ces réactions (leur introduction dans le mécanisme induit une variation de k_{62b} inférieure à 10%), ce que laissait prévoir la quasi-linéarité du profil expérimental de ClO . Le tableau III-20 présente les résultats obtenus par cette méthode à 360 K. Les concentrations en réactifs ont été largement variées et les faibles variations des valeurs trouvées de k_{62b} confirment que la formation de ClO provient effectivement de la voie (62b).

TABLEAU III-20 : REACTION $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS A 360 K

No.	^{a)} $[\text{HO}_2]_s$ (10^{11} molécule cm^{-3})	$[\text{Cl}]_0$ (10^{13} molécule cm^{-3})	^{b)} k_{62b} (10^{12} cm^3 molécule $^{-1}$ s^{-1})
1	1,0	2,3	$13,2 \pm 0,4$
2	2,2	0,9	$15,0 \pm 0,4$
3	2,5	1,6	$15,1 \pm 0,4$
4	2,7	4,7	$13,1 \pm 1,0$
5	3,6	2,1	$12,8 \pm 0,6$
6	7,7	1,9	$13,3 \pm 0,6$

^{a)} concentration quasi stationnaire de HO_2 dans la zone réactionnelle.

^{b)} les incertitudes sur les constantes de vitesse représentent l'erreur statistique.

L'ensemble des résultats aux différentes températures (rappelés dans le tableau III-19) est représenté sur la figure III-35. L'expression d'Arrhenius obtenue est :

$$k_{62b} = (8,6 \pm 3,2) \times 10^{-11} \exp\left[-\frac{660 \pm 100}{T}\right] \text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où les incertitudes représentent deux fois l'écart-type.

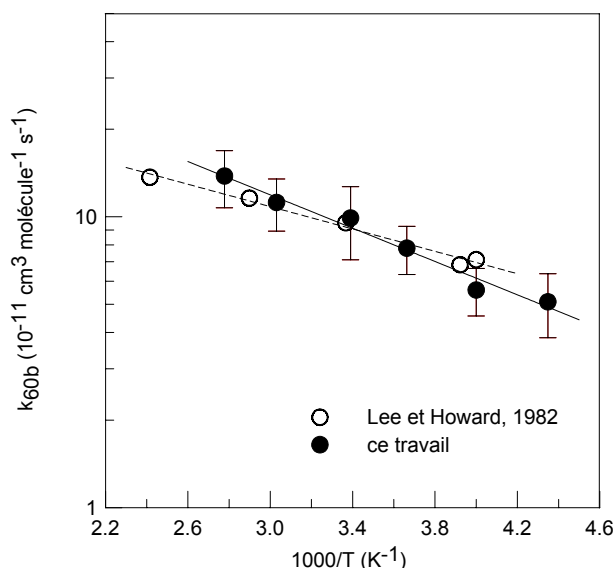


Figure III-35 : réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$
 dépendance en température de la constante de vitesse

DISCUSSION

Cinétique de la réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ (62)

Plusieurs études cinétiques, répertoriées dans le tableau III-21, ont déjà été effectuées concernant la réaction (62). Nous sommes en accord avec les deux études précédentes en fonction de la température de Lee et Howard [1982] et de Dobis et Benson [1993], et dans les limites de l'incertitude pour l'étude de Cox [1980]. On peut signaler que de manière similaire, Lee et Howard ont observé une faible dépendance en température de la constante de vitesse totale et la figure III-36 montre une adéquation entre nos données et les leurs. Les mesures les plus récentes à température ambiante de Burrows et coll. [1979] et de Cattell et Cox [1986] s'accordent également avec nos valeurs.

TABLEAU III-21 : REACTION $Cl + HO_2$ – COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

Référence	a) Technique	b) Méthode	P (Torr)	T (K)	c) k_{62} ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Leu, 1976	RED/SM	R	1 - 2	295	d) $1,9^{+2,9}_{-1,2}$
Cox, 1977	PE/UV	R	760	306	e) $2,5 \pm 1,0$
Poulet, 1978	RED/SM	R	0,24 - 0,36	298	$6,8 \pm 2,5$
Burrows, 1979	RED/RML	R	~ 2	298	d) $4,4 \pm 1,5$
Cox, 1980	PE/UV	R	760	274 - 338	d) $6,0 \pm 3,0$
Lee, 1982	RED/RML	D	0,9 - 1,5	250 - 414	$4,2 \pm 0,7$
Cattell, 1986	PE/UV	R	50 - 760	308	$4,4^{+4,4}_{-2,2}$
Dobis, 1993	RTBP/SM	D	$\sim 0,001$	243 - 368	$4,45 \pm 0,06$
ce travail	RED/SM	D	~ 1	230 - 360	$4,4 \pm 0,6$

a) RED : réacteur à écoulement et à décharge ; SM : spectrométrie de masse ; PE : photolyse éclair ; UV : spectroscopie d'absorption UV ; RML : résonance magnétique laser ; RTBP : réacteur à très basse pression.

b) R = mesure relative ou résultant d'une simulation ; D = mesure directe.

c) les incertitudes indiquées sont celles citées par les différents auteurs.

d) ces valeurs ont été recalculées en considérant les nouvelles recommandations pour les constantes de vitesse des réactions de référence $Cl + H_2O_2$ et $Cl + H_2$ [DeMore, 1997].

e) cette valeur a été recalculée [Cox, 1980] : $k_{62} > 4,0$.

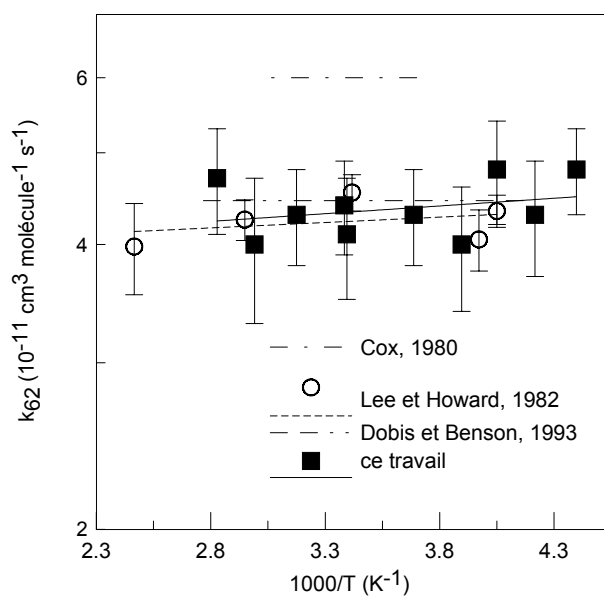


Figure III-36 : réaction $Cl + HO_2$
comparaison avec la littérature

Mécanisme de la réaction Cl + HO₂ (62)

Notre valeur de k_{62b} peut être comparée avec les valeurs de la littérature (tableau III-22).

TABLEAU III-22 : REACTION Cl + HO₂ → ClO + OH – COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

Référence	^{a)} Technique	P (torr)	T(K)	k_{62b} (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
Burrows, 1979	RED/RML	~2	298	$< 3 \times 10^{-13}$
Lee, 1982	RED/RML	0,9 - 1,5	250-414	$4,1 \times 10^{-11} \exp(-450/T)$ $(9,1 \pm 1,3) \times 10^{-12}$ à 298 K
Cattell, 1986	PE/UV	50 - 760	308	$9,4_{-4,7}^{+9,4} \times 10^{-12}$
Dobis, 1993	RTBP/SM	~0,001	243-368	$(2,2 \pm 1,4) \times 10^{-12}$
ce travail	RED/SM	~1	230-360	$8,6 \times 10^{-11} \exp(-660/T)$ $(9,4 \pm 1,9) \times 10^{-12}$ à 298 K

^{a)} RED : réacteur à écoulement et à décharge ; SM : spectrométrie de masse ; PE : photolyse éclair ; UV : spectroscopie d'absorption UV ; RML : résonance magnétique laser ; RTBP : réacteur à très basse pression.

A 298 K, notre valeur est en très bon accord avec celles de Lee et Howard [1982] et de Cattell et Cox [1986]. La valeur de Burrows et coll. [1979] est beaucoup plus faible. Trois causes possibles à cet écart ont été avancées par Lee et Howard : (i) la méthode de détermination des concentrations absolues de Cl n'est pas précisée : si celles-ci sont surestimées, la limite supérieure du rapport de branchement de la voie (62b) est alors sous-estimée ; (ii) l'étude suppose qu'un état quasi stationnaire est atteint pour OH entre les réactions (62b) et (24), conduisant à l'expression :

$$k_{62b} = k_{24} \frac{[OH][H_2O_2]}{[HO_2][Cl]}$$

La valeur de k_{62b} a été déduite de la non-observation de OH dans les conditions de l'expérience. Or, en considérant la valeur recommandée de la constante de vitesse et les concentrations des différentes espèces, l'importance de la réaction (51) entre OH et HO₂ ne peut être négligée ; (iii) les concentrations de OH peuvent être également sous-estimées par les pertes à la paroi des radicaux OH.

La valeur de k_{62b} obtenue par Dobis et Benson [1993] dans le domaine de températures 243-368 K est notablement plus faible que celles obtenues par Lee et Howard et dans ce travail, qui sont en bon accord (figure III-35). Comme suggéré par Dobis et Benson, les écarts peuvent s'expliquer de deux façons : l'étude de Lee et Howard n'a effectivement pas pris en compte dans le calcul du rapport de branchement de la voie (62b), la formation supplémentaire : (i) de HO₂ par la réaction (63) entre Cl et H₂O₂ ; (ii) de ClO par les réactions :



$$k_{67} = 2,7 \times 10^{-33} (\text{T}/300)^{-1,5} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-2} [\text{DeMore}, 1997]$$



$$k_{68} = 1,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{DeMore}, 1997]$$

On peut noter que la majeure partie des résultats obtenus par Lee et Howard l'ont été en détectant le produit OH, et non ClO. De plus, la méthode utilisée (titrage de HO₂ par un excès de Cl et mesure du rendement en OH et ClO) est très différente de la nôtre (détermination de la constante de vitesse k_{62b} à partir des cinétiques des réactifs et de ClO), et conduit cependant à des résultats proches.

2. réaction ClO + OH

▪ INTERET DE L'ETUDE

Les dernières études de la dépendance en température de la constante de vitesse de la réaction ClO + OH (66) ont laissé apparaître un désaccord du facteur pré-exponentiel [Lipson, 1997 ; Kegley-Owen, 1999 ; Wang, 2001a]. La valeur de Lipson et coll. est en effet environ 1,6 fois plus faible à 298 K que celles des études les plus récentes. Au niveau du mécanisme, si l'existence d'une voie réactionnelle formant HCl ne semble plus mise en doute, la valeur du rapport de branchement reste incertaine [Lipson, 1999 ; Wang, 2001b ; Tyndall, 2002].

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'étude cinétique de la réaction (66) a été menée pour une pression totale de 1 torr d'hélium dans le réacteur et dans le domaine de températures 230-360 K. La

constante de vitesse totale a été mesurée par suivi de la consommation des radicaux OH en excès de ClO. L'étude mécanistique a été réalisée à la même pression et pour des températures comprises entre 230 et 320 K. Le rapport de branchement de la voie minoritaire (66b) a été obtenu en détectant la formation du produit HCl.

Les radicaux OH ont été formés par la réaction (10) entre H (produit dans la décharge 1 par dissociation de H₂, figure II-1) et NO₂ injecté par l'entrée 2. Ils ont été détectés soit à leur pic parent ($m/e=17$) lors de l'étude mécanistique où de fortes concentrations de OH ont été utilisées, soit pour l'étude cinétique sous forme de HOBr⁺ après ajout de Br₂ par l'entrée 5 (réaction (21)), les traces d'eau dans le réacteur générant une contribution à $m/e=17$ lors de ces expériences.

La réaction (9) entre Cl et l'ozone (introduit par l'entrée 4) a été utilisée pour produire les radicaux ClO, en excès de l'un ou l'autre des précurseurs. Les atomes de chlore ont été formés soit dans la décharge 3 par dissociation de Cl₂, soit par la réaction (8) entre F (provenant de la dissociation de F₂ dans la décharge 3) et Cl₂, injecté par l'entrée 4. Les radicaux ClO ont été détectés à leur pic parent.

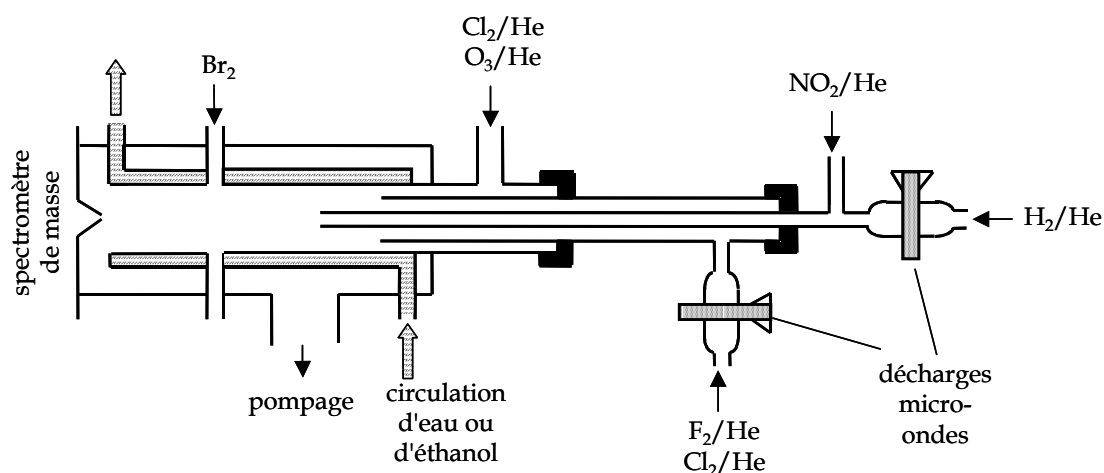


Figure III-37 : réaction ClO + OH
dispositif expérimental

▪ RESULTATS

Réaction ClO + OH (66) : étude cinétique

Elle a été effectuée en excès de ClO formé en excès de Cl ou de O₃. La chimie secondaire qui en résulte est par conséquent différente selon le précurseur en excès.

(a) source de ClO : Cl + O₃ en excès de O₃

En excès d'ozone, les concentrations des précurseurs étaient les suivantes : [NO₂] = (0,3-1,0) × 10¹³, [Cl₂] = (0,3-6,0) × 10¹³ et [O₃] ≈ 2 × 10¹⁴ molécule cm⁻³. Les vitesses d'écoulement ont été variées entre 1060 et 2040 cm s⁻¹. Les domaines de concentrations de ClO et OH sont précisés dans le tableau III-23.

TABLEAU III-23 : REACTION ClO + OH – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS EN EXCES DE O₃

Nombre de cinétiques	T(K)	[ClO] (10 ¹³ molécule cm ⁻³)	[OH] (10 ¹¹ molécule cm ⁻³)	k ₆₆ (10 ⁻¹¹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
10	360	0,2 - 2,2	2,9 - 8,7	1,91 ± 0,14
8	330	0,2 - 2,1	2,4 - 5,0	1,93 ± 0,16
9	296	0,1 - 1,3	3,1 - 9,6	2,24 ± 0,10
8	255	0,1 - 1,2	3,1 - 6,5	2,57 ± 0,17
8	230	0,1 - 1,0	2,8 - 5,1	3,07 ± 0,35

Les incertitudes sur les valeurs de la constante de vitesse correspondent à l'erreur statistique (2σ).

La consommation des radicaux ClO dans la zone réactionnelle s'est avérée négligeable, puisque (i) les radicaux ClO sont en excès suffisant par rapport à OH ; (ii) en excès d'ozone, ils sont régénérés par la réaction (9) de O₃ avec les atomes Cl produits principaux de la réaction (66) ; (iii) la perte à la paroi des radicaux ClO est négligeable (les constantes de vitesse expérimentales sont inférieures à 5 s⁻¹). La figure III-38 présente un exemple de cinétiques de consommation de OH en excès de ClO.

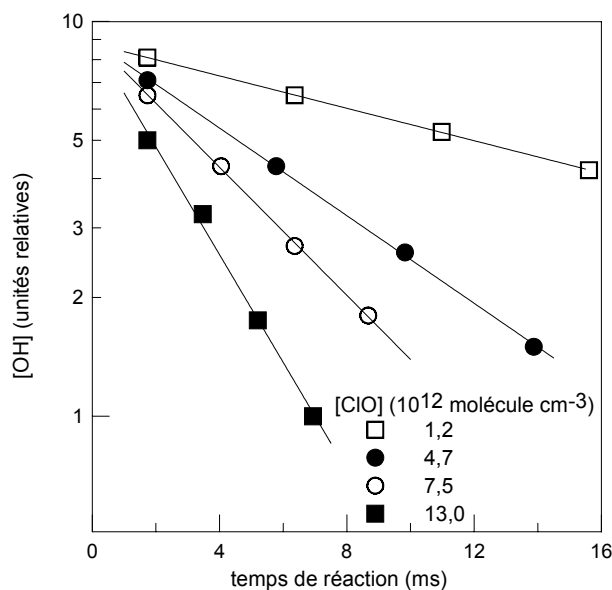


Figure III-38 : réaction $ClO + OH$

exemple de cinétiques de consommation de OH en excès de ClO à 296 K

Les constantes de vitesse apparente $k'_{66} = -d\ln[OH]/dt$ peuvent être obtenues après prise en compte des réactions secondaires possibles, listées dans le tableau III-24. Le mécanisme inclut les réactions avec NO , dont la concentration est légèrement supérieure à la concentration initiale des radicaux OH , et qui est formé principalement par la réaction $H + NO_2$ (10) et dans une moindre mesure par les réactions :



Pour vérifier l'importance de la chimie secondaire dans le système, les profils de OH ont été simulés à l'aide du mécanisme présenté dans le tableau III-24. Il s'est avéré que la réaction (51) entre OH et HO_2 , produit principal de la réaction $OH + ClO$ (66), avait le plus d'influence sur les cinétiques des radicaux OH dans nos conditions expérimentales.

TABLEAU III-24 : REACTION ClO + OH – MECANISME UTILISE POUR LA SIMULATION NUMERIQUE

Réaction	a) Constante de vitesse
$\text{OH} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{HO}_2$	k_{66} , variée
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4,8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$
$\text{HO}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	$4,8 \times 10^{-13} \exp(700/T)$
$\text{HO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	^{b)} $4,4 \times 10^{-11} - 8,6 \times 10^{-11} \exp(-660/T)$
$\text{HO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$	$8,6 \times 10^{-11} \exp(-660/T)$
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$3,5 \times 10^{-12} \exp(250/T)$
$\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$6,4 \times 10^{-12} \exp(290/T)$
$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2,3 \times 10^{-11} \exp(-200/T)$
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-12} \exp(-880/T)$
$\text{OH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{HOCl}$	$1,4 \times 10^{-12} \exp(-900/T)$
$\text{OH} + \text{paroi} \rightarrow$	$(3 - 10) \text{ s}^{-1}$
$\text{HO}_2 + \text{paroi} \rightarrow$	$(4 - 10) \text{ s}^{-1}$

a) les constantes de vitesse bimoléculaires sont exprimées en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; leurs valeurs proviennent de DeMore et coll. [1997], excepté pour celles de la réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ et de pertes à la paroi mesurées dans ce travail.

b) la constante de vitesse k_{62a} est présentée sous la forme $k_{62a} = k_{62} - k_{62b}$.

L'ajustement des profils de concentrations expérimentaux et simulés a permis de déterminer la constante de vitesse de la réaction (66) pour chaque expérience. Les constantes de vitesse apparente corrigées de la contribution de la chimie secondaire et de la diffusion ont été recalculées : $k'_{66} = k_{66}[\text{ClO}] + k_p$. Les corrections dues à la diffusion n'excèdent pas 10%, celles dues à la chimie secondaire interviennent pour moins de 10% pour les k'_{66} élevés et jusqu'à 50% aux valeurs les plus faibles. En effet, pour les faibles concentrations de ClO, les vitesses des réactions de consommation de OH par HO₂ (51) et ClO (66) deviennent comparables. La figure III-39 montre que les corrections apportées n'influent pas de manière significative (entre 2 et 7% aux différentes températures de ce travail) sur la valeur de la pente, correspondant à k_{66} . Elle présente également les résultats expérimentaux obtenus à 296 K pour des valeurs de $[\text{OH}]_0$ variées presque 3 fois : l'accord des résultats indique que la chimie secondaire est correctement prise en compte dans le système, puisque celui-ci est fortement influencé par la réaction (51) dont l'importance dépend des concentrations initiales de OH.

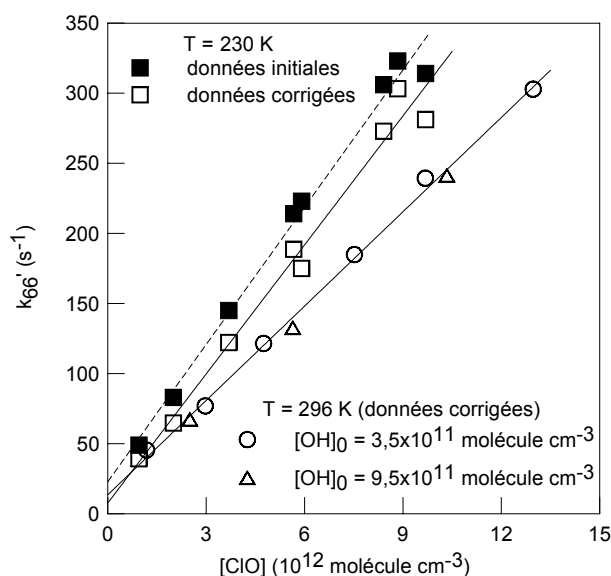


Figure III-39 : réaction ClO + OH

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration de ClO pour 2 températures

(ClO produit par réaction de Cl avec un excès d'ozone)

Les ordonnées à l'origine (entre 7 et 20 s⁻¹) correspondent aux valeurs mesurées en absence de ClO, dues à la perte de OH à la paroi et à sa consommation par l'ozone (56) et par Cl₂ (65) dans une moindre mesure. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-23.

(b) source de ClO : Cl + O₃ en excès de Cl

En excès d'atomes de chlore, la configuration du système expérimental est restée similaire et les concentrations en Cl générées étaient de 1,5 à 3,6 × 10¹³ moléculé cm⁻³. Les vitesses d'écoulement ont été variées entre 1400 et 1850 cm s⁻¹. Les domaines de concentrations de ClO et OH sont précisés dans le tableau III-25.

TABLEAU III-25 : REACTION ClO + OH – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS EN EXCES DE Cl

Nombre de cinétiques	T(K)	[ClO] (10 ¹³ moléculé cm ⁻³)	[OH] (10 ¹¹ moléculé cm ⁻³)	k ₆₆ (10 ⁻¹¹ cm ³ moléculé ⁻¹ s ⁻¹)
8	345	0,2 - 2,5	4,2 - 6,1	1,82 ± 0,23
8	300	0,2 - 2,1	3,3 - 4,7	2,18 ± 0,12

7	270	0,1 - 1,6	3,2 - 6,2	$2,47 \pm 0,08$
8	240	0,1 - 0,9	2,3 - 5,3	$3,25 \pm 0,25$

Les incertitudes sur les valeurs de la constante de vitesse correspondent à l'erreur statistique (2σ).

De la même façon, la chimie secondaire a été prise en compte via le mécanisme présenté dans le tableau III-24 qui a été utilisé pour la simulation numérique des cinétiques de consommation de OH. En excès de Cl, les corrections sur k_{66} résultent principalement de la réaction entre Cl et HO₂ qui régénère les radicaux OH par la voie (62b). La correction (entre 10 et 28%) est alors d'autant plus importante aux températures les plus élevées puisque le rapport de branchement de la voie (62b) augmente avec la température. Un exemple des constantes de vitesse apparente k'_{66} corrigées de cette chimie secondaire est représenté sur la figure III-40.

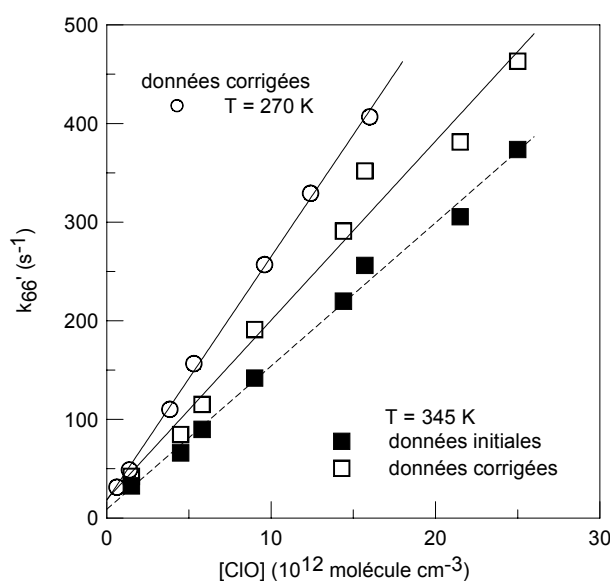


Figure III-40 : réaction ClO + OH

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en ClO en excès de Cl et pour 2 températures

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-25. Ils sont en bon accord avec ceux obtenus en excès d'ozone dans le réacteur, bien que les réactions secondaires induites dans le système soit complètement différentes. La dépendance en température de la constante de vitesse de la réaction (66) est représentée sur la figure III-41.

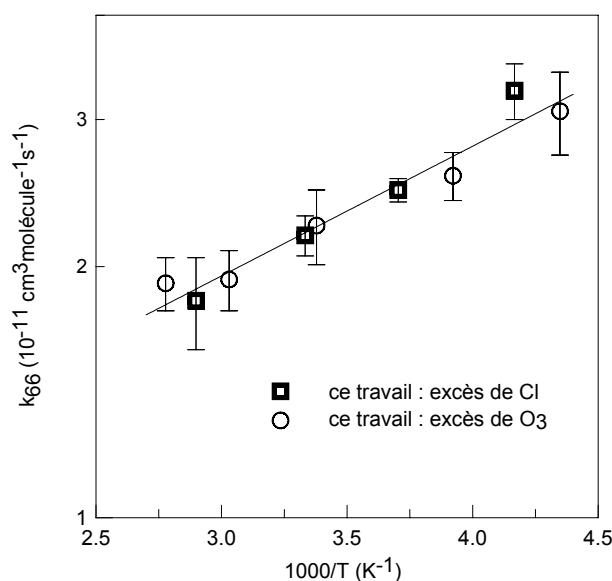


Figure III-41 : réaction ClO + OH

dépendance en température de la constante de vitesse

Les incertitudes exprimées correspondent à une combinaison des erreurs statistique et systématique, dans laquelle interviennent la détermination des concentrations absolues de ClO et l'incertitude sur k_{66} due à la chimie secondaire, chacune pour 10%. La régression linéaire fournit l'expression d'Arrhenius suivante :

$$k_{66} = (6,7 \pm 1,8) \times 10^{-12} \exp\left[\frac{360 \pm 90}{T}\right] \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

où les incertitudes représentent deux fois l'écart-type.

Réaction ClO + OH (66) : étude mécanistique

Elle a consisté à déterminer la constante de vitesse de formation de HCl par la voie (66b) et a nécessité de détecter de très faibles quantités de HCl, d'une part parce que le rapport de branchement attendu pour la voie (66b) est lui-même très faible, et d'autre part parce que le signal de base à $m/e=36$ est relativement élevé dès lors que des espèces chlorées sont présentes dans le réacteur, et en particulier lors de l'utilisation d'une décharge dans Cl₂. Les concentrations des espèces impliquées dans la formation et la consommation de HCl ont été suivies dans le réacteur afin de

mieux prendre en compte la chimie secondaire induite par les concentrations initiales élevées des réactifs : $[\text{OH}]_0 = (3,6-8,5) \times 10^{12}$ et $[\text{ClO}]_0 = (0,5-2,1) \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . Les concentrations des précurseurs étaient les suivantes : $[\text{O}_3]_0 = (3,7-6,7) \times 10^{14}$ et $[\text{Cl}_2]_0 = (0,3-4,4) \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . Une concentration relativement importante de NO formé dans la source de OH a été également mesurée : $[\text{NO}]_0 = (0,9-4,4) \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . Les concentrations de 7 espèces ont été suivies dans le réacteur : OH, ClO, Cl, HO₂, NO, NO₂ et HCl. Un exemple des profils expérimentaux obtenus à 298 K est montré sur les figures III-42a/b, où les concentrations d'ozone sont de $3,7 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} . Le tableau III-26 présente le mécanisme réactionnel utilisé pour simuler le système chimique. Un bon accord a été obtenu entre les profils expérimentaux et simulés de toutes les espèces sauf HCl sans varier aucun paramètre.

TABLEAU III-26 : REACTION $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ – MECANISME UTILISE POUR LA SIMULATION NUMERIQUE

Réaction	a) Constante de vitesse
$\text{OH} + \text{ClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	k_{66b} , variée
$\text{OH} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{HO}_2$	$6,7 \times 10^{-12} \exp(360/T) - k_{66b}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4,8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$
$\text{HO}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	^{b)} $4,8 \times 10^{-13} \exp(700/T)$
$\text{HO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	^{c)} $4,4 \times 10^{-11} - 8,6 \times 10^{-11} \exp(-660/T)$
$\text{HO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$	$8,6 \times 10^{-11} \exp(-660/T)$
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$3,5 \times 10^{-12} \exp(250/T)$
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2 \text{O}_2$	$2,0 \times 10^{-14} \exp(-680/T)$
$\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$6,4 \times 10^{-12} \exp(290/T)$
$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2,3 \times 10^{-11} \exp(-200/T)$
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-12} \exp(-880/T)$
$\text{OH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{HOCl}$	$1,4 \times 10^{-12} \exp(-900/T)$
$\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$2,6 \times 10^{-12} \exp(-350/T)$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \times 10^{-13} \exp(210/T)$
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$2,2 \times 10^{-11} \exp(120/T)$
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$3,0 \times 10^{-11} \exp(200/T)$
$\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$3,0 \times 10^{-11} \exp(70/T)$
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$5,6 \times 10^{-12} \exp(180/T)$
$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1,4 \times 10^{-10} \exp(-470/T)$



a) les constantes de vitesse bimoléculaires sont exprimées en $cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1}$; leurs valeurs proviennent de DeMore et coll. [1997], excepté pour la réaction $OH + OH$ [Bedjanian, 1999a], la réaction $Cl + HO_2$ et celles de perte à la paroi mesurées dans ce travail.

b) pour les températures inférieures à 270 K, les profils simulés de HO_2 sont mieux ajustés aux valeurs expérimentales en utilisant la valeur de constante de vitesse $7,1 \times 10^{-12} cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1}$ (indépendante de la température et mesurée récemment [Knight, 2000b]).

c) la constante de vitesse k_{62a} est présentée sous la forme $k_{62a} = k_{62} - k_{62b}$.

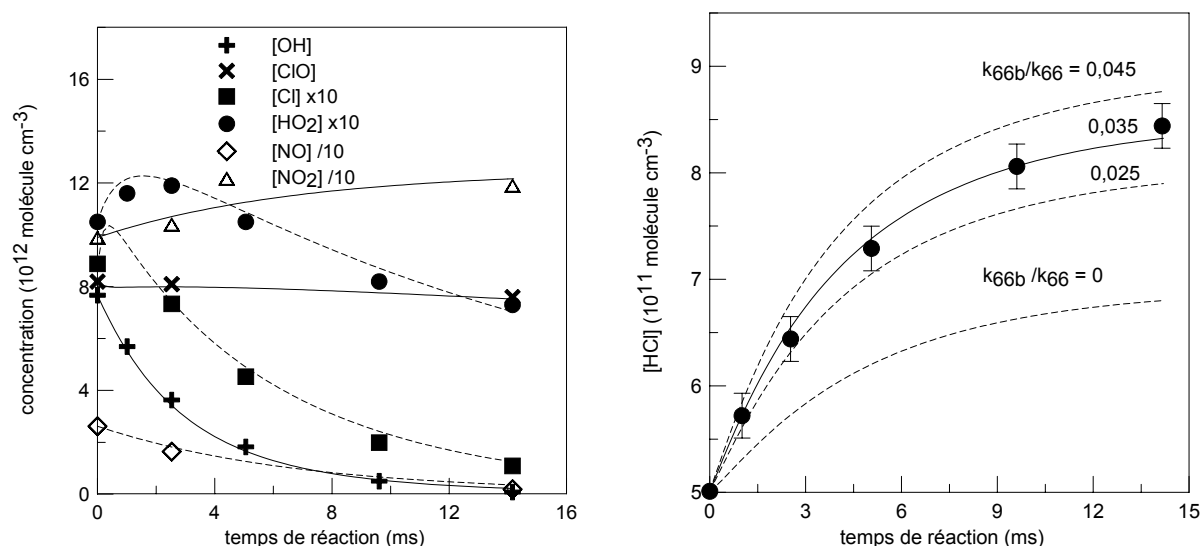


Figure III-42 : réaction $ClO + OH$

exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits)
pour 7 espèces détectées lors de l'étude de la réaction (66b) à 298 K.

La constante de vitesse k_{66b} , seul paramètre varié, a été déterminée à partir des profils expérimentaux de formation de HCl. Cette formation n'est en fait gouvernée que par deux réactions : la réaction (66b) et la réaction (62) entre Cl et HO_2 , dont la voie majoritaire (62a) forme HCl. Dans nos conditions, la réaction (7) entre H et Cl_2 peut être négligée, parce que les atomes H sont soit en concentration très faible, soit piégés

par NO₂ ou O₃. La réaction (69) entre HCl et OH est relativement lente et son impact sur les cinétiques de HCl s'est avéré négligeable :



$$k_{69} = 2,6 \times 10^{-12} \exp(-350/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [DeMore, 1997]}$$

Les profils de HCl ne sont par conséquent sensibles qu'aux constantes de vitesse des réactions (66b) et (62a) et aux profils de concentrations de OH, ClO, Cl et HO₂. Toutes ces espèces ont été détectées durant les expériences et étalonnées pour obtenir leurs concentrations absolues dans le réacteur. L'adéquation entre les profils expérimentaux et simulés visible sur la figure III-42 montre que le mécanisme est correctement appréhendé. Cet accord a pu être observé pour les différentes températures de l'étude.

Les résultats de la simulation ont également montré que la formation observée de HCl était due à 50 ± 10% à la réaction (66b), l'autre moitié étant attribuable à la réaction (62a), dont la constante de vitesse déterminée dans ce travail a été utilisée pour la simulation numérique. Cette importance de la réaction (62a) est en partie due à la réaction (29) entre ClO et NO (formé dans la source de OH) qui génère des atomes de chlore supplémentaires.

TABLEAU III-27 : REACTION ClO + OH → HCl + O₂ – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

T(K)	[ClO] (10 ¹² molécule cm ⁻³)	[OH] (10 ¹² molécule cm ⁻³)	^{a)} k _{66b} (10 ⁻¹³ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	^{b)} k _{66b} /k ₆₆
320	6,4	8,4	5,2 ± 0,4	0,025
320	6,6	5,0	6,4 ± 0,3	0,031
298	10,8	3,6	7,9 ± 0,4	0,035
298	21,0	5,6	7,4 ± 1,2	0,033
298	10,5	5,8	7,9 ± 0,4	0,035
298	6,8	6,2	8,1 ± 0,6	0,036
298	8,2	7,7	7,9 ± 0,3	0,035
298	6,1	8,2	5,9 ± 0,3	0,026
270	8,5	4,5	9,4 ± 0,4	0,037
270	6,6	6,9	9,4 ± 0,4	0,037
250	11,0	5,0	11,2 ± 0,4	0,040
250	5,0	6,4	11,0 ± 0,3	0,039

230	13,0	4,2	$14,2 \pm 0,6$	0,044
230	11,1	5,4	$13,3 \pm 0,5$	0,041
230	6,0	6,1	$12,6 \pm 0,3$	0,039
230	6,2	6,4	$11,4 \pm 0,5$	0,036

a) les incertitudes sur les constantes de vitesse correspondent à un niveau de confiance de 95% établi par la procédure de simulation et n'incluent pas les possibles erreurs systématiques.

b) avec $k_{66} = 6,7 \times 10^{-12} \exp(360/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [ce travail].

Le tableau III-27 présente les conditions expérimentales et les résultats obtenus aux différentes températures. Les valeurs des constantes de vitesse k_{66b} sont indépendantes des concentrations initiales de ClO et OH mesurées au début de la zone réactionnelle. La prise en compte des erreurs systématiques (principalement l'incertitude sur la constante de vitesse k_{62a}) fournit une valeur d'incertitude de 30% sur la constante de vitesse k_{66b} . La dépendance en température de ces constantes de vitesse est représentée sur la figure III-43.

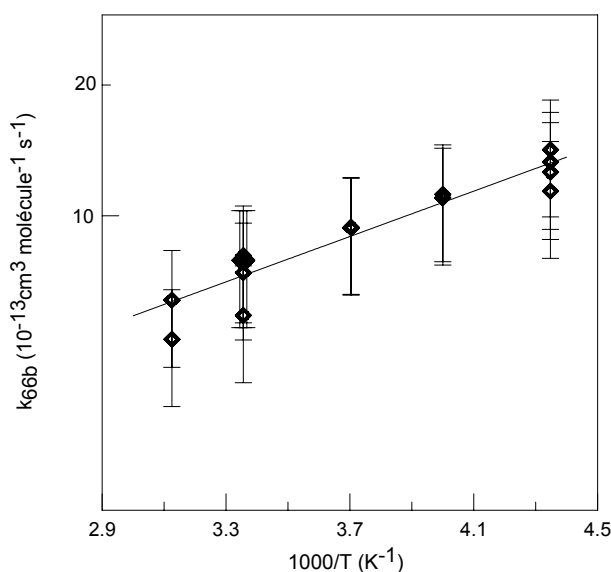


Figure III-43 : réaction $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$
dépendance en température de la constante de vitesse

L'expression d'Arrhenius déduite est :

$$k_{66b} = (9,7 \pm 4,1) \times 10^{-14} \exp\left[\frac{600 \pm 120}{T}\right] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où les incertitudes représentent deux fois l'écart-type.

▪ DISCUSSION

La réaction ClO + OH (66) a fait l'objet de plusieurs études cinétiques et mécanistiques en fonction de la température. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-28. Toutes les déterminations de k_{66} ont été effectuées en excès de ClO : les écarts peuvent donc provenir soit de la méthode d'étalonnage de ClO, soit de la prise en compte de la chimie secondaire induite dans le système et fonction du précurseur en excès (Cl ou O₃).

TABLEAU III-28 : REACTION ClO + OH – COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

Référence	^{a)} Technique	P (torr)	T (K)	^{b)} k_{66} à 298 K (10 ⁻¹¹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	E/R (K)
Leu, 1979	RED/FR	2 - 3	298	0,91 ± 0,26	
Ravishankara, 1983	RED/FR	1	248 - 335	1,17 ± 0,33	-66 ± 200
Burrows, 1984	RED/FR	1 - 5	243 - 298	1,19 ± 0,09	
Hills, 1984	RED/RML	1	219 - 373	1,75 ± 0,31	-235 ± 46
Poulet, 1986	RED/FIL/SM	0,5 - 0,9	298	1,94 ± 0,38	
Lipson, 1997	RED/SMIC	100	205 - 298	1,46 ± 0,23	-292 ± 72
Kegley-Owen, 1999	PLP/UV/FIL	4,2 - 15,4	234 - 356	2,40 ± 0,63	-295 ± 95
Wang, 2001a	RED/FR/UV	1	218 - 298	2,22 ± 0,33	-333 ± 70
ce travail	RED/SM	1	230 - 360	2,20 ± 0,40	-360 ± 70

^{a)} RED : réacteur à écoulement et à décharge ; FR : fluorescence résonante ; RML : résonance magnétique laser ; FIL : fluorescence induite par laser ; SM : spectrométrie de masse ; SMIC : spectrométrie de masse à ionisation chimique ; PLP : photolyse laser pulsée ; UV : spectroscopie d'absorption UV.

^{b)} les incertitudes indiquées sont celles citées par les différents auteurs.

☞ A 298 K, notre valeur de k_{66} est en bon accord avec celles des deux études les plus récentes [Kegley-Owen, 1999 ; Wang, 2001a]. Elle s'accorde également, compte tenu des incertitudes, avec la valeur de Poulet et coll. [1986] mesurée dans ce laboratoire. En revanche, Lipson et coll. [1997] ont obtenu une valeur plus faible d'environ 30%. Dans leur étude, les concentrations absolues de ClO ont été déterminées par rapport à NO₂ via la réaction (29) en excès de NO, les radicaux ClO étant formés en excès d'ozone :



Pour empêcher la régénération de ClO par la réaction $\text{Cl} + \text{O}_3$ (9), de l'éthane en excès a été ajouté dans le réacteur et le système a été simulé pour prendre en compte la réaction de NO_2 avec C_2H_5 , qui intervient au maximum pour 15% dans la valeur de la constante de vitesse k_{66} .



Wang et coll. [Wang, 2001a] ont estimé la possible non prise en compte par Lipson et coll. de la réaction (28) entre NO et O_3 (tous deux en excès dans le réacteur) dans la formation de NO_2 à une correction supplémentaire n'excédant pas 2%, et donc incapable d'expliquer l'écart observé entre les valeurs de constante de vitesse totale.

La figure III-44 montre la dépendance en température de k_{66} mesurée dans les études les plus récentes. Pour plus de clarté, seules les incertitudes concernant notre travail ont été reportées. A nouveau, on note un très bon accord entre nos valeurs et celles de Kegley-Owen et coll. [1999] et de Wang et coll. [2001], et un désaccord avec les valeurs de Lipson et coll. [1997], bien que la température d'activation déduite soit compatible avec nos valeurs dans les limites de l'incertitude. L'accord avec les valeurs de Hills et Howard [1984] est moins bon aux températures les plus basses.

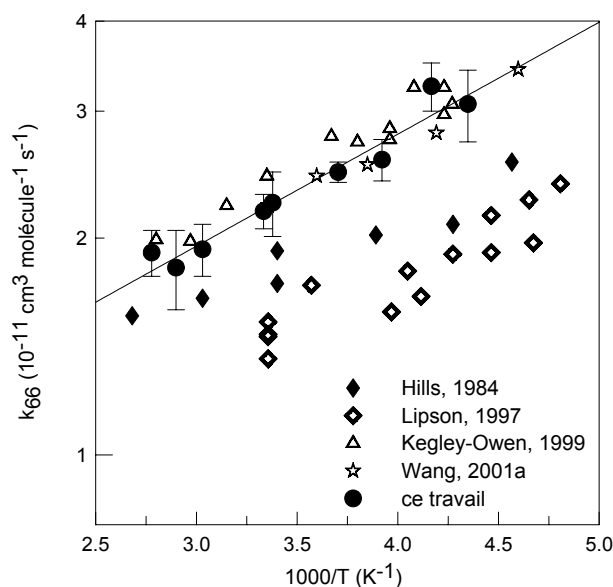


Figure III-44 : réaction $\text{ClO} + \text{OH}$
comparaison avec la littérature

La détermination du rapport de branchement de la voie formant HCl (66b) a fait l'objet de plusieurs études récentes, présentées dans le tableau III-29. Les premières études [Leu, 1979 ; Burrows, 1984 ; Hills, 1984 ; Poulet, 1986] ont déterminé le rapport de branchement de la voie majoritaire (66a). Les études plus récentes se sont attachées à mesurer soit le rapport de branchement de la voie minoritaire (k_{66b}/k_{66}) indépendamment de la constante de vitesse [Wang, 2001b], soit la valeur de la constante de vitesse k_{66b} de la voie formant HCl [Lipson, 1999 ; Tyndall, 2002 ; ce travail].

TABLEAU III-29 : REACTION $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ – COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

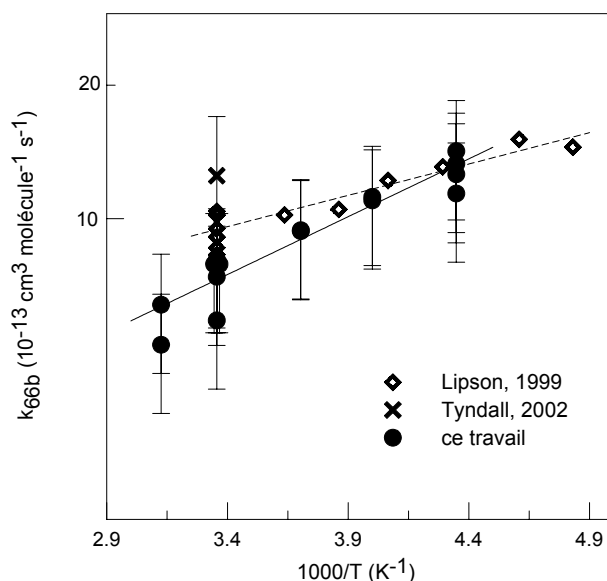
Référence	Produit détecté	P (Torr)	T(K)	k_{66a}/k_{66}	k_{66b}/k_{66}	k_{66b} ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Leu, 1979	HO_2	2 - 3	298	$\geq 0,65$		
Burrows, 1984	HO_2	1 - 5	243 - 298	$0,85 \pm 0,07$		
Hills, 1984	HO_2	1	308	$0,86 \pm 0,14$		
Poulet, 1986	HCl	0,5 - 0,9	298	$0,98 \pm 0,12$		
Lipson, 1999	HCl	100 - 200	207 - 298		a) $0,07 \pm 0,03$	$3,2 \times 10^{-13} \exp(325/T)$
			298		b) $0,05 \pm 0,02$	$(9,5 \pm 1,6) \times 10^{-13}$
Wang, 2001b	HCl	1	218 - 298		$0,090 \pm 0,048$	
Tyndall, 2002	HCl	30 - 40	298		b) $0,065 \pm 0,030$	$(1,25 \pm 0,45) \times 10^{-12}$

ce travail	HCl	1	230 - 320 298	a) $0,035 \pm 0,010$ b) $0,04 \pm 0,02$	$9,7 \times 10^{-14} \exp(600/T)$ $(7,3 \pm 2,2) \times 10^{-13}$
------------	-----	---	------------------	--	--

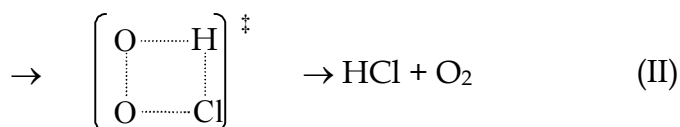
a) calculé à partir de la constante de vitesse totale déterminée par les mêmes auteurs.

b) calculé à partir de la constante de vitesse totale recommandée par DeMore et coll. [1997] : $k_{66} = 1,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Toutes ces études récentes s'accordent sur l'existence d'une voie formant HCl, et les valeurs de constante de vitesse mesurées sont plutôt en bon accord, bien qu'obtenues dans des conditions expérimentales tout à fait différentes, comme le montre la figure III-46 représentant la dépendance en température de k_{66b} (les incertitudes sur les valeurs expérimentales de Lipson et coll. ne sont pas précisées par les auteurs). Les études de Lipson et coll. ont été menées avec de très faibles concentrations en réactifs : $[\text{OH}]_0 = (1,2-3,5) \times 10^{11}$ et $[\text{ClO}]_0 = (4,9-8,3) \times 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$. Ceci diminue l'influence des réactions secondaires, et permet de négliger leur contribution à la formation de HCl. Cependant, le signal correspondant à cette formation est peu élevé comparativement au signal résiduel à $m/e=36$ (l'exemple proposé par Lipson et coll. ne correspond qu'à une augmentation de 10-15% par rapport au signal résiduel). Lors de notre étude, nous n'avons pu éviter l'influence de la chimie secondaire (prise en compte par la simulation numérique) mais nous avons pu observer la formation de HCl à partir de signaux jusqu'à deux fois plus élevés que le signal résiduel.



☐ Différents calculs théoriques [par exemple, Dubey, 1998 ; Lipson, 1999] ont montré que la réaction (66) passe vraisemblablement par un mécanisme d'addition et la formation du complexe intermédiaire HOOCI.



Le mécanisme (I) suppose la coupure de la liaison O-Cl, tandis que le (II) implique la formation d'un cycle à 4 centres et l'élimination de HCl. Les deux processus en compétition correspondent respectivement aux voies réactionnelles (66a) et (66b). Sumathi et Peyerimhoff [1999b] mettent en doute l'existence d'un processus d'élimination de HCl via la formation de l'adduit (dont l'état énergétique serait trop élevé) et préfèrent proposer la formation de HCl par la réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ (62). Cependant, cette étude est en contradiction avec d'une part les calculs de Dubey et coll. et Lipson et coll., et d'autre part les expériences qui ne parviennent pas à expliquer la formation observée de HCl uniquement par la réaction (62) (figure III-42b). Ces deux études théoriques s'accordent à reconnaître que le rapport de branchement de la voie (66b), correspondant au mécanisme (II), est de l'ordre de quelques %.

☐ En plus des paramètres cinétiques et mécanistiques, les données obtenues nous permettent de calculer l'enthalpie de formation de HO_2 à 298 K. En effet, la réaction (66a) est la réaction inverse de la réaction (62b).



On peut donc déterminer l'enthalpie de la réaction (ΔH_R), définie comme la différence entre les énergies d'activation déterminées dans ce travail :

$$E_{a,66a} \approx E_{a,66} = - (3,0 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{a,62b} = 5,5 \pm 0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{donc } \Delta H_R = - (8,5 \pm 1,7) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Par ailleurs, l'enthalpie d'une réaction est la différence entre les enthalpies des produits et des réactifs :

$$\Delta H_R = \Delta H_f(\text{HO}_2) + \Delta H_f(\text{Cl}) - \Delta H_f(\text{OH}) - \Delta H_f(\text{ClO})$$

On peut donc en déduire $\Delta H_f(\text{HO}_2)$ à 298 K en utilisant les valeurs fournies par DeMore et coll. [1997] :

$$\Delta H_f(\text{Cl}) = 121,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{OH}) = 38,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{ClO}) = 102,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

alors $\Delta H_f(\text{HO}_2) = (11,5 \pm 1,7) \text{ kJ mol}^{-1}$, ou encore $(2,7 \pm 0,4) \text{ kcal mol}^{-1}$.

Une autre méthode utilisant la constante d'équilibre K_e permet de calculer $\Delta H_f(\text{HO}_2)$.

On peut en effet écrire :

$$K_e = \frac{k_{66a}}{k_{62b}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_R - T\Delta S_R}{RT}\right)$$

où les valeurs d'entropie à 298 K des réactifs et des produits sont [DeMore, 1997] :

$$S^\circ_{298}(\text{HO}_2) = 227,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298}(\text{Cl}) = 165,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298}(\text{OH}) = 183,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298}(\text{ClO}) = 226,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

et les constantes de vitesse à 298 K [ce travail] :

$$k_{66a} = (2,2 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{62b} = (9,4 \pm 1,9) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

On obtient alors à 298 K : $K_e = 2,34 \pm 0,90$, $\Delta H_R = - (7,3 \pm 1,0) \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta H_f(\text{HO}_2) = (12,7 \pm 1,0) \text{ kJ mol}^{-1}$, ou encore $(3,0 \pm 0,3) \text{ kcal mol}^{-1}$. Cette seconde méthode est plus précise et conduit à la valeur recommandée par ce travail :

$$\Delta H_f(\text{HO}_2) = (12,3 \pm 1,7) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ou } (2,9 \pm 0,4) \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Hills et Howard [1984] ont également utilisé ces deux méthodes, obtenant des valeurs $\Delta H_f(\text{HO}_2)$ égales à 3,1 et 3,0 kcal mol⁻¹, les conduisant à recommander la valeur $(3,0 \pm 0,4) \text{ kcal mol}^{-1}$ en excellent accord avec notre détermination. Notre valeur est également en bon accord avec la valeur actuellement recommandée par DeMore et coll. [1997] : $\Delta H_f(\text{HO}_2) = (2,8 \pm 0,5) \text{ kcal mol}^{-1}$, et un peu plus faible que celle d'Atkinson et coll. [1997] : $\Delta H_f(\text{HO}_2) = 14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (soit 3,5 kcal mol⁻¹).

C) Effets isotopiques cinétiques

1. théorie simplifiée

Les effets isotopiques cinétiques affectent la constante de vitesse des réactions faisant intervenir un atome substitué. On en distingue de deux types :

- les *effets isotopiques primaires* si la liaison avec l'atome substitué est impliquée dans la réaction ;
- les *effets isotopiques secondaires* si ce n'est pas le cas.

On peut noter que dans le deuxième cas, l'effet isotopique est généralement négligeable, tandis qu'il peut être important dans le premier. C'est pourquoi nous ne considérerons que le premier cas dans cette approche simplifiée.

Nous avons considéré la théorie de l'état de transition [Laidler, 1987] qui, pour toute réaction bimoléculaire de la forme $A + BC \rightarrow$ produits, passant par l'état intermédiaire de réaction repéré par l'indice ‡, exprime la constante de vitesse comme :

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T}\right)$$

où κ : coefficient de transmission

k_B : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

Q_i : fonctions de partition du composé i

V_0 : différence entre l'énergie des réactifs et celle de l'état de transition

L'effet isotopique cinétique α d'une telle réaction avec son homologue substituée (*) peut alors s'écrire :

$$\alpha(T) = \frac{k(T)}{k^*(T)} = \frac{\kappa}{\kappa^*} \frac{Q_{\ddagger}/Q_{\ddagger}^*}{(Q_A/Q_A^*)(Q_{BC}/Q_{BC}^*)} \exp\left[-\frac{(V_0 - V_0^*)}{k_B T}\right]$$

L'effet isotopique peut donc provenir, via les différences de masse :

- des *fonctions de partition* (électronique, de translation, de rotation et de vibration) : $Q_i = Q_{el} \times Q_{tr} \times Q_{rot} \times Q_{vib}$, et d'après l'approximation de Born-Oppenheimer : $Q_{el}^* = Q_{el}$. Donc $Q_i/Q_i^* = (Q_{tr}/Q_{tr}^*) \times (Q_{rot}/Q_{rot}^*) \times (Q_{vib}/Q_{vib}^*)$;
- de la *différence d'énergie* V_0 entre l'état fondamental des réactifs et l'état de transition pour les deux réactions, qui s'exprime dans le terme exponentiel et peut conduire à des effets isotopiques inverses, spécialement à basse température ;
- de *facteurs dynamiques*, tel que l'effet tunnel, associés aux surfaces d'énergie potentielle de la réaction et pris en compte dans le coefficient de transmission.

Le traitement des effets isotopiques est par conséquent compliqué par deux facteurs :

- les structures et les propriétés des *complexes activés* sont impliquées dans la détermination de l'effet isotopique, et le calcul des surfaces d'énergie potentielle s'avère indispensable pour appréhender de manière satisfaisante les différences entre les formes isotopiques du complexe activé ;
- l'*effet tunnel* peut avoir un impact non négligeable sur les constantes de vitesse des réactions impliquant des atomes d'hydrogène, surtout aux températures inférieures à 350 K.

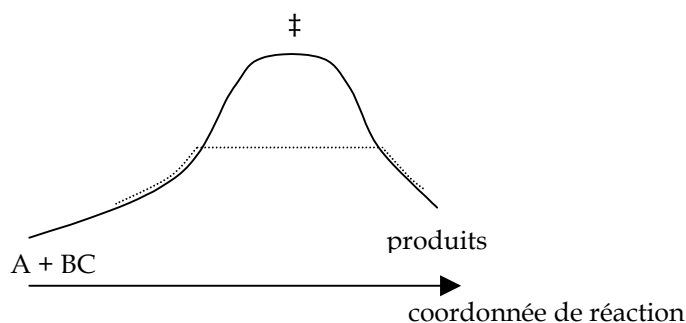
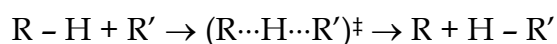
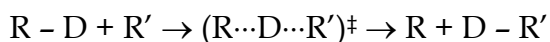


Figure III-46 : représentation schématique de l'effet tunnel à travers une surface d'énergie potentielle

En première approche, on peut négliger l'effet tunnel et procéder à un traitement dit « semi-classique » d'une réaction de transfert d'atome d'hydrogène ou de deutérium.





Si R et R' sont plus lourds que les atomes de H et D, alors on peut considérer que les fonctions de partition des réactifs R - H et R - D sont quasiment les mêmes, de même que les fonctions de partitions des complexes activés (R...H...R')[‡] et (R...D...R')[‡]. Laidler présente une estimation du maximum estimé des effets isotopiques dans le cas de cette approche semi-classique : lorsque la réaction implique la liaison O - H, $k/k^* \approx 7,9$. Cependant, l'effet peut être plus faible si le complexe activé présente une asymétrie (R ou R' est plus léger) ; il augmente s'il existe un effet tunnel.

2. discussion

Lors de ce travail, nous avons déterminé les constantes de vitesse des réactions isotopiques Br + DO₂ (45), BrO + DO₂ (48), BrO + OD (52). Si on compare les mécanismes de formation des produits de ces différentes réactions, on peut s'attendre à observer un effet isotopique primaire pour les deux premières, et un effet secondaire pour la réaction (52). Le tableau III-30 présente les effets isotopiques cinétiques observés à 298 K pour ces trois réactions.

TABLEAU III-30 : EFFETS ISOTOPIQUES CINETIQUES A 298 K

Réaction	k (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	k* (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	k/k* (298 K)
Br + HO ₂ /DO ₂	$4,9 \times 10^{-12} \exp(-310/T)$	$1,9 \times 10^{-12} \exp(-540/T)$	5,6
BrO + HO ₂ /DO ₂	$9,4 \times 10^{-12} \exp(345/T)$	$3,9 \times 10^{-12} \exp(410/T)$	1,9
BrO + OH/OD	$1,65 \times 10^{-11} \exp(250/T)$	$1,7 \times 10^{-11} \exp(230/T)$	1,04

On peut remarquer qu'on observe bien un effet isotopique proche de 1 pour les réactions entre BrO et OH/OD, et qu'à la fois les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation ont des valeurs similaires. Ceci montre que la liaison O-H (respectivement O-D) est très peu impliquée dans le mécanisme, ce qui est compatible avec un rapport de branchement très faible pour la voie formant HBr (respectivement DBr).

L'effet isotopique primaire observé pour la réaction de Br avec HO₂/DO₂ présente une valeur inférieure à l'effet maximum estimé par l'approche semi-classique,

quoique proche, et due à une valeur de facteur préexponentiel plus faible, et à une énergie d'activation plus élevée pour la réaction $\text{Br} + \text{DO}_2$ (45). On peut également signaler qu'il y a effectivement asymétrie dans les complexes intermédiaires, engendrée par la différence de masses entre Br ($m/e=79$) et celle de O_2 ($m/e=32$), ce qui tend à diminuer l'effet isotopique. Nos valeurs ne permettent cependant pas de conclure à l'existence d'un effet tunnel, mais confortent le mécanisme de transfert direct d'atome d'hydrogène proposé au I-A)-1.

La réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2/\text{DO}_2$ ne procède pas par transfert direct, mais via un complexe intermédiaire. La théorie de l'état de transition ne suffit pas dans ce cas à expliquer l'effet isotopique observé qui peut en effet provenir de la barrière d'énergie séparant le complexe intermédiaire des produits, favorisant ou non l'effet tunnel [Smith, 2002].

L'étude de ces réactions isotopiques permet finalement de fournir des valeurs expérimentales dans un large domaine de températures, servant de référence les calculs théoriques qui tentent d'élucider les mécanismes de ces réactions.

II - Réactions entre les radicaux halogénés et le DMSO

Les données concernant les réactions du diméthylsulfoxyde $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$ (DMSO), composé intermédiaire de l'oxydation atmosphérique du sulfure de diméthyle CH_3SCH_3 (DMS), sont peu nombreuses. Dans le cadre de l'étude de la réaction des espèces halogénées $\text{X} + \text{DMSO}$ et $\text{XO} + \text{DMSO}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), nous avons effectué au préalable l'étude d'un certain nombre de réactions impliquant le DMSO ou d'autres espèces susceptibles d'être présentes dans le réacteur car générées par les sources de réactifs ou par la réaction principale, ou encore utilisées pour la détection des espèces :





La réaction (39) était également envisagée comme méthode possible d'étalonnage *in situ* du DMSO, et comme source éventuelle au laboratoire de CH_3SO_2 , intermédiaire d'intérêt dans l'oxydation atmosphérique du sulfure de diméthyle (DMS).

Note : dans cette partie pour lesquelles les études ont été réalisées à température ambiante uniquement, les valeurs des constantes de vitesse sont, sauf indication contraire, données à 298 K.

A) Réactions préalables à l'étude

1. réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$

▪ INTERET DE L'ETUDE

Les radicaux méthyles sont des produits possibles de réactions du DMSO avec d'autres espèces. Leur réaction de recombinaison peut influencer de manière significative sur la chimie secondaire des systèmes étudiés. Bien que de nombreux travaux aient déjà été publiés concernant cette réaction, peu d'études expérimentales directes existent pour des pressions inférieures à 10 torr avec l'hélium ou l'argon (dont l'efficacité est proche) comme partenaires de collision [Bass, 1973 ; James, 1974a ; Laguna, 1982 ; MacPherson, 1983 ; Slagle, 1988 ; Walter, 1990] et aucune à moins de 2 torr avec l'hélium comme partenaire de collision [ce travail].

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réaction de recombinaison des radicaux méthyles a été étudiée à 298 K et dans le domaine de pressions (0,5-3,0) torr d'hélium. Les vitesses d'écoulement ont été variées entre 840 et 1100 cm s^{-1} . Les radicaux méthyles étaient formés par la réaction (18) entre F (produit dans la décharge 3 par dissociation de F_2) et un excès de méthane (introduit par l'entrée 4) (figure III-47).

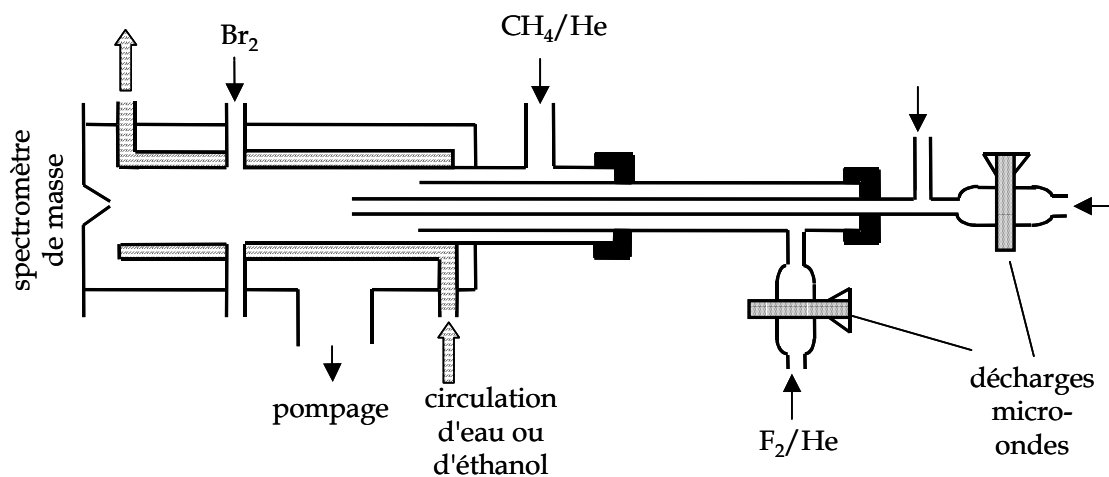


Figure III-47 : $CH_3 + CH_3 (+M)$

dispositif expérimental

On a pu vérifier que la décharge dissociait plus de 90% de F_2 , mais aussi qu'elle générait des atomes d'oxygène. L'addition de Br_2 en excès par l'entrée 5 a permis leur détection sous forme de BrO^+ à $m/e=95/97$ par la réaction $O + Br_2$ (4). De la même façon, la détection de CH_3 à $m/e=15$ étant imprécise du fait de la contribution de CH_4 , l'ajout de Br_2 a permis la détection de CH_3 sous forme de CH_3Br^+ à $m/e=93/94$, après conversion par la réaction $CH_3 + Br_2$ (44). Il a été vérifié dans ce travail (voir ci-après) que les réactions entre Br/Br_2 et le DMSO étaient négligeables dans nos conditions.

▪ RESULTATS

La consommation des radicaux méthyles a été observée dans la zone réactionnelle. Elle est attribuable principalement à la réaction (71), le reste étant dû à la réaction de perte à la paroi et à celle avec les atomes O (42). Les concentrations en atomes d'oxygène restent toutefois assez faibles (généralement inférieures à 5% de $[CH_3]_0$, bien qu'atteignant jusqu'à 20% pour les plus faibles concentrations de radicaux CH_3). La constante de vitesse k_{71} a été obtenue par simulation à l'aide d'un mécanisme faisant intervenir les réactions (42) et (71). La réaction de perte des radicaux CH_3 à la paroi était négligeable dans nos conditions ($< 1,5 \text{ s}^{-1}$).

La disparition de CH_3 par la réaction de recombinaison s'écrit :

$$-\frac{d[CH_3]}{dt} = 2 k_{71}[CH_3]^2$$

ce qui implique que :

$$\frac{1}{[CH_3]} = 2 k_{71}t + \frac{1}{[CH_3]_0}$$

La figure III-48 présente un exemple de cinétiques de consommation de CH_3 pour différentes concentrations initiales du réactif.

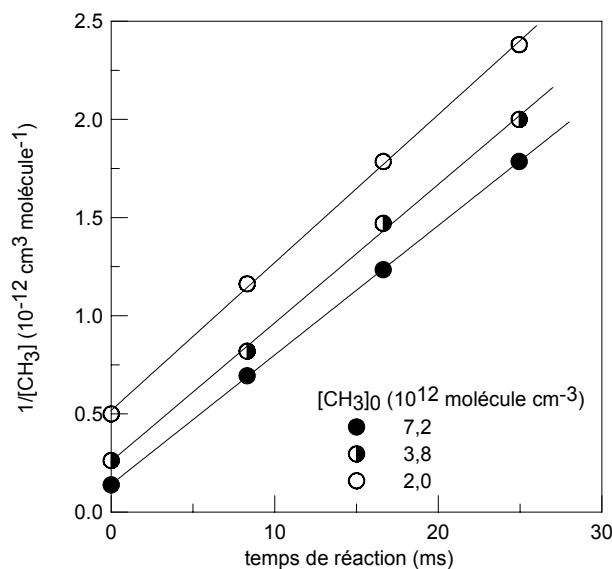


Figure III-48 : réaction $CH_3 + CH_3 (+M)$
exemple de cinétiques de consommation de CH_3 à 3 torr

On observe une dépendance linéaire de $1/[CH_3]$ avec le temps de réaction : ceci est compatible avec le fait que les réactions secondaires de consommation de CH_3 sont négligeables comparées à la réaction de recombinaison (71), pour les concentrations initiales élevées présentées. D'autres réactions secondaires que celles déjà mentionnées seraient susceptibles d'intervenir, impliquant notamment les atomes H formés dans la réaction $O + CH_3$ (42). Mais d'une part, les concentrations en atomes d'hydrogène sont faibles (puisque les concentrations de O sont faibles), et d'autre part, les réactions possibles sont lentes dans nos conditions :



$$k_{74} = (1,0-6,0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} ; P = (0,5-3,0) \text{ torr [Baulch, 1994]}$$



$$k_{75} = 7,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Baulch, 1992]}$$

De même, la réaction (76) entre CH_3 et F_2 non dissocié dans la décharge peut être négligée, car les concentrations restantes de F_2 sont faibles ($\approx 90\%$ de dissociation dans la décharge) et les atomes F produits vont régénérer CH_3 par la réaction $F + CH_4$ (18).



$$k_{76} = 1,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Moore, 1994]}$$

Les concentrations initiales ont été largement variées aux trois pressions de l'étude et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-31.

TABLEAU III-31 : REACTION $CH_3 + CH_3$ - CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Nombre de cinétiques	Pression (torr)	$[CH_3]_0$ (10^{12} molécule cm^{-3})	k_{71} (10^{-11} cm^3 molécule $^{-1}$ s $^{-1}$)
14	0,5	0,2 - 4,8	$2,4 \pm 0,4$
11	1,0	0,5 - 4,6	$3,0 \pm 0,5$
7	3,0	0,6 - 7,2	$3,5 \pm 0,6$

Les incertitudes sur les constantes de vitesse correspondent à un niveau de confiance de 95% et incluent les erreurs systématiques.

▪ DISCUSSION

La réaction de recombinaison des radicaux méthyles a fait l'objet de plusieurs études. Nous nous limiterons aux données mesurées à température ambiante, à des pressions inférieures à 10 torr, avec l'hélium ou l'argon comme partenaires de collision, qui sont présentées sur la figure III-49.

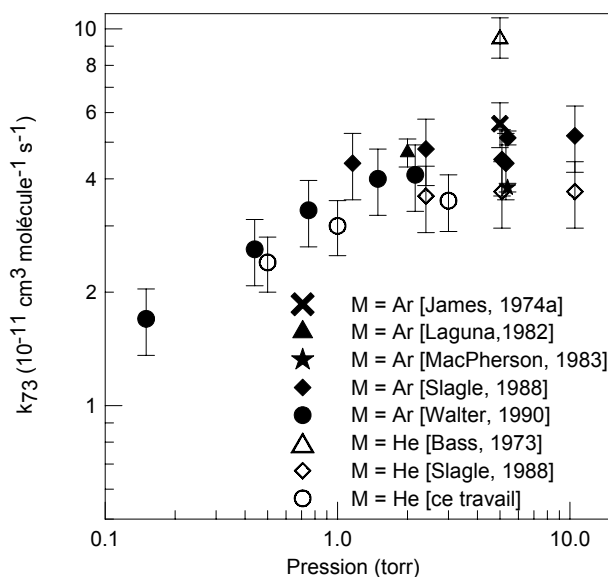


Figure III-49 : réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M})$
comparaison avec la littérature

On peut noter un bon accord entre nos valeurs et celles de Slagle et coll. [1988] pour $\text{M} = \text{He}$ à 3 torr, ce qui n'est pas le cas avec la valeur de Bass et coll. [1973]. La dépendance en pression observée pour l'hélium est similaire à celle observée pour l'argon, mesurée par Slagle et coll. et Walter et coll. [1990], et en bon accord également avec les valeurs de James et coll. [1974a], Laguna et coll. [1982] et MacPherson et coll. [1983]. Les valeurs de la constante de vitesse de la réaction (71) sont légèrement plus faibles avec l'hélium, confirmant l'efficacité moindre de celui-ci comme partenaire de collision.

Ces résultats vont nous permettre de prendre en compte de manière plus précise l'influence de la réaction (71), dont la constante de vitesse totale dans 1 torr d'hélium

n'avait jamais été déterminée auparavant, dans les études de mécanismes de réactions impliquant le DMSO et pouvant conduire à la formation de CH_3 .

2. réactions $\text{Br}_2 + \text{DMSO}$ (72) et $\text{CH}_3 + \text{DMSO}$ (73)

▪ INTERET DE L'ETUDE

Lors de la plupart des études impliquant le DMSO, on a envisagé d'utiliser Br_2 pour détecter et/ou piéger un certain nombre de radicaux présents dans le réacteur. Il a donc fallu vérifier préalablement que la réaction entre Br_2 et $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$ était négligeable, de manière à pouvoir travailler en large excès de Br_2 .

Quant à la réaction entre CH_3 et le DMSO, elle est susceptible d'intervenir dans l'étude des réactions $\text{O} + \text{DMSO}$ et $\text{X} + \text{DMSO}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), les radicaux méthyles étant un des produits possibles de ces réactions.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les réactions $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$ (72) et $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$ (73) ont été étudiées à 298 K et pour une pression totale de 1 torr d'hélium dans le réacteur.

L'étude cinétique de la réaction (72) a été menée en excès de Br_2 , injecté par l'entrée 4 (figure II-1), tandis que le DMSO était introduit par l'entrée 1. La détection des réactifs a été effectuée à leurs pics parents respectifs. La vitesse de l'écoulement était de l'ordre de 800 cm s^{-1} .

Dans l'étude de la réaction (73), le DMSO en excès était injecté par l'entrée 2, et les radicaux méthyles étaient générés par la réaction (18) entre F (produit par dissociation de F_2 dans la décharge 3) et CH_4 (introduit par l'entrée 4). Le DMSO a été détecté à $m/e=78$ mais sa contribution au signal à $m/e=15$ a nécessité la détection des radicaux CH_3 sous forme de CH_3Br^+ à $m/e=94/96$ après conversion chimique par ajout de Br_2 en excès par l'entrée 5. La vitesse de l'écoulement était de 1070 cm s^{-1} .

▪ RESULTATS

Réaction $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$

La consommation du DMSO, dont les concentrations initiales étaient de l'ordre de 10^{12} molécule cm^{-3} , était mesurée en présence et en absence de Br_2 . La perte à la paroi a été estimée à $(2,5 \pm 0,5) \text{ s}^{-1}$ dans nos conditions, et une vitesse de consommation de DMSO inférieure à 4 s^{-1} a été mesurée après ajout de 5×10^{14} molécule cm^{-3} de Br_2 . La limite supérieure de la constante de vitesse de la réaction (72) a ainsi pu être déterminée :

$$k_{72} < 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

Réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$

La décroissance des signaux de CH_3 ($[\text{CH}_3]_0 \approx 2 \times 10^{11}$ molécule cm^{-3}) a été observée en absence de DMSO. Elle était due à la réaction de recombinaison de CH_3 (71), et dans une moindre mesure à la perte à la paroi de CH_3 et à la réaction (42) de CH_3 avec les atomes O (produits en faible quantité par la décharge de F_2 et détectés sous forme de BrO^+ à $m/e=95/97$). L'ajout de DMSO en excès ($(0,11 - 2,7) \times 10^{13}$ molécule cm^{-3}) a conduit à une diminution de la vitesse de consommation de CH_3 . Ceci s'explique par deux raisons : d'une part, les atomes O sont alors principalement consommés par le DMSO par la réaction (39) (ils consomment donc moins de radicaux CH_3), et d'autre part cette réaction forme des radicaux CH_3 (voir ci-après). Les résultats obtenus ont donc été simulés par un mécanisme prenant en compte les réactions (39), (42), (71) et (73). Ils ont permis d'obtenir une limite supérieure de la constante de vitesse totale :

$$k_{73} < 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

▪ DISCUSSION

Ces deux réactions ont été étudiées pour la première fois dans ce travail. Les limites supérieures des constantes de vitesse ainsi déterminées vont nous permettre d'estimer l'impact de ces réactions dans les systèmes chimiques plus complexes où

elles pourront intervenir, notamment ceux mis en œuvre pour étudier les réactions $O + \text{DMSO}$ (39) et $X + \text{DMSO}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$).

3. réaction O + DMSO

▪ INTERET DE L'ETUDE

La réaction entre O et le DMSO a fait récemment l'objet d'une étude cinétique en fonction de la température et de la pression [Pope, 2002]. Ce travail se propose de déterminer la constante de vitesse de la réaction (39), mais aussi son mécanisme par l'étude des produits formés. Comme cela a été évoqué précédemment, la réaction pourrait constituer une source de CH_3SO_2 au laboratoire si le mécanisme d'addition de O suivi de l'élimination de CH_3 , est la voie majoritaire. D'autre part, la formation de SO_2 comme voie majoritaire pourrait permettre l'utilisation de la réaction $O + \text{CH}_3\text{S(O)CH}_3$ comme méthode d'étalonnage *in situ* du DMSO.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'étude de la réaction $O + \text{CH}_3\text{S(O)CH}_3 \rightarrow \text{produits}$ (39) a été menée à 298 K et pour une pression totale de 1 torr d'hélium dans le réacteur. Elle a consisté en une étude cinétique en excès de l'un ou l'autre des réactifs, et une étude mécanistique.

Les atomes O étaient générés par dissociation de O_2 dans la décharge 1 et détectés à $m/e=16$ pour de fortes concentrations, sinon sous forme de BrO^+ à $m/e=95/97$ par ajout d'un excès de Br_2 par l'entrée 5. Le DMSO était injecté par l'entrée 4 et détecté à son pic parent ($m/e=78$). Les produits de la réaction ont également été détectés lors de l'étude mécanistique : CH_3 n'a pas été détecté à son pic parent ($m/e=15$), où la contribution du DMSO n'est pas négligeable, mais il a été converti en CH_3Br^+ à $m/e=94/96$ par addition de Br_2 par l'entrée 5 ; SO_2 a été détecté à son pic parent ($m/e=64$). Les réactions de Br, Br_2 et BrO avec le DMSO, dont les constantes de vitesse ont été déterminées dans ce travail, ont été vérifiées comme étant négligeables dans nos conditions expérimentales.

▪ RESULTATS

Etude cinétique

(a) étude cinétique en excès de O

Cette première série d'expériences a consisté à suivre la consommation du DMSO en excès d'atomes d'oxygène. Les concentrations initiales des réactifs étaient les suivantes : $[DMSO]_0 = (2-7) \times 10^{11}$ et $[O]_0 = (0,4-5,1) \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . La vitesse d'écoulement dans le réacteur a été variée entre 1140 et 1750 $cm\ s^{-1}$. La consommation du DMSO par un excès d'atomes O (dont la consommation s'est avérée négligeable) a été suivie en fonction du temps de réaction, comme le montre la figure III-50.

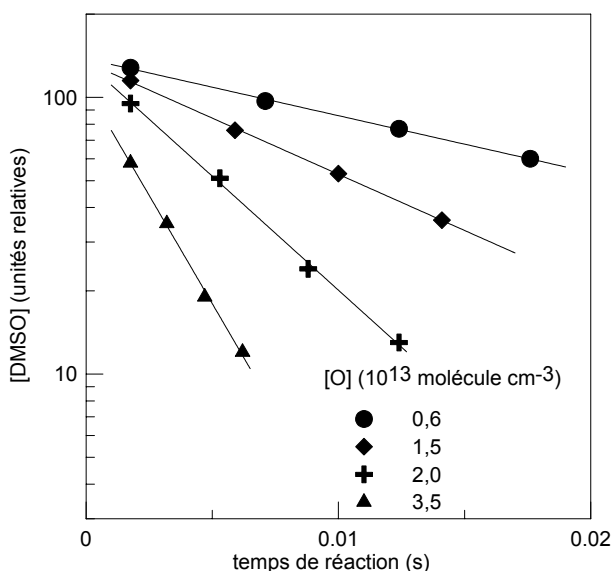


Figure III-50 : réaction O + DMSO

exemple de cinétiques de consommation de DMSO en excès d'atomes O à 298 K

Les cinétiques du pseudo premier ordre obtenues ont permis de déterminer les constantes de vitesse apparente de la réaction (39) : $k'_{39} = k_{39}[O] + k_p$, où k_p représente la perte à la paroi du DMSO. Celles-ci ont été corrigées de la diffusion du DMSO (généralement inférieures à 10%, et de 18% au maximum).

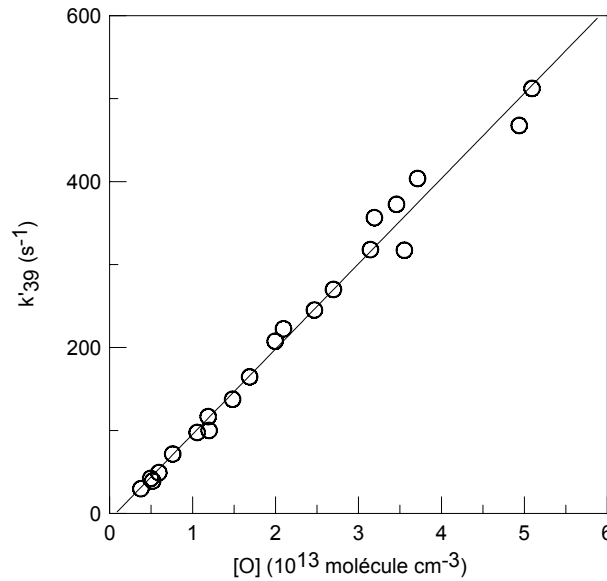


Figure III-51 : réaction O + DMSO

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration d'atomes O à 298 K

Les constantes de vitesse apparente, représentées en fonction des concentrations du réactif en excès, O, peuvent être ajustées par une droite dont la pente est la constante de vitesse (figure III-51) :

$$k_{39} = (1,03 \pm 0,03) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

L'incertitude représente une erreur statistique de 1σ . L'ordonnée à l'origine, $-(7,4 \pm 7,2) \text{ s}^{-1}$, est en bon accord avec l'absence de consommation du DMSO observée lors du déplacement de l'injecteur.

(b) étude cinétique en excès du DMSO

Dans une seconde série d'expériences, du DMSO en excès était introduit dans le réacteur où sa réaction avec les atomes d'oxygène a permis de suivre leur consommation dans les conditions du pseudo premier ordre. Les concentrations initiales des réactifs étaient les suivantes : $[\text{DMSO}]_0 = (0,2-2,6) \times 10^{13}$ et $[\text{O}]_0 = (2,7-3,9) \times 10^{11} \text{ molécule cm}^{-3}$. Les concentrations de Br₂ ajoutées en bout de réacteur était de l'ordre de $5 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$. La vitesse d'écoulement dans le réacteur a été variée entre 1000 et 1100 cm s⁻¹. Dans ces conditions, la consommation du DMSO dans la zone réactionnelle était inférieure à 5%. Les constantes de vitesse apparentes ont été

corrigées de la diffusion des atomes O dans le réacteur (ces corrections étaient généralement inférieures à 10%, et de 17% au maximum). Les valeurs obtenues ont également dû être corrigées de la réaction secondaire (42) entre O et CH₃, produit par la réaction O + DMSO (39). Les cinétiques de consommation de O ont donc été simulées à l'aide d'un mécanisme incluant la réaction (39), avec comme produits de réaction deux radicaux CH₃ et une molécule de SO₂ (données provenant de l'étude mécanistique, voir ci-après), et la réaction secondaire (42). La figure III-52 présente les valeurs de constantes de vitesse apparente obtenues en fonction de la concentration du DMSO.

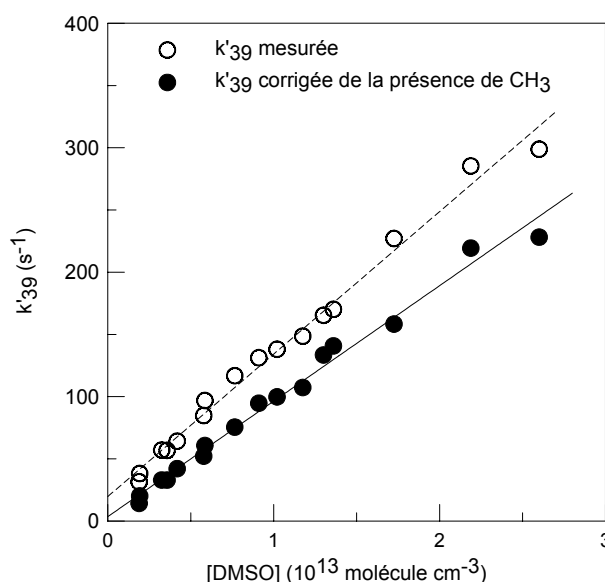


Figure III-52 : réaction O + DMSO

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration du DMSO à 298 K

On peut noter que les corrections apportées sont d'environ 30% pour les fortes concentrations de DMSO, mais qu'elles atteignent jusqu'à 55% pour les plus faibles valeurs. Toutefois, la pente de la droite, qui fournit la valeur de k_{39} , n'en est quasiment pas affectée (dans l'exemple présenté ci-dessus, la différence entre les deux valeurs de k_{39} est de l'ordre de 20%). La valeur de la constante de vitesse peut alors être déduite de ces expériences :

$$k_{39} = (0,93 \pm 0,03) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où l'incertitude représente une erreur statistique de 1σ . L'ordonnée à l'origine, $(3,5 \pm 3,4) \text{ s}^{-1}$, est en bon accord avec l'absence de consommation des atomes O en absence de DMSO dans le réacteur.

Les deux valeurs de constantes de vitesse déterminées en excès de l'un ou l'autre des réactifs sont en bon accord et conduisent à recommander la valeur suivante à 298 K :

$$k_{39} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où l'incertitude inclut les erreurs statistique (2σ) et systématique.

Etude mécanistique

La première série d'expériences destinée à déterminer le mécanisme de la réaction (39) a consisté à mesurer les concentrations de CH_3 et SO_2 produits par cette réaction en fonction de la concentration d'atomes d'oxygène consommés. Ces mesures ont été réalisées en présence de fortes concentrations de DMSO ($\approx 5 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$) et pour des temps de réaction relativement courts (2,5-3 ms), afin de diminuer l'influence des réactions secondaires. Br_2 ($\approx 2 \times 10^{14} \text{ molécule cm}^{-3}$) a été ajouté en excès par l'entrée 5 permettant la détection de CH_3 sous forme de CH_3Br^+ , et O sous forme de BrO^+ . Pour un temps de réaction et une concentration initiale de DMSO fixés, les concentrations initiales en atomes d'oxygène ont été variées et leur consommation mesurée, ainsi que celles des produits CH_3 et SO_2 formés.

Les résultats obtenus (présentés sur la figure III-53) montrent qu'il n'y a pas de relation linéaire entre les concentrations de O consommé et celles des produits formés. En effet, les réactions secondaires, entre O et CH_3 (42) et de recombinaison des radicaux CH_3 (71), ne peuvent être totalement évitées et elles influent, particulièrement la réaction (42), sur les rendements des produits. On peut noter cependant que pour les faibles concentrations de O consommé (pour lesquelles les concentrations initiales de O sont peu élevées), les réactions secondaires sont négligeables et le rapport entre les concentrations de SO_2 produit et de O consommé est proche de 1.

La prise en compte de cette chimie secondaire a été effectuée par deux méthodes. De manière analytique, on a pu corriger les concentrations obtenues de l'influence de la réaction (42). En effet, si chaque atome d'oxygène consommé par la réaction $O + \text{DMSO}$ (39) produit une molécule de SO_2 , alors la différence entre $[\text{O}]_{\text{consommé}}$ et $[\text{SO}_2]_{\text{formé}}$ correspond à la concentration d'atomes O qui ont réagi avec CH_3 dans la réaction (42). En considérant que chacun de ces atomes d'une part consomme un CH_3 par la réaction (42), et d'autre part ne produit pas deux radicaux CH_3 par la réaction (39), la concentration de CH_3 corrigée peut alors s'écrire :

$$[\text{CH}_3]_{\text{corrigé}} = [\text{CH}_3]_{\text{mesuré}} + 3 \times ([\text{O}]_{\text{consommé}} - [\text{SO}_2]_{\text{mesuré}})$$

La figure III-53 présente les résultats de cette approche analytique. On peut remarquer qu'on obtient alors une dépendance linéaire entre le réactif O consommé et le produit CH_3 formé, dont la pente est de $1,80 \pm 0,05$ (où l'incertitude représente 1σ et ne prend pas en compte les erreurs systématiques). Ce résultat semble indiquer que la réaction (71) est négligeable dans nos conditions, et confirmer le chemin réactionnel conduisant à la formation de deux radicaux méthyles et d'une molécule de SO_2 par la réaction (39).

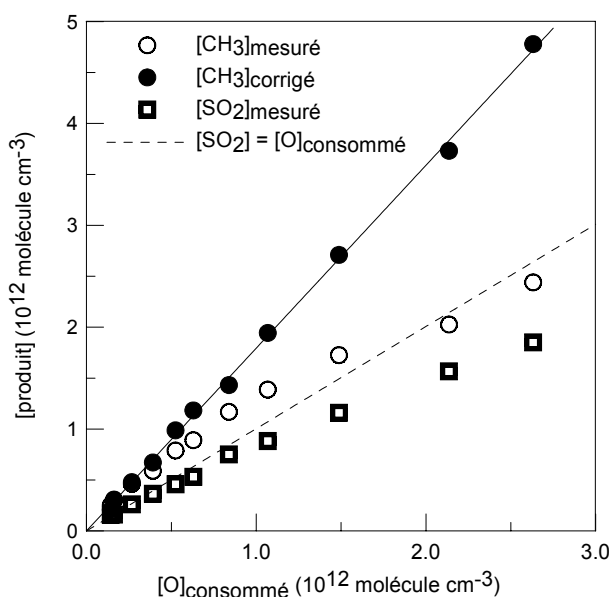


Figure III-53 : réaction $O + \text{DMSO}$

concentrations mesurées et corrigées des produits SO_2 et CH_3 formés par la réaction (39)
en fonction de la consommation de O

La seconde approche a consisté à simuler numériquement le système par un mécanisme incluant la réaction (39), avec un rapport de branchement de 1 pour la voie formant $2 \text{CH}_3 + \text{SO}_2$, la réaction (42) entre O et CH_3 et la recombinaison des radicaux CH_3 (71). Les réactions de perte à la paroi ont été considérées négligeables comparées à la chimie rapide se produisant en phase gazeuse. Les concentrations de CH_3 et SO_2 ont été simulées et les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-54. On peut noter le bon accord (écart $< 10\%$) entre les valeurs expérimentales et simulées pour un rapport de branchement de 1 pour la voie formant $2 \text{CH}_3 + \text{SO}_2$.

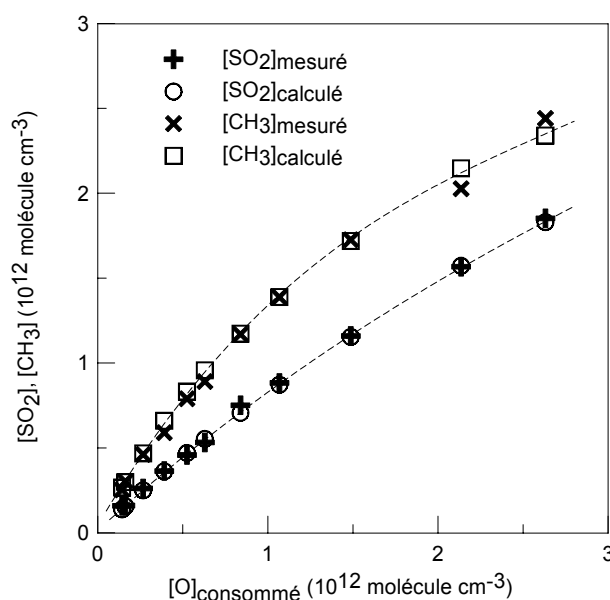


Figure III-54 : réaction O + DMSO

concentrations mesurées et simulées des produits SO_2 et CH_3 formés par la réaction (39)
en fonction de la consommation de O

☞ Dans la seconde série d'expériences, les cinétiques de consommation de O et de formation des produits CH_3 et SO_2 ont été enregistrées en fonction du temps de réaction. Un exemple de profils expérimentaux obtenus est représenté sur la figure III-55, où les conditions sont les suivantes : $[\text{DMSO}]_0 = 1,5 \times 10^{13}$ et $[\text{O}]_0 = 3,35 \times 10^{11}$ molécule cm^{-3} . Les profils de O ont été simulés à l'aide du mécanisme utilisé précédemment, en faisant varier la constante de vitesse de la voie formant $2 \text{CH}_3 + \text{SO}_2$. On peut remarquer que les profils de concentration des produits sont également

correctement estimés par la simulation et le meilleur ajustement entre les valeurs expérimentales et simulées de [O] est obtenu pour $k_{39} = 8,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en bon accord avec les mesures de la constante de vitesse présentées précédemment.

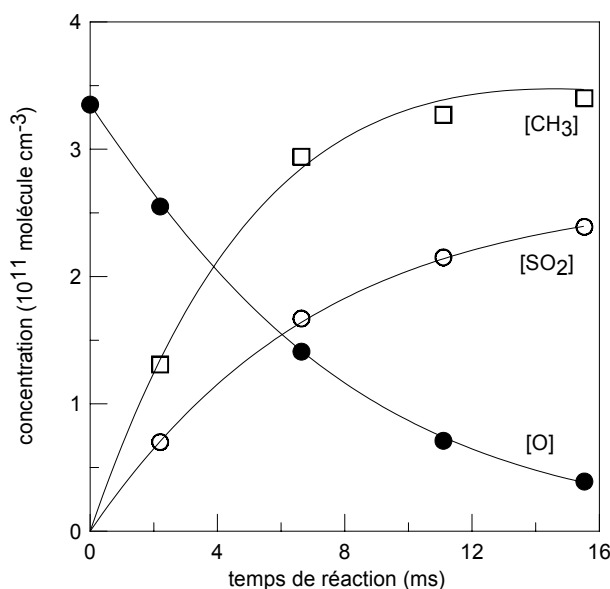


Figure III-55 : réaction O + DMSO

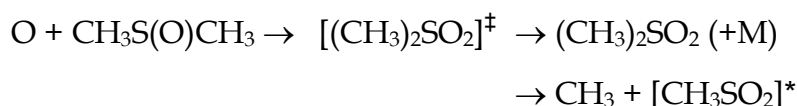
exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits) pour O, SO₂ et CH₃

Ces deux séries d'expériences portant sur l'étude du mécanisme de la réaction (39) nous permettent de conclure à l'existence d'une voie formant 2 CH₃ + SO₂ avec un rapport de branchement de $1,0 \pm 0,2$.

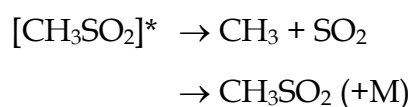
DISCUSSION

La réaction O + DMSO (39) n'a fait l'objet que d'une étude cinétique récente par Pope et coll. [Pope, 2002] qui ont déterminé la constante de vitesse totale pour des pressions variant entre 20 et 100 torr de N₂ et des températures entre 266 et 383 K par la technique de photolyse éclair couplée à la fluorescence résonante. La constante de vitesse est indépendante de la pression dans ce domaine et l'expression d'Arrhenius suivante est proposée : $k_{39} = (1,68 \pm 0,76) \times 10^{-12} \exp[(445 \pm 141)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La valeur à 298 K, $k_{39} = (7,5 \pm 2,2) \times 10^{-12}$, peut être comparée à celle obtenue dans ce travail : $k_{39} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. On note un bon accord entre les deux valeurs obtenues à des pressions différentes et selon deux méthodes.

☐ A notre connaissance, aucune étude mécanistique de la réaction (39) n'est disponible à ce jour. Dans ce travail, la voie formant $2 \text{CH}_3 + \text{SO}_2$ se présente comme le chemin réactionnel principal, voire le seul. Le mécanisme de la réaction (39) procède vraisemblablement par la formation d'un complexe $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2]^\ddagger$, qui peut être stabilisé ou se décomposer avec élimination d'un groupement méthyle :



Le fragment excité $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^*$ peut se décomposer ou être stabilisé par collision :



Les calculs thermodynamiques montrent que la première voie, c'est-à-dire la décomposition spontanée de $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^*$, est la plus probable. En effet, par définition, on peut écrire :

$$E_d(\text{CH}_3\text{-SO}_2) = \Delta H_f(\text{CH}_3) + \Delta H_f(\text{SO}_2) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{SO}_2)$$

où $E_d(\text{CH}_3\text{-SO}_2)$ est l'énergie de la liaison entre CH_3 et SO_2 .

De plus l'enthalpie de la réaction entre O et le DMSO conduisant à la formation de CH_3 et CH_3SO_2 s'écrit :

$$\Delta H_R = \Delta H_f(\text{CH}_3) + \Delta H_f(\text{CH}_3\text{SO}_2) - \Delta H_f(\text{O}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3)$$

En utilisant les enthalpies de formation de O ($249,4 \text{ kJ mol}^{-1}$), SO_2 ($-297,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) et CH_3 ($146,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) fournies par DeMore et coll. [DeMore, 1997] et celle du DMSO ($-150,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) reportée par Masuda et coll. [Masuda, 1994], l'enthalpie de réaction peut être exprimée en fonction de l'énergie de dissociation de la liaison $\text{CH}_3\text{-SO}_2$:

$$\Delta H_R = - \{102,9 + E_d(\text{CH}_3\text{-SO}_2)\} \text{ kJ mol}^{-1}$$

La réaction fournit donc $102,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ de plus que l'énergie nécessaire à la dissociation de la liaison $\text{CH}_3\text{-SO}_2$, ce qui implique que le devenir le plus probable de $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^*$ est effectivement sa décomposition en CH_3 et SO_2 .

Par comparaison, on peut effectuer le même calcul pour la réaction $\text{CH}_3\text{SO} + \text{NO}_2$, étudiée par Kukui et coll. [2000] et Borissenko et coll. [Borissenko, soumis], et formant l'intermédiaire excité $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^*$ qui n'est décomposé spontanément en CH_3 et SO_2

qu'à 40% à P=100 torr et 25% à P=600 torr de N₂ (comparé aux 100% de décomposition observés dans notre étude de la réaction (39)). Les valeurs des enthalpies de formation de NO et NO₂ proviennent de DeMore et coll. [1997] : 90,3 kJ mol⁻¹ pour NO et 33,1 kJ mol⁻¹ pour NO₂, celle de CH₃SO d'Atkinson et coll. [1997] : -67 kJ mol⁻¹.

Alors on peut écrire pour la réaction CH₃SO + NO₂ :

$$\Delta H_R = \Delta H_f(\text{NO}) + \Delta H_f(\text{CH}_3\text{SO}_2) - \Delta H_f(\text{NO}_2) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{SO})$$

où $\Delta H_f(\text{CH}_3\text{SO}_2) = \Delta H_f(\text{CH}_3) + \Delta H_f(\text{SO}_2) - E_d(\text{CH}_3\text{-SO}_2)$

L'enthalpie de la réaction prend la valeur :

$$\Delta H_R = - \{26,3 + E_d(\text{CH}_3\text{-SO}_2)\} \text{ kJ mol}^{-1}$$

Le travail de Borissenko et coll. comporte également l'étude de la réaction entre CH₃SO et O₃, pour laquelle la formation de CH₃ et de SO₂ est observée avec un rendement de 100% dans la gamme de pressions (100-600) torr de N₂. Dans ce cas, l'enthalpie de réaction :

$$\Delta H_R = \Delta H_f(\text{O}_2) + \Delta H_f(\text{CH}_3\text{SO}_2) - \Delta H_f(\text{O}_3) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{SO})$$

prend la valeur :

$$\Delta H_R = - \{226,2 + E_d(\text{CH}_3\text{-SO}_2)\} \text{ kJ mol}^{-1}$$

où $\Delta H_f(\text{O}_3) = 142,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Atkinson, 1997].

Ces estimations montrent que la réaction entre CH₃SO et NO₂ est beaucoup moins exothermique que la réaction (39), elle-même moins exothermique que la réaction entre CH₃SO et O₃. Ceci implique que la décomposition de CH₃SO₂ est dans le premier cas beaucoup moins favorisée, confirmant les mesures expérimentales, même si les deux études citées n'excluent pas la décomposition totale de [CH₃SO₂]* à 1 torr.

Ces résultats mécanistiques nous permettent de conclure, d'une part que la réaction (39), formant deux radicaux CH₃ et une molécule de SO₂ avec un rapport de branchement voisin de 1, ne peut constituer une source de CH₃SO₂ au laboratoire (au moins pour les pressions de l'ordre d'1 torr), mais d'autre part qu'elle peut être

utilisée comme méthode d'étalonnage *in situ* des concentrations de DMSO par SO₂, ce qui a été fait dans ce travail.

B) Réactions X + DMSO (X = Br, Cl)

1. réaction Br + DMSO

▪ INTERET DE L'ETUDE

Cette réaction a fait l'objet d'une seule étude par Ballesteros et coll. [2001], qui a consisté à déterminer sa constante de vitesse par méthode relative, et son mécanisme par l'étude des produits formés, à 296 K et 740 torr en chambre de simulation atmosphérique. Les faibles rendements des produits observés montre qu'il importe de confirmer cette valeur de constante de vitesse et de tester le mécanisme proposé dans d'autres conditions expérimentales.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réaction $\text{Br} + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits (77)}$ a été étudiée à 298 K et pour une pression totale de 1 torr d'hélium dans le réacteur. Les atomes Br en excès provenaient de la dissociation de Br₂ dans la décharge 1 (figure II-1) et le DMSO était introduit par l'entrée 4. Les réactifs étaient détectés aux pics $m/e=78$ (pic parent) pour le DMSO et $m/e=79$ pour Br (pour lequel la contribution de Br₂ restant a été soustraite).

▪ RESULTATS

☐ Dans une première série d'expériences, la cinétique de consommation du DMSO en excès de Br a été suivie. Cette étude cinétique n'a permis de déterminer qu'une limite supérieure de la constante de vitesse de la réaction (77). Pour une concentration en atomes de brome de $6,7 \times 10^{13}$ molécule cm⁻³ et un temps de réaction de 35 ms, la vitesse de consommation du DMSO était inférieure à 1 s⁻¹. Ceci fournit la valeur :

$$k_{77} \leq 1,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

Dans la seconde série d'expériences, nous avons cherché à observer de faibles concentrations d'éventuels produits de la réaction entre Br et CH₃S(O)CH₃. Nous avons utilisé de fortes concentrations de Br₂, [Br₂] = (3-6) × 10¹³ molécule cm⁻³, et pour chaque expérience, des concentrations en réactifs quasi-constantes dans la zone réactionnelle : [DMSO] = (0,7-2,2) × 10¹³ et [Br] = (0,7-2,7) × 10¹⁴ molécule cm⁻³. La vitesse de formation des produits par la réaction (77) s'écrit :

$$d[\text{produit}]/dt = k_{77}[\text{Br}][\text{DMSO}]$$

La concentration en DMSO en présence d'atomes Br était constante pour chaque expérience. Une légère consommation des atomes Br a été observée (30% maximum). La formation de produits à m/e=94/96 (CH₃Br⁺), m/e=80/82 (HBr⁺) et m/e=93/95 a été observée. On a vérifié que le signal mesuré à m/e=93/95 ne correspondait pas simplement à une contribution de CH₃Br (m/e=94/96). Ce signal a été attribué au fragment CH₂Br⁺ issu de la molécule CH₃S(O)CH₂Br. Ce fragment n'ayant pu être étalonné, l'information sur cette espèce n'est que qualitative mais permet de conforter le mécanisme proposé (voir discussion). Dans les conditions de l'étude, en utilisant la concentration moyenne de Br dans la zone réactionnelle, la concentration des produits formés est linéaire avec le temps de réaction, comme le montre la figure III-56.

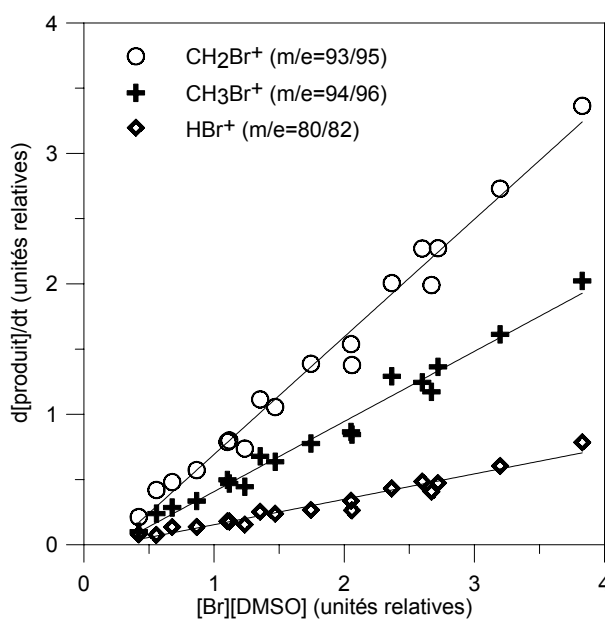


Figure III-56 : réaction Br + DMSO
formation des produits

A partir de la figure III-56 et des étalonnages des différentes espèces, la pente des droites obtenues permet de déduire la constante de vitesse de formation de chaque produit par la réaction (77). Les constantes de vitesse de formation de HBr et CH₃ (détecté sous forme de CH₃Br⁺ en excès de Br₂) peuvent ainsi être déduites :



$$k_{77a} = (1,45 \pm 0,05) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_{77b} = (1,33 \pm 0,06) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où les incertitudes représentent 1σ.

☐ Suivant une autre approche, nous avons effectué une simulation numérique, en ajustant les constantes de vitesse de formation des différentes espèces aux profils expérimentaux observés et en prenant en compte la consommation de Br à la paroi. La simulation des profils expérimentaux de CH₃ et HBr fournit les valeurs des constantes de vitesse de formation de ces espèces (figure III-57) :



$$k_{77a} = (1,25 \pm 0,05) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_{77b} = (1,15 \pm 0,10) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les incertitudes représentent un niveau de confiance de 95% fourni par la simulation.

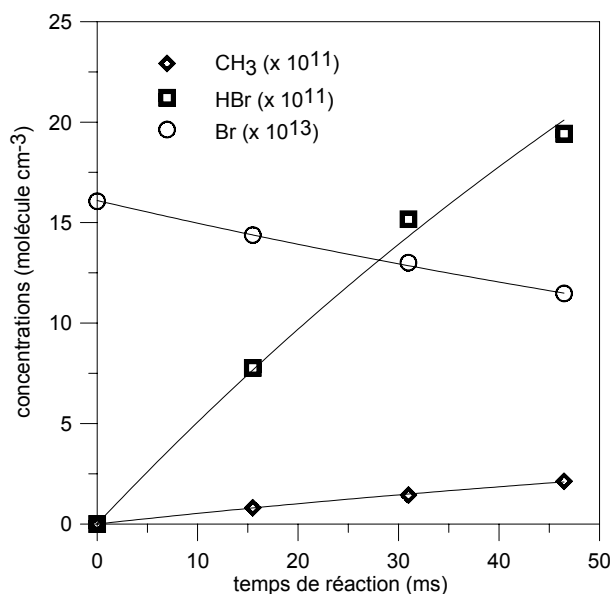


Figure III-57 : réaction $Br + DMSO$
exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits)
des produits de la réaction (77), CH_3 et HBr , à 298 K

Les deux approches fournissent des résultats similaires, compte tenu des incertitudes. Nous pouvons alors déduire les valeurs suivantes :



$$k_{77a} = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_{77b} = (1,2 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où l'incertitude inclut les erreurs statistique et systématique.

Finalement, nous pouvons recommander la valeur suivante :

$$k_{77} = (1,40 \pm 0,35) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

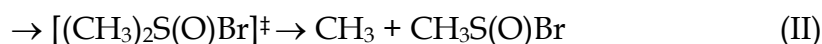
qui est compatible avec la limite supérieure de la constante de vitesse totale déterminée dans la première série d'expériences, et avec les rapports de branchement pour les deux voies réactionnelles identifiées de 90% pour la formation de HBr et 10% pour celle de CH_3 .

▪ DISCUSSION

Dans la seule étude existante, Ballesteros et coll. [2001] ont mesuré la constante de vitesse de la réaction entre Br et le DMSO en chambre de simulation atmosphérique à 740 torr et 296 K, et par la méthode relative, en utilisant 3 références (éthène, toluène et p-xylène ; les constantes de vitesse des réactions de Br avec le toluène et le p-xylène ont été déterminées relativement à celle de Br avec l'éthène). Cette étude fournit la valeur de constante de vitesse $k_{77} = (2,4 \pm 1,6) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, qui correspond à la moyenne des valeurs obtenues avec les différentes références, qui varient entre $1,4$ et $4,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Notre valeur de k_{77} est sensiblement plus faible bien qu'en accord avec celle de Ballesteros et coll. si on considère les domaines d'incertitude.

Les résultats de l'étude mécanistique de Ballesteros et coll. diffèrent sensiblement des nôtres : en chambre de simulation atmosphérique, seule la formation du DMSO₂ ((CH₃)₂S(O)O) a été clairement identifiée en quantité significative, et un rendement de 4% en a été déduit. L'espèce CH₃SO₂Br a été observée comme produit secondaire de la réaction entre Br et le DMSO. Les atomes de brome étaient produits dans ces conditions par photolyse de Br₂ dans un sac en Téflon en présence d'air synthétique.

Dans notre étude, nous avons observé la formation de HBr à un rendement proche de 100% (≈90% de la limite supérieure de la constante de vitesse totale), et la formation plus faible de CH₃ (pour ≈10% de la limite supérieure). Ceci nous permet de proposer le mécanisme de formation suivant :



Les mécanismes (I) (transfert direct d'un atome d'hydrogène) et (III) (formation d'un adduit intermédiaire suivi de l'élimination de HBr) correspondent à la réaction (77b). En présence d'un excès de Br₂ dans le réacteur (comme cela était le cas lors de nos expériences), le co-produit de HBr pourrait former l'espèce CH₃S(O)CH₂Br. Cette espèce n'a pas été détectée à son pic parent (m/e=156/158), mais le fragment CH₂Br⁺

repéré à $m/e=93/95$ pourrait correspondre à cette espèce. Le deuxième chemin réactionnel (II) engendre la formation du radical méthyle, qui forme CH_3Br en présence de Br_2 . Nous n'avons pu observer le co-produit de CH_3 , mais s'il se fragmente dans la source d'ions en CH_3SO et Br , il ne peut être alors détecté car la contribution des réactifs à ces signaux est trop importante.

2. réaction Cl + DMSO (78)

▪ INTERET DE L'ETUDE

L'étude cinétique et mécanistique de la réaction (78) a été réalisée par Barnes et coll. [1989] et Falbe-Hansen et coll. [2000] en chambres de simulation atmosphérique, et plus récemment par Martínez et coll. [2002] par méthode absolue en réacteur à écoulement. Les résultats de ces trois études ne s'accordent pas sur les valeurs de constantes de vitesse : celles de Falbe-Hansen et coll. et Barnes et coll. sont en bon accord, mais celle de Martínez et coll. est plus faible de plus d'un facteur 4. De même, concernant les produits formés, si Barnes et coll. et Falbe-Hansen et coll. ont pu quantifier la formation de SO_2 et de DMSO_2 , l'étude de Martínez et coll. rapporte la détection qualitative de l'adduit $\text{CH}_3\text{SO}(\text{Cl})\text{CH}_3$, de CH_3SOCl et de CH_3Cl , et la non-détection de HCl . De larges incertitudes subsistent donc pour cette réaction, tant au niveau cinétique que mécanistique, que ce travail se propose de réduire.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits (78)}$ a été étudiée à 298 K et pour une pression totale de 1 torr d'hélium dans le réacteur. La constante de vitesse k_{78} a été mesurée en excès de l'un ou l'autre des réactifs et nous avons également cherché à déterminer les produits de réaction. Les radicaux Cl proviennent de la dissociation de Cl_2 dans la décharge micro-onde et ont été injectés par l'entrée 1 (cinétiques en excès de DMSO et étude des produits (figure II-1)), et par l'entrée 3 pour les expériences en excès de Cl par rapport au DMSO. Le DMSO a été introduit par l'entrée 4 ou 2 respectivement.

En excès de Cl , les atomes de chlore ont été détectés à leur pic parent ($m/e = 35$) et la contribution due à la présence de Cl_2 non dissociée dans la décharge était extraite. En

excès de DMSO, pour éviter de compliquer la détection des faibles concentrations de Cl présentes dans le réacteur (des produits de la réaction étant susceptibles de contribuer à $m/e=35$), un excès de Br_2 était ajouté à la fin de la zone réactionnelle par l'entrée 5 afin de convertir chimiquement les atomes Cl en BrCl par la réaction (2). Cette seconde méthode a été également utilisée dans l'étude mécanistique pour laquelle des concentrations relativement faibles en atomes Cl étaient employées dans le but de réduire l'impact de la chimie secondaire.

▪ RESULTATS

Etude cinétique

(a) étude cinétique en excès de Cl

Dans cette série d'expériences, le DMSO, $[\text{DMSO}]_0 = (1,7-2,7) \times 10^{11}$ molécule cm^{-3} , a été consommé par un excès d'atomes de chlore dont les concentrations étaient variées entre $7,7 \times 10^{11}$ et $2,0 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} . La vitesse d'écoulement était de l'ordre de 1200 cm s^{-1} . La décroissance des profils expérimentaux du DMSO était suivie en fonction du temps de réaction (figure III-58).

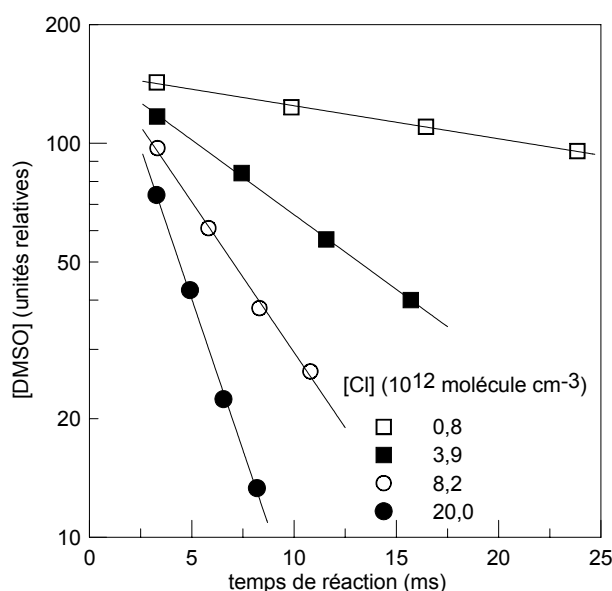


Figure III-58 : réaction $\text{Cl} + \text{DMSO}$

exemple de cinétiques de consommation de DMSO en excès de Cl à 298 K

La pente des droites $-\ln [\text{DMSO}] = f(t)$ fournit les valeurs des constantes de vitesse apparente k'_{78} pour différentes concentrations de Cl en excès : $k'_{78} = k_{78}[\text{Cl}] + k_p$, où k_p représente la perte à la paroi du DMSO. Celles-ci sont corrigées de la diffusion du DMSO (généralement <10% et au maximum de 14%).

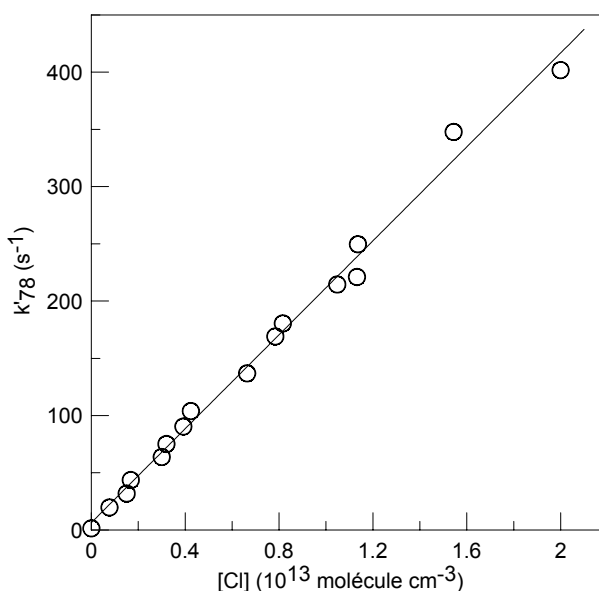


Figure III-59 : réaction Cl + DMSO

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration de Cl à 298 K

La figure III-59 présente les valeurs de constantes de vitesse apparente obtenues en fonction de la concentration de Cl. La valeur de la constante de vitesse de la réaction (78) peut alors être déduite de ces expériences :

$$k_{78} = (2,05 \pm 0,05) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

où l'incertitude représente une erreur statistique de 1σ . L'ordonnée à l'origine, $(6,4 \pm 4,3) \text{ s}^{-1}$, est en bon accord avec les observations expérimentales de la consommation du DMSO non significative en absence de Cl dans le réacteur (lorsque la décharge est éteinte).

(b) étude cinétique en excès de DMSO

Les profils de consommation des atomes Cl en excès de DMSO ont été mesurés dans le réacteur. Les concentrations des réactifs étaient les suivantes : $[\text{Cl}]_0 = (0,6-1,1) \times 10^{11}$ et $[\text{DMSO}]_0 = (0,11-1,15) \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$. La vitesse d'écoulement était de 1140

cm s⁻¹. Les concentrations de Br₂, utilisé en large excès pour piéger les radicaux Cl à la fin de la zone réactionnelle, avoisinaient 6×10^{13} molécule cm⁻³. La réaction (2) forme également des atomes de brome, dont la réaction avec le DMSO (77), étudiée dans ce travail, est négligeable dans nos conditions. La figure III-60 présente les résultats obtenus pour différentes concentrations de DMSO dans le réacteur.

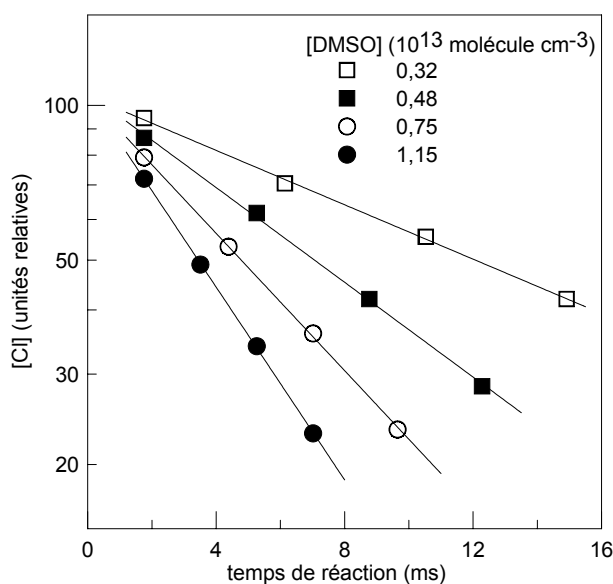


Figure III-60 : réaction Cl + DMSO

exemple de cinétiques de consommation de Cl en excès de DMSO à 298 K

Les constantes de vitesse apparente, calculées à partir des droites $-\ln [Cl] = f(t)$ et corrigées de la diffusion de Cl (<10%), sont représentées en fonction de la concentration du DMSO en excès (figure III-61).

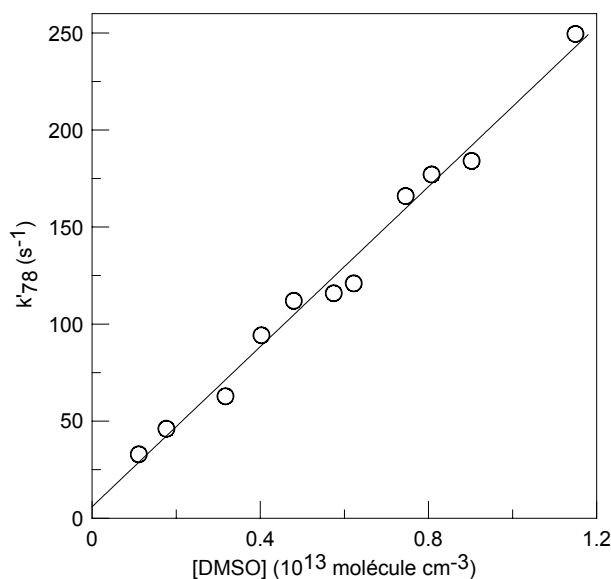


Figure III-61 : réaction Cl + DMSO

constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en DMSO à 298 K

La pente de la droite ainsi obtenue fournit la valeur de la constante de vitesse de la réaction (78) :

$$k_{78} = (2,06 \pm 0,09) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

où l'incertitude représente une erreur statistique de 1σ , et l'ordonnée à l'origine $(5,9 \pm 5,3) \text{ s}^{-1}$.

Les deux valeurs de constantes de vitesse déterminées en excès de l'un ou l'autre des réactifs sont en excellent accord et conduisent à la recommandation suivante à 298 K :

$$k_{78} = (2,05 \pm 0,35) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où l'incertitude inclut les erreurs statistique (2σ) et systématique.

Etude mécanistique

L'étude mécanistique a été réalisée en excès de DMSO ($[\text{DMSO}]_0 = (1,7\text{-}2,0) \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3}$). Les produits formés ont été détectés parallèlement à la consommation des atomes de chlore. L'utilisation de faibles concentrations de Cl ($[\text{Cl}]_0 = (0,05\text{-}2,10) \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$) et d'un temps de réaction relativement court (de l'ordre de 2,5 ms) ont permis de réduire l'influence possible de la chimie secondaire sur les profils cinétiques observés. Dans ces conditions, la moitié environ

du chlore initial était consommé par réaction avec le DMSO. Les atomes Cl ont été détectés sous forme de BrCl^+ à $m/e=116$ après ajout d'environ 7×10^{13} molécule cm^{-3} de Br_2 par l'entrée 5 et conversion par la réaction (2). Cette procédure a également entraîné la détection du radical CH_3 , produit par la réaction (78), via CH_3Br^+ à $m/e=94/96$ après réaction avec Br_2 (44). HCl , également observé, a été détecté à son pic parent à $m/e=36$.

Les mesures réalisées lors de cette série d'expériences sont représentées sur la figure III-62. L'obtention de profils linéaires indique que HCl et CH_3 sont des produits primaires de la réaction (78) et que la chimie secondaire les impliquant est négligeable dans les conditions expérimentales.

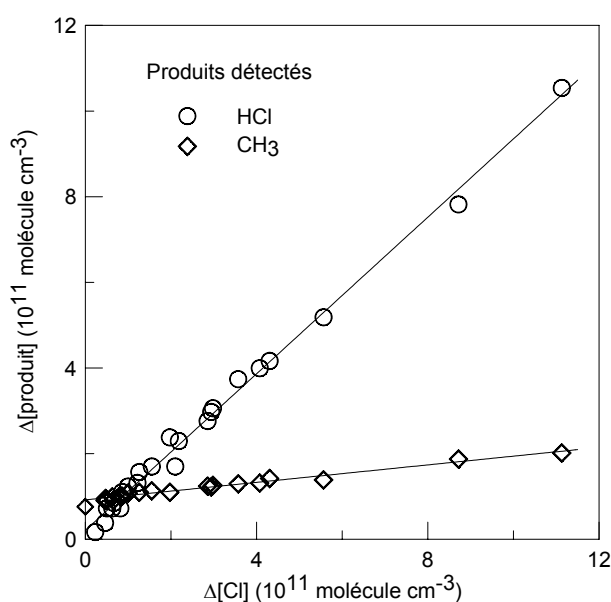


Figure III-62 : réaction $\text{Cl} + \text{DMSO}$

formation de HCl et CH_3 en fonction de Cl consommé par le DMSO en excès

Dans le cas de CH_3 , l'ordonnée à l'origine non nulle est due à une formation additionnelle de CH_3 par la réaction $\text{O} + \text{DMSO}$ (39). En fait, la présence d'atomes d'oxygène a été détectée dans le réacteur, provenant de la décharge dans l'hélium : $[\text{O}]_0 \leq 10^{11}$ molécule cm^{-3} . La consommation de ces atomes dans la zone réactionnelle (pour environ 30%) a pu être observée sous la forme BrO^+ à $m/e=95/97$. Leur réaction avec le DMSO présent en excès entraîne la formation de CH_3 par la réaction

O + DMSO (39) étudiée dans ce travail. Cependant, les concentrations de O restent inchangées après ajout de Cl₂ ou variation de la concentration en Cl, ce qui implique que la contribution de la réaction (39) à la formation de CH₃ reste constante au cours des expériences. Compte tenu des concentrations en atomes d'oxygène et en radicaux méthyles ([O] ≤ 10¹¹ molécule cm⁻³ et [CH₃] ≤ 2 × 10¹¹ molécule cm⁻³), la réaction secondaire O + CH₃ (42) est négligeable. Cette conclusion est en accord avec le fait que le profil de CH₃ est bien linéaire sur un large domaine de concentrations en atomes de chlore.

Finalement, ces profils permettent de calculer le rendement des différents produits de la réaction Cl + DMSO (78) :

$$\Delta[\text{HCl}]/\Delta[\text{Cl}] = 0,91 \pm 0,09$$

$$\Delta[\text{CH}_3]/\Delta[\text{Cl}] = 0,100 \pm 0,015$$

où les incertitudes représentent les erreurs statistique et systématique.

▪ DISCUSSION

Trois études précédentes de la réaction (78) permettent de comparer les résultats obtenus dans ce travail.

Les valeurs de constantes de vitesse (obtenues à 298 K) sont résumées dans le tableau III-32. Notre valeur est en bon accord avec celle de Martínez et coll., déterminée par méthode absolue dans des conditions de pression similaires, et utilisant l'hélium comme gaz vecteur. Elle est notablement (environ 4 fois) plus faible que celles mesurées par Barnes et coll. et Falbe-Hansen et coll. à pression atmosphérique dans l'air et de manière relative.

TABLEAU III-32 : REACTION Cl + DMSO - COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

Référence	^{a)} Technique	^{b)} Méthode	P (torr)	^{e)} k ₇₈ (10 ⁻¹¹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
Barnes, 1989	CSA/FTIR/CPG-DIF	R	760	7,4 ± 1,8
Falbe-Hansen, 2000	CSA/FTIR	R	740	7,4 ± 1,0
Martínez, 2002	RE/SM	A	0,5-3,0	^{c)} 1,7 ± 0,3
ce travail	RE/SM	A	1,0	^{c)} 2,05 ± 0,05 ^{d)} 2,06 ± 0,09

^{a)} CSA : chambre de simulation atmosphérique ; FTIR : spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier ; CPG : chromatographie en phase gazeuse ; DIF : détection à ionisation de flamme.

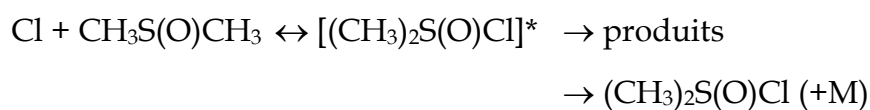
^{b)} R : méthode relative ; A : méthode absolue.

^{c)} excès de Cl.

^{d)} excès de DMSO.

^{e)} les incertitudes indiquées sont celles citées par les auteurs.

L'écart observé entre ces valeurs de constantes de vitesse pourrait être dû à la différence des méthodes utilisées : en chambre de simulation atmosphérique, l'échelle de temps beaucoup plus élevée (typiquement plusieurs dizaines de minutes), et la présence d'oxygène en fortes concentrations permettent l'apparition d'une chimie secondaire pouvant entraîner une consommation supplémentaire du DMSO, et donc une surestimation de la valeur de la constante de vitesse. De plus, d'autres pertes du DMSO sont loin d'être négligeables dans leurs conditions et a nécessité des corrections pour ces deux études : environ 40% de consommation additionnelle du DMSO a été attribuée à des processus hétérogènes chez Barnes et coll. ; Falbe-Hansen et coll. ont quant à eux effectué des corrections dues aux processus hétérogènes et à la photolyse, généralement d'environ 25% (et toujours inférieures à 50%). On peut également envisager une dépendance de la constante de vitesse avec la pression :



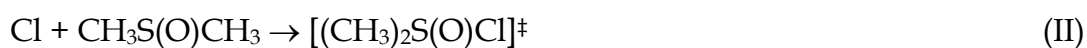
avec stabilisation de l'adduit à haute pression.

Par ailleurs, notre valeur de constante de vitesse a été déterminée en excès de l'un et l'autre des réactifs, et un excellent accord a été trouvé entre les deux procédures pour lesquelles les concentrations ont été largement variées et des méthodes de détection différentes utilisées.

☐ Concernant les produits formés, les études menées par Barnes et coll. et Falbe-Hansen et coll. s'accordent sur la formation de SO₂ à 42% et (28 ± 12)% respectivement, et de DMSO₂, respectivement pour 14% et (8 ± 2)%. La formation de SO₂ serait due au mécanisme (I) de transfert d'atome d'hydrogène selon Barnes et coll. :



où les réactions engendrées par le radical CH₃S(O)CH₂ (R) entraîneraient la formation de RO₂ par addition d'oxygène, puis de l'alcoyle RO correspondant qui se décomposerait en CH₃SO et HCHO. Finalement, CH₃SO conduirait à la formation de SO₂. Les expériences étant menées à pression atmosphérique, la stabilisation du complexe intermédiaire d'addition (II) expliquerait selon les auteurs la formation de DMSO₂, après addition de O₂, suivi d'un réarrangement avec élimination de ClO.

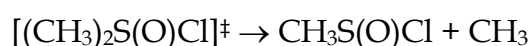


Les autres produits détectés par Barnes et coll. (CO, HCHO, HCOOH) résultent vraisemblablement de la chimie secondaire initiée par la réaction (78) ou de celle engendrée par le précurseur d'atomes de chlore, COCl₂. On peut également envisager le mécanisme suggéré comme source de DMSO₂ dans la réaction OH + DMS (dont l'une des voies donne le DMSO) [Urbanski, 1999], à savoir la réaction RO₂ + DMSO, qui pourrait également expliquer la valeur élevée obtenue pour k₇₈.

Les produits détectés de manière qualitative par Martínez et coll. sont sensiblement différents de ceux dont nous avons pu mesurer les rendements : tout d'abord, aucune formation de HCl n'a été observée, ce qui contraste fortement avec la formation quantifiée de HCl dans nos conditions (rendement estimé à 90% de la réaction (78)).

Martínez et coll. ont en revanche détecté l'adduit $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{Cl}$, et les espèces $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ et CH_3Cl , impliquant que le mécanisme (II) faisant intervenir un complexe intermédiaire d'addition serait prépondérant. On peut toutefois noter que l'analyse mécanistique n'est restée que qualitative à cause, d'une part d'une sensibilité trop faible aux masses concernées, et d'autre part de la contribution importante des réactifs à ces mêmes masses.

Dans notre travail, HCl et CH_3 ont été détectés comme produits primaires de la réaction (78). HCl étant le produit majoritaire observé, ce travail propose la voie de transfert (I) d'un atome H comme chemin réactionnel majoritaire de la réaction entre Cl et le DMSO, du moins aux basses pressions de l'étude. Les radicaux CH_3 proviendraient de la décomposition du complexe formé par le mécanisme (II) :



Le co-produit de CH_3 n'a pas été détecté dans nos conditions, ce qui pourrait s'expliquer par sa fragmentation dans la source d'ions en Cl^+ et CH_3SO^+ (également fragment du DMSO).

C) Réactions XO + DMSO (X = Br, Cl)

1. réaction BrO + DMSO

▪ INTERET DE L'ETUDE

La réaction a été étudiée par Ballesteros et coll. [2001] et la constante de vitesse ainsi que les produits de la réaction ont été déterminés. Ce travail se propose de préciser les résultats obtenus par cette seule étude précédente.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réaction



a été étudiée à 298 K et pour une pression de 1 torr d'hélium dans le réacteur. Les radicaux BrO étaient formés par la réaction (4) entre les atomes d'oxygène (dissociés dans la décharge 1, figure II-1) et Br_2 en excès ($\approx 5 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3}) introduit par

l'entrée 2, conduisant à une concentration initiale en BrO de l'ordre de $2,8 \times 10^{11}$ molécule cm^{-3} . Le DMSO en excès par rapport à BrO était injecté par l'entrée 4. La vitesse de l'écoulement était de 580 cm s^{-1} . Les réactifs ont été détectés à leurs pics parents : $m/e=95/97$ pour BrO, et $m/e=78$ pour le DMSO.

▪ RESULTATS

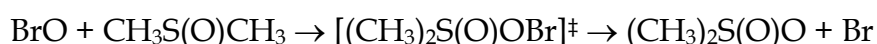
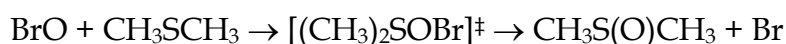
La consommation de BrO a été suivie en présence et en absence du DMSO. L'ajout de $4,5 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} de DMSO dans le réacteur ne provoquait aucun changement dans la cinétique de consommation de BrO pour un temps de réaction d'environ 47 ms. La valeur maximale de la constante de vitesse apparente a été estimée à $(3,1 \pm 0,9) \text{ s}^{-1}$ dans nos conditions. La limite supérieure de la constante de vitesse de la réaction (79) a ainsi pu être déterminée à 298 K :

$$k_{79} \leq 4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

D'autre part, aucun produit n'a pu être détecté lors de nos expériences.

▪ DISCUSSION

La limite supérieure de constante de vitesse déterminée dans ce travail est compatible avec la valeur mesurée par Ballesteros et coll. [2001] à 296 K : $k_{79} = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Par analogie avec la réaction $\text{BrO} + \text{DMS}$, nous avons recherché la formation de radicaux Br après formation d'un complexe d'addition :



Ces atomes n'ont pas été détectés dans nos conditions expérimentales.

Ballesteros et coll. ont observé la formation de DMSO_2 avec un rapport de branchement proche de l'unité, ce qui tendrait à confirmer que la réaction (79) interviendrait via le mécanisme proposé ci-dessus. Cependant, il convient de confirmer ces résultats, l'étude de Ballesteros et coll. ayant été effectuée à pression atmosphérique et en présence d'oxygène, la formation du DMSO_2 par un autre mécanisme n'est pas exclue.

2. réaction ClO + DMSO

▪ INTERET DE L'ETUDE

Cette réaction n'a fait l'objet que d'une seule étude [Martínez, 2002] à température ambiante. Une limite supérieure de la constante de vitesse a été déterminée. Ce travail cherche à préciser la valeur existante et à détecter d'éventuels produits de cette réaction.

▪ CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réaction



a été étudiée à 298 K et pour une pression de 1 torr d'hélium dans le réacteur. L'étude a été menée en excès de DMSO, introduit par l'entrée 4 (figure II-1). Les radicaux ClO, formés par la réaction (9) entre Cl (généralisé par dissociation de Cl₂ dans la décharge 1) et O₃ en excès (entrée 2), ont été injectés par le tube central. La détection des réactifs a été effectuée à leurs pics parents respectifs : m/e=51 pour ClO⁺ et m/e=78 pour CH₃S(O)CH₃⁺. La vitesse de l'écoulement était de l'ordre de 600 cm s⁻¹.

Nous avons également essayé de détecter les produits éventuels de la réaction (80), HCl et Cl. Le signal de HCl a été suivi à son pic parent (m/e=36). La détection de Cl a été réalisée sous forme de BrCl⁺ (m/e=116), après conversion par Br₂ ($\approx 8,5 \times 10^{13}$ molécule cm⁻³) ajouté par l'entrée 3 du réacteur. Cette méthode de détection permet d'une part de s'affranchir des contributions des différentes espèces chlorées à la masse m/e=35, et d'autre part d'éviter la régénération des radicaux ClO. Ceux-ci sont en effet susceptibles d'être régénérés par la réaction (9) entre Cl et O₃ en excès ($\approx 2 \times 10^{13}$ molécule cm⁻³) si Cl est formé dans le réacteur par la réaction (81). Mais l'introduction de Br₂ par l'injecteur latéral met en compétition cette réaction avec la réaction (2) entre Cl et Br₂. Comme d'une part, le rapport des constantes de vitesse k₂/k₉ est supérieur à 10, et d'autre part les concentrations de Br₂ dans le réacteur sont de l'ordre de 10¹⁴ molécule cm⁻³, alors la régénération des radicaux ClO est négligeable. De la même façon, la réaction (2) ayant lieu directement dans la zone réactionnelle et compte tenu des concentrations respectives de Br₂ et du DMSO, les radicaux Cl ne réagissent pas de manière significative avec le DMSO.

▪ RESULTATS

Les cinétiques de ClO (dont les concentrations avoisinaient les 10^{12} molécule cm^{-3}) ont été suivies en présence du DMSO. Une vitesse de consommation des radicaux ClO inférieure à $0,5 \text{ s}^{-1}$ a été mesurée après ajout de $3,1 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} de DMSO. La limite supérieure de la constante de vitesse de la réaction (80) a ainsi pu être déterminée :

$$k_{80} \leq 1,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

D'autre part, lors de l'étude mécanistique, nous n'avons pas détecté de formation de CH_3 (détecté en présence de Br_2 sous forme de CH_3Br^+ à $m/e=94/96$). La masse $m/e=94$ correspond également au pic parent du DMSO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{O}$, mais aucun signal correspondant à la formation de l'un ou l'autre de ces produits n'a pu être mis en évidence dans nos conditions.

Les concentrations de ClO et DMSO étant stationnaires dans le réacteur, nous avons pu déterminer les limites supérieures des constantes de vitesse de formation de Cl et HCl par la réaction (80). En effet dans ce cas, et s'il n'est pas consommé par ailleurs, la formation d'un produit peut s'écrire :

$$d[\text{produit}] = k_{80} [\text{ClO}][\text{DMSO}]dt.$$

Pour un temps de réaction de 43 ms et les concentrations suivantes : $[\text{DMSO}] = 3,1 \times 10^{13}$ molécule cm^{-3} et $[\text{ClO}] = 4 \times 10^{12}$ molécule cm^{-3} , les concentrations de Cl et HCl formées étaient inférieures à 1×10^{10} molécule cm^{-3} et 5×10^{10} molécule cm^{-3} , respectivement. Ceci nous permet de déterminer les limites supérieures de constantes de vitesse suivantes :



$$k_{80a} \leq 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

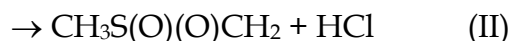


$$k_{80b} \leq 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

▪ DISCUSSION

La réaction entre ClO et le DMSO a été précédemment étudiée par Martínez et coll. [2002] : la valeur de la constante de vitesse mesurée dans ce travail est compatible avec leur limite supérieure $k_{80} < 6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, déterminée à température ambiante et une pression de 1 torr.

Dans ce travail, on a également cherché à déterminer les valeurs des constantes de vitesse correspondant à la formation de Cl et HCl. Les deux voies possibles sont la formation de Cl ou de HCl, via un complexe intermédiaire d'addition :




La voie réactionnelle (I) requiert la rupture d'une liaison O-Cl, tandis que le mécanisme (II) implique la formation d'un cycle à 5 centres et la rupture des liaisons C-H et O-Cl. Les deux limites supérieures de constantes de vitesse déterminées pour ces deux voies montrent qu'elles sont très faibles si elles existent, d'autant que le co-produit de Cl, le DMSO₂, n'a pas été détecté dans notre travail, et que nous n'avons pas observé non plus de formation du co-produit de HCl, ou d'un possible fragment CH₂Br⁺ (m/e=93/95).

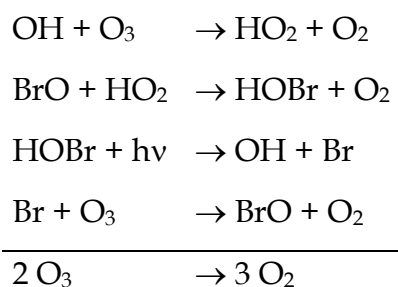
La problématique des espèces halogénées et de leur rôle dans la chimie atmosphérique se résume essentiellement à leur répartition entre espèces actives et réservoirs. Dans ce travail, les réactions ont fait intervenir les espèces halogénées actives X et XO (X = Br, Cl). Les différentes études de réactions stratosphériques se sont également intéressées à la formation des composés réservoirs du type HX. Les études de réactions troposphériques ont porté sur le rôle des radicaux X et XO dans l'oxydation du DMSO. Ce chapitre présente les implications atmosphériques des réactions étudiées, au niveau d'une part de la stratosphère globale, et d'autre part de la troposphère marine.

I - Composés halogénés et chimie de la stratosphère globale

A) Réactions des radicaux bromés

Les réactions étudiées dans ce travail sont des réactions entre les radicaux BrO_x et HO_x. Les constantes de vitesse totale des réactions et les rapports de branchement des produits formés vont influencer d'une part sur la vitesse des cycles de destruction d'ozone dans la stratosphère globale, et d'autre part sur le partage des composés bromés entre espèces actives (Br + BrO) et le réservoir HBr.

 Le cycle suivant conduit à la destruction de l'ozone stratosphérique dans la basse stratosphère :



L'étape limitante de ce cycle est la réaction BrO + HO₂, dont nous avons déterminé la constante de vitesse totale. La valeur actuellement recommandée par DeMore et coll. [1997] est $3,4 \times 10^{-12} \exp(540/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, soit des valeurs comprises entre $2,5$ et $4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aux températures de la stratosphère (220-270 K). Notre expression de la constante de vitesse conduit à des valeurs comprises entre $3,4$ et $4,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans ce domaine. Ces valeurs plus élevées de la constante de vitesse totale impliquent que le cycle précédent serait légèrement plus rapide qu'actuellement considéré par les modèles, et que par conséquent, la vitesse des autres cycles impliquant BrO serait relativement réduite, notamment celle du cycle catalytique impliquant la réaction BrO + ClO qui intervient également dans la basse stratosphère.

Plusieurs études évoquent la difficulté des modèles à reproduire les concentrations observées de HBr dans la stratosphère [Carlotti, 1995 ; Chartrand, 1998 ; Chipperfield, 1997 ; Johnson, 1995 ; Lary, 1996 ; Nolt, 1997]. La sous-estimation des profils simulés a conduit à s'interroger sur l'existence de sources additionnelles de HBr dans la stratosphère : les réactions de BrO avec OH et HO₂ ont été proposées comme sources de HBr susceptibles de résoudre le désaccord. Dans ce travail, nous avons déterminé les constantes de vitesse de trois réactions formant HBr de manière avérée ou potentielle : celle entre Br et HO₂ et celles de BrO avec OH et HO₂.

Concernant la réaction Br + HO₂, qui est la voie de formation principale de HBr, réservoir des espèces BrO_x, au-dessus de 40 km d'altitude, la constante de vitesse déterminée dans ce travail présente une dépendance en température plus faible que celles de la littérature. Ceci implique que la vitesse de formation de HBr est plus importante qu'actuellement considérée, mais pas suffisante pour expliquer l'écart observé entre profils mesurés et calculés de HBr.

La constante de vitesse de la voie minoritaire de la réaction BrO + HO₂ formant HBr a été déterminée à 298 K dans ce travail. Chartrand et McConnell [1998] ont calculé qu'un rapport de branchement de 1% pour cette voie suffirait à accorder

modélisations et observations des profils de HBr dans la stratosphère. Notre valeur de 0,4% à 298 K, si aucun changement n'intervient avec la température, ne suffit pas à expliquer le désaccord, mais la réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$ interviendrait néanmoins de manière significative dans la formation de HBr dans la basse stratosphère. Lary [1996] a calculé qu'avec un rapport de branchement de 0,1% pour la voie formant HBr, la réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$ serait responsable d'environ 60 à 70% du HBr produit à 20 km d'altitude (figure IV-1). Notre valeur de 0,4% impliquerait que la réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$ serait la source prédominante de HBr dans la basse stratosphère.

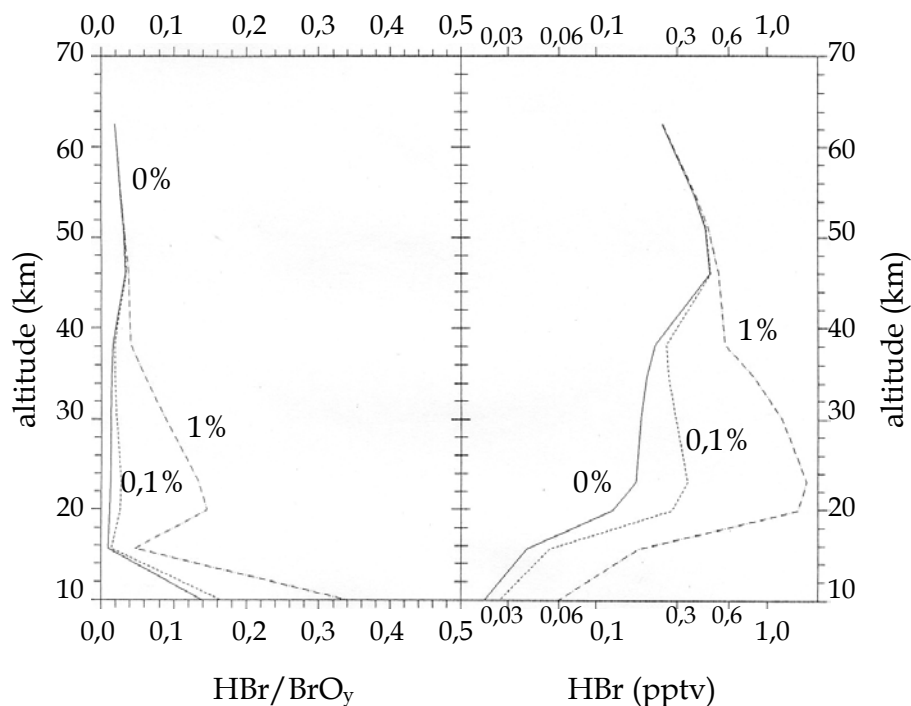


Figure IV-1 : fraction du brome inorganique (BrO_y) présent sous forme de HBr et concentration en HBr calculées aux latitudes moyennes en fonction du rapport de branchement de la voie formant HBr par la réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$ [Lary, 1996]

Cependant, les conclusions de Lary et coll. doivent être reconsidérées car Chartrand et McConnell soulignent dans leur étude de modélisation que la valeur utilisée par Lary et coll., et alors recommandée, pour la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$, elle aussi susceptible de former HBr, était de $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tandis que celle utilisée par Chartrand et McConnell suite aux nouvelles recommandations correspondait à la valeur déterminée par Bogan et coll. [1996] : $7,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Notre travail

fournit pour la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ une valeur de la constante de vitesse en fonction de la température, ce qui peut permettre de réévaluer l'impact de ces différentes réactions sur les concentrations de HBr aux différentes altitudes.

L'existence d'une voie formant HBr par la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ aurait en effet également une influence sur la répartition des espèces bromées dans la stratosphère [Chipperfield, 1997 ; Chartrand, 1998]. Chartrand et McConnell ont simulé l'influence de différentes valeurs du rapport de branchement des voies formant HBr dans les réactions de BrO avec OH et HO₂ (figure IV-2) et pour plusieurs altitudes. La meilleure adéquation entre mesures et modèles est obtenue pour une formation de HBr avec un rendement de 1% pour la réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$, ou de 2-3% pour la réaction entre BrO et OH.

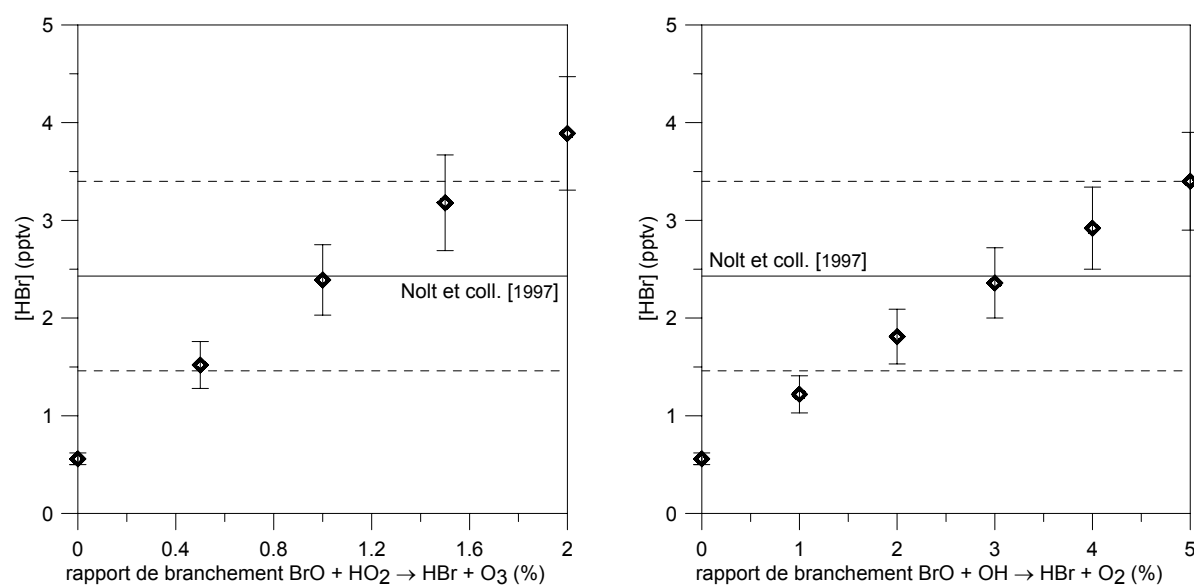


Figure IV-2 : comparaison entre les concentrations observées de HBr [Nolt, 1997] et calculées [Chartrand, 1998] en fonction du rapport de branchement conduisant à la formation de HBr pour (a) la réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$; (b) la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$; (Br total : 20 ± 3 pptv ; 28 km d'altitude)

Chipperfield et coll. ont quant à eux estimé qu'un rapport de branchement de 1 à 2% pour la voie formant HBr dans la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ permettraient d'expliquer l'écart actuellement observé. Leurs calculs ont été effectués en utilisant comme valeur de constante de vitesse totale la valeur déterminée par Bogan et coll. [1996], soit une

constante de vitesse pour la voie formant HBr de $(0,75-1,50) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dans notre travail, nous avons déterminé pour la réaction $\text{BrO} + \text{OH} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$ une limite supérieure de la constante de vitesse à 298 K, égale à $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (soit un rapport de branchement inférieur à 3%). Nos résultats ne viennent donc pas contredire les conclusions de Chipperfield et coll. Par analogie avec la réaction $\text{OD} + \text{BrO}$ également étudiée dans ce travail, l'existence d'une voie réactionnelle formant le réservoir HBr par la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ semble probable, mais son impact restera tout de même plus faible que celui prédit par les modèles, d'une part parce que notre constante de vitesse totale de la réaction entre BrO et OH est plus faible que celle utilisée par les modèles (valeur de Bogan et coll.), et d'autre part parce que notre rapport de branchement de la voie formant HBr correspond aux valeurs inférieures du domaine considéré dans les différents modèles.

B) Réactions des radicaux chlorés

De manière similaire aux réactions de radicaux bromés, la répartition des espèces chlorées entre formes actives et réservoirs est contrôlée en partie par les réactions de radicaux chlorés étudiées dans ce travail : le réservoir HCl est en effet formé par la réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$, et par la voie minoritaire de la réaction $\text{ClO} + \text{OH}$.

☐ La réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ est en compétition avec la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_4$ pour la formation de HCl. Elle a une importance comparable dans la haute stratosphère (à partir de 40 km d'altitude environ). Sa constante de vitesse totale, indépendante de la température, a été confirmée. Le rapport de branchement de la voie formant OH et ClO (minoritaire), également déterminé dans ce travail, supporte les valeurs les plus élevées des mesures précédentes. Nous confirmons la valeur recommandée qui s'appuie uniquement sur la valeur de constante de vitesse de Lee et Howard [1982].

☐ La recherche de nouvelles sources de HCl dans la stratosphère résulte de la difficulté des modèles [Chandra, 1993 ; Michelsen, 1996 ; Dubey, 1998 ; Ricaud, 2000 ; Voss, 2001]

à reproduire les rapports des concentrations mesurées $[\text{ClO}]/[\text{HCl}]$ et $[\text{ClONO}_2]/[\text{HCl}]$ pour des altitudes supérieures à 25 km, et particulièrement aux environs de 40 km. La surestimation de ces rapports par les modèles semble indiquer que d'autres voies de formation de HCl dans la stratosphère ne sont pas (ou mal) prises en compte par ceux-ci. Cette hypothèse a été testée dans des travaux précédents, où l'introduction dans les simulations d'un rapport de branchement non nul pour la voie formant HCl par la réaction ClO + OH a permis de réduire l'écart entre observations et calculs (par exemple, figure IV-3).

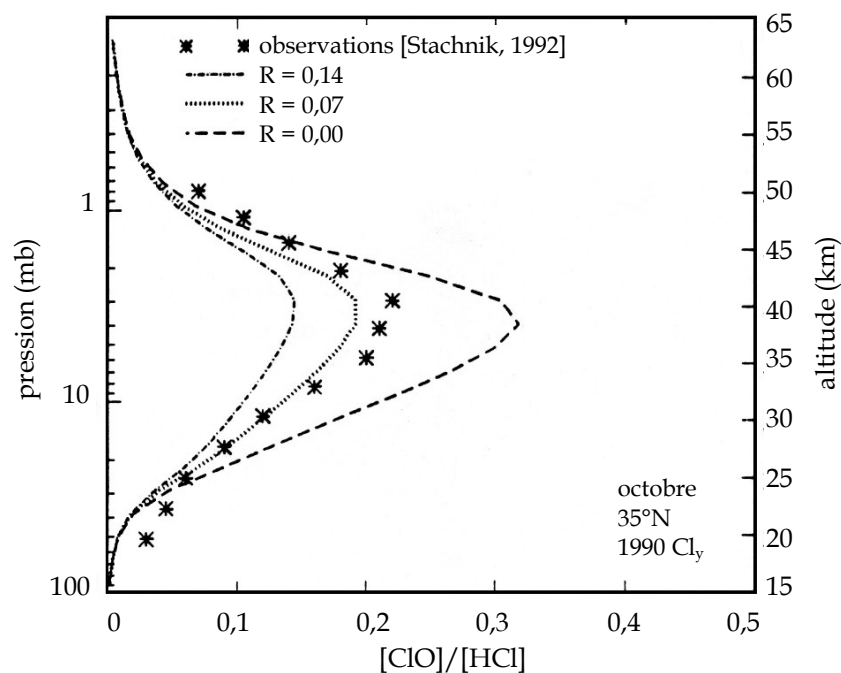


Figure IV-3 : rapports de concentrations $[\text{ClO}]/[\text{HCl}]$ observés et simulés en fonction du rapport de branchement (R) de la réaction $\text{OH} + \text{ClO}$ formant HCl
1990 Cl_y : contenu en chlore en 1990 (3,5 ppbv) [Chandra, 1993]

Il faut noter que l'ensemble de ces modélisations utilisent comme variable le rapport de branchement de la voie formant HCl par la réaction $\text{OH} + \text{ClO}$, mais avec une constante de vitesse totale égale à la valeur recommandée par DeMore et coll. [1997 et évaluations précédentes] : $1,1 \times 10^{-11} \exp(120/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, plus faible que celles des 3 études les plus récentes dont la nôtre : $6,7 \times 10^{-12} \exp(360/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Pour l'exemple choisi, Chandra et coll. ont établi que le meilleur accord entre les concentrations de HCl calculées et mesurées dans la stratosphère s'établissait pour

un rapport de branchement de 7% pour la voie formant HCl dans la réaction OH + ClO. Notre constante de vitesse totale étant plus élevée que la valeur recommandée (rappelée ci-dessus), le même accord sera obtenu pour une valeur de rapport de branchement plus faible. Il convient donc de raisonner en terme de constante de vitesse de formation de HCl et non en terme de rapport de branchement pour déterminer précisément l'impact stratosphérique de la réaction OH + ClO sur la répartition entre espèces actives et réservoirs à ces altitudes, et notamment aux environs de 40 km d'altitude où le maximum d'espèces chlorées sous forme active est observé.

II - Composés halogénés et chimie de la troposphère marine

Les études des réactions des radicaux chlorés et bromés (Cl, ClO, Br, BrO) avec le DMSO, produit d'oxydation du DMS en atmosphère marine, permettent d'évaluer l'importance de ces voies d'oxydation par rapport à celles impliquant les autres oxydants que sont OH, O₃ et NO₃. Pour cela, on compare les durées de vie atmosphériques du DMSO par réaction avec chacun des oxydants.

La durée de vie atmosphérique d'une espèce A est par définition le temps pour lequel la concentration de A atteint 1/e de sa valeur initiale. La durée de vie de l'espèce A par rapport à l'espèce B_i avec laquelle elle réagit s'écrit :

$$\tau = 1/(k_{A+B_i}[B_i])$$

L'estimation des durées de vie nécessite donc de connaître les constantes de vitesse des réactions de A avec chaque espèce B_i, ainsi que les concentrations moyennes des espèces B_i dans la troposphère.

La concentration en radicaux OH utilisée, 10⁶ radical cm⁻³, correspond à une moyenne diurne dans la troposphère naturelle [Prinn, 1995]. La concentration d'ozone a été considérée égale à 20 ppbv, soit 5 × 10¹¹ molécule cm⁻³ dans la couche limite marine [Berkowitz, 1995]. Les radicaux NO₃ ont une concentration typique d'environ 10 pptv (2,5 × 10⁸ radical cm⁻³) en troposphère marine littorale [Brauers, 1991], mais

généralement inférieure au ppt ($2,5 \times 10^7$ radical cm^{-3}) en troposphère marine naturelle [Noxon, 1983].

Concernant les radicaux bromés, les différentes observations permettent de déduire une concentration de BrO d'environ 1 à 2 pptv ($2,5$ à 5×10^7 radical cm^{-3}) dans la troposphère naturelle aux latitudes moyennes [Frieß, 1999] et jusqu'à 30 pptv ($7,4 \times 10^8$ radical cm^{-3}) dans la troposphère polaire au printemps [par exemple Wagner, 2001]. Concernant les atomes de brome, les concentrations estimées dans la troposphère arctique au printemps sont de l'ordre de 1 à 10×10^7 atome cm^{-3} [Jobson, 1994 ; Ramacher, 1999]. Les concentrations en atomes Cl sont comprises entre 1 et 15×10^3 atome cm^{-3} dans la troposphère marine naturelle [Pszenny, 1993 ; Wingenter, 1996] et entre 1 et 10×10^4 atome cm^{-3} aux pôles [Jobson, 1994 ; Ramacher, 1999]. Pour ClO, les concentrations estimées sont comprises entre 2 et 20×10^7 radical cm^{-3} [Pszenny, 1993 ; Jobson, 1994] quelle que soit la latitude.

L'application de nos mesures de constantes de vitesse à la détermination des durées de vie du DMSO par rapport aux différentes espèces est présentée dans le tableau IV-1.

TABLEAU IV-1 : DUREES DE VIE ATMOSPHERIQUES DU DMSO ESTIMEES DANS LA TROPOSPHERE MARINE

Espèce	Concentration (molécule cm^{-3})	Constante de vitesse (cm^3 molécule $^{-1}$ s $^{-1}$)	Durée de vie estimée
OH	10^6	c) $\sim 8 \times 10^{-11}$	3,5 heures
O ₃	5×10^{11}	d) $< 1 \times 10^{-19}$	> 230 jours
NO ₃	$< 2,5 \times 10^7$	e) $\sim 3,4 \times 10^{-13}$	> 1,4 jours
	a) $2,5 \times 10^8$		3,3 heures
Cl	5×10^3	$2,05 \times 10^{-11}$	113 jours
	b) 5×10^4		11,3 jours
ClO	1×10^8	$< 1,6 \times 10^{-14}$	> 174 jours
Br	5×10^7	$1,4 \times 10^{-14}$	16,5 jours
BrO	$3,7 \times 10^7$	$< 4 \times 10^{-14}$	> 7,8 jours
	b) $7,4 \times 10^8$		> 9,4 heures

a) concentrations en région côtière

- b) concentrations en troposphère polaire
- c) moyenne des constantes de vitesse de la réaction OH + DMSO obtenues par Barnes et coll. [1989], Hynes et Wine [1996], Urbanski et coll. [1998], et Falbe-Hansen et coll. [2000].
- d) d'après Falbe-Hansen et coll. [2000].
- e) moyenne des valeurs mesurées par Barnes et coll. [1989] et Falbe-Hansen et coll. [2000].

L'impact des réactions $X + \text{DMSO}$ et $\text{XO} + \text{DMSO}$ apparaît par conséquent négligeable vis-à-vis des autres voies d'oxydation possibles, et principalement l'oxydation par OH dans la troposphère marine, voire par NO_3 en milieu côtier où les concentrations en radicaux nitrates peuvent être plus importantes la nuit.

En outre, les réactions étudiées sont d'autant plus négligeables comme puits de DMSO que la perte en phase hétérogène en présence d'aérosols est un processus qui peut être important par rapport à la perte en phase gazeuse par réaction avec OH.

☐ En outre, le fait que les réactions étudiées soient négligeables implique que la nature des produits observés n'aura pas d'impact sur le partage entre espèces actives et réservoirs, en particulier HCl et HBr qui ont été observés comme produits des réactions $\text{Cl}/\text{ClO} + \text{DMSO}$ et $\text{Br} + \text{DMSO}$, respectivement. En outre, une influence significative des réactions étudiées sur le partage espèces actives/réservoirs aurait nécessité des constantes de vitesse de réaction très élevées compte tenu des faibles concentrations du DMSO en troposphère marine, de l'ordre du ppt [Sciare, 2000].

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié plusieurs réactions de radicaux bromés et chlorés d'intérêt pour la chimie atmosphérique : d'une part, des réactions des radicaux halogénés BrO_x et ClO_x avec les radicaux HO_x ont fait l'objet de déterminations cinétiques et mécanistiques, afin d'évaluer leur impact sur la répartition des composés halogénés dans la stratosphère globale entre espèces actives et réservoirs, en lien avec la diminution de l'ozone stratosphérique ; d'autre part, l'étude des réactions entre ces mêmes radicaux halogénés et le diméthylsulfoxyde (DMSO), intermédiaire d'oxydation du sulfure de diméthyle (DMS) émis par les océans, afin d'évaluer la contribution possible de ces réactions à l'oxydation du DMSO.

Les réactions ont été étudiées par la technique du réacteur à écoulement couplé à la spectrométrie de masse, à une pression de 1 torr d'hélium, par des méthodes absolues ou relatives qui ont parfois nécessité la détection de très faibles quantités de produits, notamment lors de l'étude des chemins minoritaires menant à la formation des réservoirs atmosphériques de composés halogénés, HX ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). Les principales conclusions de ce travail sont résumées ci-dessous.

Réactions entre les radicaux bromés et hydro-oxygénés

Elles concernent tout d'abord la réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$, dont l'étude cinétique a permis de conforter la valeur de la constante de vitesse en fonction de la température qui n'avait fait l'objet que d'une seule détermination. Dans l'étude de la réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$, la constante de vitesse mesurée confirme les valeurs les plus élevées de la littérature et le rapport de branchement pour la voie formant HBr a été déterminé inférieur à 0,4% à 298 K. La constante de vitesse de la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$, mesurée pour la première fois en fonction de la température, est plus faible que les études antérieures à température ambiante pouvaient le laisser supposer ; une limite

supérieure, égale à 3%, du rapport de branchement de la voie formant HBr a été proposée.

Les réactions étudiées constituent des sources supplémentaires de HBr dans la stratosphère globale. Toutefois, les valeurs des constantes de vitesse obtenues semblent insuffisantes pour expliquer totalement l'écart entre observations et modélisations des concentrations de HBr dans la stratosphère, et donc le partage des composés bromés entre espèces actives et réservoirs.

Par ailleurs, les études cinétiques et mécanistiques concernant les radicaux deutérés ($\text{Br} + \text{DO}_2$, $\text{BrO} + \text{DO}_2$, $\text{BrO} + \text{OD}$), réalisées pour la première fois dans le cadre de ce travail, peuvent être utilisées comme base dans les modèles cherchant à préciser les mécanismes de ces réactions et à évaluer les effets isotopiques.

Réactions entre les radicaux chlorés et hydro-oxygénés

L'étude cinétique et mécanistique de la réaction entre Cl et HO_2 a permis de conforter la valeur de la constante de vitesse totale, indépendante de la température, et de fournir une deuxième détermination en fonction de la température de la constante de vitesse de la voie formant OH et ClO. La réaction entre OH et ClO a également été étudiée. Les résultats obtenus supportent les valeurs plus élevées de la constante de vitesse totale disponibles dans la littérature. La constante de vitesse de la voie formant HCl fournit une valeur du rapport de branchement plus faible (3,5%) que les valeurs de la littérature.

De la même façon que pour les composés bromés, ces résultats vont influencer sur la répartition entre espèces actives et réservoirs de chlore, particulièrement dans la haute stratosphère où les concentrations en radicaux hydro-oxygénés (OH, HO_2) sont plus importantes. La confirmation de la formation de HCl par la voie minoritaire de la réaction $\text{OH} + \text{ClO}$, ainsi que la détermination de la constante de vitesse de cette réaction, peuvent permettre aux modèles une meilleure prise en compte des

processus homogènes liés aux composés chlorés, et donc à nouveau une meilleure corrélation entre mesures et simulations des concentrations des espèces chlorées.

Réactions des radicaux chlorés et bromés avec le DMSO

Les réactions impliquant le DMSO étant peu nombreuses, plusieurs études cinétiques et mécanistiques ont été réalisées préalablement à l'étude des réactions impliquant les radicaux X/XO. En particulier, l'étude de la réaction O + DMSO, où la voie formant 2 CH₃ + SO₂ a été trouvée prédominante, a permis d'exclure cette réaction comme source possible de CH₃SO₂ à basse pression au laboratoire, et d'envisager son utilisation pour l'étalonnage *in situ* du DMSO dans le système.

Les constantes de vitesse des réactions X + DMSO (X = Br, Cl) ont été déterminées à 1 torr et 298 K et l'étude mécanistique fournit les rendements d'environ 90 % pour la voie formant HX et 10% pour celle formant CH₃. En revanche, seules des limites supérieures de constante de vitesse ont pu être proposées pour les réactions XO + DMSO. L'étude mécanistique a permis de déterminer également les limites supérieures des constantes de vitesse de formation de HCl et Cl par la réaction ClO + DMSO, tandis qu'aucun produit de la réaction BrO + DMSO n'a pu être détecté.

Ces études confirment que les réactions du DMSO avec les radicaux chlorés et bromés ne contribuent pas de manière significative à son oxydation, celle-ci étant amorcée principalement en phase gazeuse par le radical OH.

RÉFÉRENCES

A

Académie des Sciences (Acad. Sciences)

L'ozone stratosphérique

Rapport n°41, Ed. Tec&Doc Lavoisier (1998).

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Jr., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J.

Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry
J. Phys. Chem. Ref. Data 26, 521 (1997).

B

Ballesteros, B., Jensen, N.R., Hjorth, J.

FTIR study of the kinetics and products of the reactions of dimethylsulphide, dimethylsulphoxide and dimethylsulphone with Br and BrO
J. Atm. Chem. 43, 135 (2002).

Barnes, I., Bastian, V., Becker, K.H., Martin, D.

Fourier Transform IR studies of the reactions of dimethyl sulfoxide with OH, NO₃, and Cl radicals, in Biogenic sulfur in the environment
Saltzman, E.S. & Cooper, W.J. (Eds), ACS Symposium Series 393, 476 (1989).

Bass, A.M., Laufer, A.H.

The methyl radical combination rate constant as determined by kinetic spectroscopy
Int. J. Chem. Kin. 5, 1053 (1973).

Baulch, D.L., Duxbury, J., Grant, S.J., Montague, D.C.

Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Volume 4 Homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species

J. Phys. Chem. Ref. Data 10, Suppl. (1981).

Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Esser, C., Frank, P., Just, Th., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J.

Evaluated kinetic data for combustion modelling

J. Phys. Chem. Ref. Data 21, 411 (1992).

Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, Th., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J.

Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I

J. Phys. Chem. Ref. Data 23, 847 (1994).

Bedjanian, Y., Laverdet, G., Le Bras, G.

Low-pressure study of the reaction of Cl atoms with isoprene

J. Phys. Chem. A: 102, 953 (1998).

Bedjanian, Y., Le Bras, G., Poulet, G.

Kinetic Study of OH + OH and OD + OD Reactions

J. Phys. Chem. A: 103, 7017 (1999a).

Bedjanian, Y., Le Bras, G., Poulet, G.

Kinetic Study of the Reactions of Br₂ with OH and OD

Int. J. Chem. Kinet. 31, 698 (1999b).

Bedjanian, Y., Riffault, V., Le Bras, G., Poulet, G.

Kinetic study of the reactions of OH and OD with HBr and DBr

J. Photochem. Photobiol. A: 128, 15 (1999c).

Bemand, P.P., Clyne, M.A.A.

Kinetic spectroscopy in the far vacuum ultraviolet. Part 2 - Fluorine atom resonance spectrometry and the measurement of F(²P) atom concentrations

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: 72, 191 (1976).

Berkowitz, C.M., Busness, K.M., Chapman, E.G., Thorp, J.M., Saylor, R.D.

Observations of Depleted Ozone within the Boundary Layer of the Western North Atlantic

J. Geophys. Res. 100, 496 (1995).

Bogan, D.J., Thorn, R.P., Nesbitt, F.L., Stief, L.J.

Experimental 300 K measurement of the rate constant of the reaction OH+BrO → products

J. Phys. Chem. 100, 14383 (1996).

Borissenko, D., Kukui, A., Laverdet, G., Le Bras, G.

Experimental study of SO₂ formation in the reactions of CH₃SO radical with NO₂ and O₃ in relation with the atmospheric oxidation mechanism of dimethyl sulphide

J. Phys. Chem. A, soumis

Bossard, A.R., Singleton, D.L., Paraskevopoulos, G.

Kinetic study of the recombination reaction OD + NO₂ + M → DNO₃ + M

Int. J. Chem. Kinet. 20, 609 (1988).

Brauers, T., Dorn, H.P., Neuroth, R.

Measurements of NO₂, O₃, IO and NO₃ by differential optical absorption spectroscopy: first observation of a vertical NO₃ concentration gradient, in: Laboratory and Field Studies of Oxidation Processes Occuring in the Atmospheric Marine Boundary Layer (OCEANO-NOX CEC Project)

Air Pollution Research Report 35, 134 (1991).

Bridier, I., Veyret, B., Lesclaux, R.

Flash photolysis kinetic study of reactions of the BrO radical with BrO and HO₂

Chem. Phys. Lett. 201, 563 (1993).

Burrows, J.P., Cliff, D.I., Harris, G.W., Thrush, B.A., Wilkinson, J.P.T.

Atmospheric reactions of the HO₂ radical studied by laser magnetic resonance spectroscopy

Proc. R. Soc. London A: 368, 463 (1979).

Burrows, J.P., Wallington, T.J., Wayne, R.P.

Kinetics of the reaction of OH with ClO

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: 80, 957 (1984).

e

Carlotti, M., Ade, P.A.R., Carli, B., Ciarpallini, P., Cortesi, U., Griffin, M.J., Lepri, G., Mencaraglia, F., Murray, A.G., Nolt, I.G., Park, J.H., Radostitz, J.V.

Measurement of stratospheric HBr using high resolution far infrared spectroscopy

Geophys. Res. Lett. 22, 3207 (1995).

Cattell, F.C., Cox, R.A.

Pressure dependence of the reaction of HO₂ with Cl and ClO

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: 82, 1413 (1986).

Chartrand, D.J., McConnell, J.C.

Evidence for HBr production due to minor channel branching at mid-latitudes

Geophys. Res. Lett. 25, 55 (1998).

Chipperfield, M.P., Shallcross, D.E., Lary, D.J.

A model study of the potential role of the reaction BrO+OH in the production of stratospheric HBr

Geophys. Res. Lett. 24, 3025 (1997).

Cox, R.A., Derwent, R.G.

Kinetics of the chlorine-photosensitized oxidation of hydrogen at 1 atmosphere pressure, 306K
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: 73, 272 (1977).

Cox, R.A.

Kinetics of the reaction $Cl+HO_2 \rightarrow HCl+O_2$, using molecular modulation spectrometry
Int. J. Chem. Kinet. 12, 649 (1980).

Cox, R.A., Sheppard, D.W.

Rate coefficient for the reaction of BrO with HO₂ at 303K
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: 78, 1383 (1982).

Cronkhite, J.M., Stickel, R.E., Nicovich, J.M., Wine, P.H.

Laser flash photolysis studies of radical-radical reaction kinetics: the HO₂+BrO reaction
J. Phys. Chem. A: 102, 6651 (1998).

D

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

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling.
Evaluation number 12, JPL Publication 97-4 (1997).

Dobis, O., Benson, S.W.

Reaction of the ethyl radical with oxygen at millitorr pressures at 243-368 K and a study of the Cl+HO₂, ethyl+HO₂, and HO₂+HO₂ reactions
J. Am. Chem. Soc. 115, 8798 (1993).

Dubey, M.K., McGrath, M.P., Smith, G.P., Rowland, F.S.

HCl yield from OH+ClO: stratospheric model sensitivities and elementary rate theory calculations
J. Phys. Chem. A : 102, 3127 (1998).

E

Edrei, R., Persky, A.

The temperature dependence of the rate constant for the reaction $F+HBr \rightarrow HF+Br$
Chem. Phys. Lett. 157, 265 (1989).

Elrod, M.J., Meads, R.F., Lipson, J.B., Seeley, J.V., Molina, M.J.

Temperature dependence of the rate constant for the HO_2+BrO reaction
J. Phys. Chem. 100, 5808 (1996).

F

Fair, R.W., Thrush, B.A.

Reaction between hydrogen atoms and sulphur dioxide
Trans. Faraday Soc. 65, 1550 (1969).

Falbe-Hansen, H., Sørensen, S., Jensen, N., Pedersen, T., Hjorth, J.

Atmospheric gas-phase reactions of dimethylsulphoxide and dimethylsulphone with OH and NO_3 radicals, Cl atoms and ozone
Atm. Env. 34, 1543 (2000).

Frieß, U., Otten, C., Chipperfield, M., Wagner, T., Pfeilsticker, K., Platt, U.

Intercomparison of measured and modelled BrO slant column amounts for the Arctic winter and spring 1994/95
Geophys. Res. Lett. 26, 1861 (1999).

G

Gilles, M. K., McCabe, D. C., Burkholder, J. B., Ravishankara, A. R.

Measurement of the Rate Coefficient for the Reaction of OH with BrO
J. Phys. Chem. A: 105, 5849 (2001).

Glaschick-Schimpf, I., Leiss, A., Monkhouse, P. B., Schurath, U., Becker, K. H., Fink, E. H.

Development of a chemiluminescence detection technique for HO₂ radicals and its application to reaction rate measurements

Comm. Eur. Communities Rpt. 6621, 1, 122 (1980).

Guha, S., Francisco, J.S.

An examination of the reaction pathways for the HOOOBr and HOOBrO complexes formed from the HO₂+BrO reaction

J. Phys. Chem. A: 103, 8000 (1999).

H

Hills, A.J., Howard, C.J.

Rate coefficient temperature dependence and branching ratio for the OH+ClO reaction

J. Chem. Phys. 81, 4458 (1984).

Holton, J.R., Haynes, P.H., McIntyre, M.E., Douglass, A.R., Rood, R.B. and Pfister, L.

Stratosphere--troposphere exchange

Rev. Geophys. 33, 403 (1995).

Hynes, A.J., Wine, P.H.

The atmospheric chemistry of dimethylsulphoxide (DMSO). Kinetics and mechanism of the OH+DMSO reaction

J. Atm. Chem. 24, 23 (1996).

I

James, F.C., Simons, J.P.

Yet another direct measurement of the rate constant for the recombination of methyl radicals

Int. J. Chem. Kin. 6, 887 (1974a).

James, F.C., Kerr, J.A., Simons, J.P.

A Direct Measurement of the Rate of Reaction of the Methyl Radical with Sulphur Dioxide
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 204 (1974b).

Jobson, B.T., Niki, H., Leitch, R.

Measurements of C₂-C₆ hydrocarbons during the polar sunrise 1992 experiment: evidence for Cl atom and Br atom chemistry
J. Geophys. Res. 99, 25355 (1994).

Johnson, D.G., Traub, W.A., Chance, K.V., Jucks, K.W.

Detection of HBr and upper limit for HOBr: bromine partitioning in the stratosphere
Geophys. Res. Lett. 22, 1373 (1995).

K

Kaltsoyannis, N., Rowley, D.M.

Ab initio investigations of the potential energy surfaces of the XO+HO₂ reaction (X=chlorine or bromine)
Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 419 (2002).

Kaufman, F.

Kinetics of elementary radical reactions in the gas phase
J. Phys. Chem. 88, 4909 (1984).

Kegley-Owen, C.S., Gilles, M.K., Burkholder, J.B., Ravishankara, A.R.

Rate coefficient measurements for the reaction OH+ClO → products
J. Phys. Chem. 103, 5040 (1999).

Knight, G., Ravishankara, A. R., Burkholder, J. B.

Laboratory Studies of OBrO
J. Phys. Chem. A: 104, 11121 (2000a).

Knight, G.P., Beiderhase, T., Helleis, F., Moortgat, G.K., Crowley, J.N.

Reaction of HO₂ with ClO: flow tube studies of kinetics and product formation between 215 and 298 K

J. Phys. Chem. A: 104, 1674 (2000b).

Kukui, A., Bossoutrot, V., Laverdet, G., Le Bras, G.

Mechanism of the reaction of CH₃SO with NO₂ in relation to atmospheric oxidation of dimethyl sulfide: experimental and theoretical study

J. Phys. Chem. A: 104, 935 (2000).

L

Laguna, G.A., Baughcum, S.L.

Real-time detection of methyl radicals by diode laser absorption at 608 cm⁻¹

Chem. Phys. Lett. 88, 568 (1982).

Laidler, K.J.

Chemical Kinetics 3rd edition

HarperCollins, New York (1987).

Larichev, M., Maguin, F., Le Bras, G., Poulet, G.

Kinetics and mechanism of the BrO+HO₂ reaction

J. Phys. Chem. 99, 15911 (1995).

Laverdet, G., Le Bras, G., Mellouki, A., Poulet, G.

The Br+HO₂ reaction revisited: absolute determination of the rate constant at 298 K

Chem. Phys. Lett. 172, 430 (1990).

Laverdet, G.

Développements expérimentaux appliqués à l'étude cinétique de réactions atmosphériques de radicaux bromés et chlorés

Thèse de doctorat, Université d'Orléans (1991).

Lee, Y.P., Howard, C.J.

Temperature dependence of the rate constant and the branching ratio for the reaction Cl+HO₂
J. Chem. Phys. 77, 756 (1982).

Leu, M-T., DeMore, W.B.

Rate constants at 295 K for the reactions of atomic chlorine with H₂O₂, HO₂, O₃, CH₄ and HNO₃
Chem. Phys. Lett. 41, 121 (1976).

Leu, M.T., Lin, C.L.

Rate constants for the reactions of OH with ClO, Cl₂, and Cl₂O at 298K
Geophys. Res. Lett. 6, 425 (1979).

Li, Z., Friedl, R.R., Sander, S.P.

Kinetics of the HO₂+BrO reaction over the temperature range 233-348 K
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 2683 (1997).

Lipson, J.B., Elrod, M.J., Beiderhase, T.W., Molina, L.T., Molina, M.J.

Temperature dependence of the rate constant and branching ratio for the OH+ClO reaction
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 2665 (1997).

Lipson, J.B., Elrod, M.J., Beiderhase, T.W., Molina, L.T., Molina, M.J.

Production of HCl in the OH+ClO reaction: laboratory measurements and statistical rate theory calculations
J. Phys. Chem. A: 103, 6540 (1999).

M

MacPherson, M.T., Pilling, M.J., Smith, M.J.C.

The pressure and temperature dependence of the rate constant for methyl radical recombination over the temperature range 296-577 K
Chem. Phys. Lett. 94, 430 (1983).

Marrero, T.R., Mason, E.A.

Gaseous diffusion coefficients

J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 3 (1972).

Martínez, E., Aranda, A., Díaz de Mera, Y., Rodríguez, D., López, M.R., Albaladejo, J.

Atmospheric DMSO degradation in the gas phase: Cl+DMSO reaction. Temperature dependence and products

Environ. Sci. Technol. 36, 1226 (2002).

Masuda, N., Nagano, Y., Sakiyama, M.

Standard molar enthalpy of formation of (CH₃)₂SO, dimethylsulfoxide, by combustion calorimetry

J. Chem. Thermodyn. 26, 971 (1994).

Mellouki, A., Talukdar, R.K., Howard, C.J.

Kinetics of the reactions of HBr with O₃ and HO₂: the yield of HBr from HO₂+BrO

J. Geophys. Res. 99, 22949 (1994).

Michelsen, H.A., Salawitch, R.J., Zander, R.

Stratospheric chlorine partitioning: constraints from shuttle-born measurements of [HCl], [ClNO₃] and [ClO]

Geophys. Res. Lett. 23, 2361 (1996).

Moore, C.M., Smith, I.W.M., Stewart, D.W.A.

Rates of processes initiated by pulsed laser production of F atoms in the presence of HCl, CH₄, and CF₃H

Int. J. Chem. Kinet. 26, 813 (1994).

N

NASA

Stratospheric ozone, in Studying Earth's Environment From Space.

<http://see.gsfc.nasa.gov/edu/SEES/> (2002).

Nicovich, J.M., Wine, P.H.

Kinetics of the reactions of O(³P) and Cl(²P) with HBr and Br₂

Int. J. Chem. Kinet. 22, 379 (1990).

Nolt, I.G., Ade, P.A.R., Alboni, F., Carli, B., Carlotti, M., Cortesi, U., Epifani, M., Griffin, M.J., Hamilton, P.A., Lee, C., Lepri, G., Mencaraglia, F., Murray, A.G., Park, J.H., Park, K., Raspollini, P., Ridolfi, M., Vanek, M.D.

Stratospheric HBr concentration profile obtained from far-infrared emission spectroscopy

Geophys. Res. Lett. 24, 281 (1997).

Noxon, J.F.

Nitrogen trioxide and nitrogen dioxide in the mid-pacific troposphere

J. Geophys. Res. 88, 11017 (1983).

P

Persky, A., Kornweitz, H.

The kinetics of the reaction F + H₂ → HF + H. A critical review of literature data

Int. J. Chem. Kinet. 29, 68 (1997).

Platt, U., Hönniger, G.

The role of halogen species in the troposphere

Chemosphere, sous presse (2002).

Pope, F.D., Nicovich, J.M., Wine, P.H.

A temperature-dependent kinetics study of the reaction of O(³P) with (CH₃)₂SO

Int. J. Chem. Kinet. 34, 156 (2002).

Posey, J., Sherwell, J., Kaufman, M.

Kinetics of the reactions of atomic bromine with HO₂ and H₂O₂

Chem. Phys. Lett. 77, 476 (1981).

Poulet, G., LeBras, G., Combourieu, J.

Kinetic study of the reactions of Cl atoms with HNO₃, H₂O₂, and HO₂

J. Chem. Phys. 69, 767 (1978).

Poulet, G., Laverdet, G., LeBras, G.

Kinetics of the reactions of atomic bromine with HO₂ and HCO at 298 K

J. Chem. Phys. 80, 1922 (1984).

Poulet, G., Laverdet, G., Le Bras, G.

Rate constant and branching ratio for the reaction of OH with ClO

J. Phys. Chem. 90, 159 (1986).

Poulet, G., Pirre, M., Maguin, F., Ramaroson, R., LeBras, G.

Role of the BrO+HO₂ reaction in the stratospheric chemistry of bromine

Geophys. Res. Lett. 19, 2305 (1992).

Prinn, R.G., Weiss, R.F., Miller, B.R., Huang, J., Alyea, F., Cunnold, D., Fraser, P.,
Hartley, D., Simmonds, P.

Atmospheric trends and lifetime of CH₃CCl₃ and global OH concentration

Science 269, 187 (1995).

Pszenny, A.A.P., Keene, W.C., Jacob, D.J., Fan, S., Maben, J.R., Zetwo, M.P., Springeryoung, M., Galloway, J.N.

Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air
Geophys. Res. Lett. 20, 699 (1993).

R

Ramacher, B., Rudolph, J., Koppmann, R.

Hydrocarbon measurements during tropospheric ozone depletion events: evidence for halogen atom chemistry
J. Geophys. Res. 104, 3633 (1999).

Ravishankara, A.R., Eisele, F.L., Wine, P.H.

The kinetics of the reaction of OH with ClO
J. Chem. Phys. 78, 1140 (1983).

S

Sander, S.P., Friedl, R.R., DeMore, W.B., Golden, D.M., Kurylo, M.J., Hampson, R.F., Huie, R.E., Moortgat, G.K., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J.

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling
Evaluation number 13, JPL Publication 00-3 (2000).

Sciare, J., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N.

Diurnal and seasonal variation of atmospheric dimethylsulfoxide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean
J. Geophys. Res. 105, 17257 (2000).

Slagle, I.R., Gutman, D., Davies, J.W., Pilling, M.J.

Study of the recombination reaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. 1. Experiment
J. Phys. Chem. 92, 2455 (1988).

Smith, I.W.M., Ravishankara, A.R.

Role of hydrogen-bonded intermediates in the bimolecular reactions of the hydroxyl radical

J. Phys. Chem. A: 106, 4798 (2002).

Stachnik, R.A., Hardy, J.C., Tarsala, J.A.

Submillimeterwave heterodyne measurements of stratospheric ClO, HCl, O₃, and HO₂: first results

Geophys. Res. Lett. 19, 1931 (1992).

Stevens, P.S., Brune, W.H., Anderson, J.G.

Kinetic and mechanistic investigations of F+H₂O/D₂O and F+H₂/D₂ over the temperature range 240-373 K

J. Phys. Chem. 93, 4068 (1989).

Sumathi, R., Peyerimhoff, S. D.

Density functional studies on HO+BrO and HO₂+Br reactions

Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 3973 (1999a).

Sumathi, R., Peyerimhoff, S. D.

Pathways for HCl formation in HO+ClO reaction

Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 5429 (1999b).



Timonen, R.S., Seetula, J.A., Gutman, D.

Kinetics of the reactions of alkyl radicals (CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, and t-C₄H₉) with molecular bromine

J. Phys. Chem. 94, 3005 (1990).

Toohey, D.W., Brune, W.H., Anderson, J.G.

Mechanism and kinetics of $\text{Br}+\text{HO}_2 \rightarrow \text{HBr}+\text{O}_2$ and $\text{Br}+\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{products}$ over the temperature range 260-390 K

J. Phys. Chem. 91, 1215 (1987).

Tyndall, G.S., Kegley-Owen, C.S., Orlando, J.J., Fried, A.

Tunable diode laser study of the reaction $\text{OH}+\text{ClO} \rightarrow \text{HCl}+\text{O}_2$

J. Phys. Chem. 106, 1567 (2002).

U

Umemoto, H., Wada, Y., Tsunashima, S., Takayanagi, T., Sato, S.

The reaction of $\text{H}+\text{HBr}$ and its isotopic variants

Chem. Phys. 143, 333 (1990).

Urbanski, S.P., Stickel, R.E., Wine, P.H.

Mechanistic and kinetic study of the gas phase reaction of hydroxyl radical with dimethyl sulfoxide

J. Phys. Chem. A: 102, 10522 (1998).

Urbanski, S.P., Wine, P.H.

Chemistry of gas phase organic sulfur-centered radicals, in S-Centered Radicals

Ed. Z. Alfassi, John Wiley & Sons, 97 (1999).

V

Vaghjiani, G.L., Ravishankara, A.R.

Reactions of OH and OD with H_2O_2 and D_2O_2

J. Phys. Chem. 93, 7833 (1989).

W

Wada, Y., Takayanagi, T., Umemoto, H., Tsunashima, S., Sato, S.

Temperature dependence of the rate constants for the H+Br₂ and D+Br₂ reactions

J. Chem. Phys. 94, 4896 (1991).

Wagner, T., Leue, C., Wenig, M., Pfeilsticker, K., Platt, U.

Spatial and temporal distribution of enhanced boundary layer BrO concentrations measured by the GOME instrument aboard ERS-2

J. Geophys. Res. 106, 24225 (2001).

Walter, D., Grotheer, H.-H., Davies, J.W., Pilling, M.J., Wagner, A.F.

Experimental and theoretical study of the recombination reaction CH₃ + CH₃ → C₂H₆

23rd Symp. Int. Combust. Proc., 107 (1990).

Walther, C.D., Wagner, H.G.

Über die Reaktionen von F-Atomen mit H₂O, H₂O₂ und NH₃

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 403 (1983).

Wang, J.J., Keyser, L.F.

Absolute rate constant of the OH+ClO reaction at temperatures between 218 and 298 K

J. Phys. Chem. A: 105, 10544 (2001a).

Wang, J.J., Keyser, L.F.

HCl yield from the OH+ClO reaction at temperatures between 218 and 298 K

J. Phys. Chem. A: 105, 6479 (2001b).

Wayne, R.P., Poulet, G., Biggs, P., Burrows, J.P., Cox, R.A., Crutzen, P.J., Hayman, G.D., Jenkin, M.E., Le Bras, G., Moortgat, G.K., Platt, U., Schindler, R.N.

Halogen oxides: radicals, sources and reservoirs in the laboratory and in the atmosphere

Atm. Env. 29, 2675 (1995).

Wingenter, O.W., Kubo, M.K., Blake, N.J., Smith, T.W., Blake, D.R., Rowland, F.S.

Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrange flights
J. Geophys. Res. 101, 4331 (1996).

World Meteorological Organization (W.M.O.)

Scientific assessment of ozone depletion: 1998. Executive summary

Global ozone research and monitoring project – Rapport n°44 (1998).

Z

Zelenov, V.V., Kukui, A.S., Dodonov, A.F.

Mass-spectrometric determination of the diffusion coefficients of hydrogen, oxygen, and nitrogen atoms and H₂ and O₂ molecules in helium at temperatures of 205-490K
Sov. J. Chem. Phys. 5, 1109 (1990).

I - Liste des figures

Contexte atmosphérique

- I-1 profil vertical de température et de pression de l'atmosphère
- I-2 modèle simplifié de circulation dans la troposphère
- I-3 formation et devenir atmosphérique du DMSO [Urbanski, 1999]
- I-4 principales sources de composés chlorés et bromés dans l'atmosphère
- I-5 schéma simplifié des réactions entre espèces halogénées actives et réservoirs en atmosphère marine (X = Br, Cl) d'après Wayne et coll. [1995]
- I-6 aspects des échanges troposphère-stratosphère et de la dynamique de la tropopause
- I-7 quantité d'énergie solaire reçue à différentes altitudes en fonction de la longueur d'onde
- I-8 profils verticaux d'ozone aux latitudes moyennes
- I-9 cycle naturel de formation et de destruction d'ozone dans la stratosphère (cycle de Chapman)
- I-10 sources primaires de chlore dans la stratosphère au début des années 1990 [WMO, 1998]

Technique expérimentale

- II-1 réacteur à écoulement et à décharge
- II-2 principe du spectromètre de masse utilisé
- II-3 réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Br à 297 K
- II-4 exemple de courbe d'étalonnage de BrO - [BrO] consommé en fonction de [NO₂] formé ou de [Br₂] consommé
- II-5 exemple de courbe d'étalonnage de HBr et DBr - [HBr] et [DBr] consommés en fonction de [Br] formé
- II-6 exemple de courbe d'étalonnage du DMSO - [DMSO] consommé en fonction de [SO₂] formé

Résultats et discussion

- III-1 réactions Br + HO₂/DO₂ - dispositif expérimental
- III-2 réaction Br + HO₂ - exemple de cinétiques de consommation de HO₂ en excès de Br à 297 K
- III-3 réaction Br + HO₂ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Br à 3 températures
- III-4 réaction Br + HO₂ - dépendance en température de la constante de vitesse
- III-5 réaction Br + DO₂ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Br à 3 températures
- III-6 réaction Br + DO₂ - dépendance en température de la constante de vitesse
- III-7 réaction Br + HO₂ - diagrammes d'énergie potentielle pour l'attaque de Br sur (a) l'atome H ; (b) l'atome O
- III-8 réactions BrO + HO₂/DO₂ - dispositif expérimental
- III-9 réaction BrO + HO₂ - exemple de cinétiques de consommation de BrO en excès de HO₂ à 230 K
- III-10 réaction BrO + HO₂ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en HO₂ pour 3 températures
- III-11 réaction BrO + HO₂ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en BrO à 298 K
- III-12 réaction BrO + HO₂ - mesure relative de la constante de vitesse pour 3 températures
- III-13 réaction BrO + HO₂/DO₂ - dépendance en température de la constante de vitesse
- III-14 réaction BrO + DO₂ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en BrO pour 3 températures
- III-15 réaction BrO + HO₂ - dépendance en température de la constante de vitesse et comparaison avec la littérature
- III-16 réactions BrO + OH/OD - dispositif expérimental
- III-17 réaction BrO + OH - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en OH (source de OH : H + NO₂), en présence de NO à 300 K
- III-18 réaction BrO + OH - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en OH (source de OH : F + H₂O), en présence de NO à 298 K
- III-19 réaction BrO + OH - dépendance en température de la constante de vitesse

- III-20 réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ - mesure relative de la constante de vitesse à 240 K
- III-21 réactions $\text{BrO} + \text{OH}$ et $\text{Br}_2 + \text{OH}$ - constantes de vitesse apparente en fonction de la concentration en OH, en présence de NO à 300 K
- III-22 réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ - exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits) pour 8 espèces détectées lors de l'étude de la réaction (49b)
- III-23 réaction $\text{OD} + \text{DO}_2$ - dispositif expérimental
- III-24 réaction $\text{OD} + \text{DO}_2$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en OD à 298 K
- III-25 réaction $\text{BrO} + \text{OD}$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en OD pour 3 températures
- III-26 réaction $\text{BrO} + \text{OD}$ - dépendance en température de la constante de vitesse
- III-27 réaction $\text{BrO} + \text{OD}$ - exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits) pour 8 espèces détectées lors de l'étude de la réaction (52b) à 298 K
- III-28 réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ - comparaison avec la littérature
- III-29 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ - dispositif expérimental
- III-30 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ - exemple de cinétiques de consommation de HO_2 en excès de Cl à 300 K
- III-31 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Cl à 300 K
- III-32 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en HO_2 pour 2 températures
- III-33 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ - dépendance en température de la constante de vitesse
- III-34 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ - exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits) pour 4 espèces détectées lors de l'étude de la réaction (62b)
- III-35 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$ - dépendance en température de la constante de vitesse
- III-36 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ - comparaison avec la littérature
- III-37 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ - dispositif expérimental
- III-38 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ - exemple de cinétiques de consommation de OH en excès de ClO à 296 K
- III-39 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en ClO en excès de O_3 et pour 2 températures

- III-40 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en ClO en excès de Cl et pour 2 températures
- III-41 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ - dépendance en température de la constante de vitesse
- III-42 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ - exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits) pour 7 espèces détectées lors de l'étude de la réaction (66b) à 298 K
- III-43 réaction $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ - dépendance en température de la constante de vitesse
- III-44 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ - comparaison avec la littérature
- III-45 réaction $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ - comparaison avec la littérature
- III-46 représentation schématique de l'effet tunnel à travers une surface d'énergie potentielle
- III-47 réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M})$ - dispositif expérimental
- III-48 réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M})$ - exemple de cinétiques de consommation de CH_3 à 3 torr
- III-49 réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M})$ - comparaison avec la littérature
- III-50 réaction $\text{O} + \text{DMSO}$ - exemple de cinétiques de consommation de DMSO en excès d'atomes O à 298 K
- III-51 réaction $\text{O} + \text{DMSO}$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration d'atomes O à 298 K
- III-52 réaction $\text{O} + \text{DMSO}$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration du DMSO à 298 K
- III-53 réaction $\text{O} + \text{DMSO}$ - concentrations mesurées et corrigées des produits SO_2 et CH_3 formés par la réaction (39) en fonction de la consommation de O
- III-54 réaction $\text{O} + \text{DMSO}$ - concentrations mesurées et simulées des produits SO_2 et CH_3 formés par la réaction (39) en fonction de la consommation de O
- III-55 réaction $\text{O} + \text{DMSO}$ - exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits) pour O , SO_2 et CH_3
- III-56 réaction $\text{Br} + \text{DMSO}$ - formation des produits
- III-57 réaction $\text{Br} + \text{DMSO}$ - exemple de cinétiques expérimentales (points) et simulées (traits) des produits de la réaction (77), CH_3 et HBr
- III-58 réaction $\text{Cl} + \text{DMSO}$ - exemple de cinétiques de consommation de DMSO en excès de Cl à 298 K
- III-59 réaction $\text{Cl} + \text{DMSO}$ - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en Cl à 298 K

- III-60 réaction Cl + DMSO - exemple de cinétiques de consommation de Cl en excès de DMSO à 298 K
- III-61 réaction Cl + DMSO - constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en DMSO à 298 K
- III-62 réaction Cl + DMSO - formation de HCl et CH₃ en fonction de Cl consommé par le DMSO en excès

Implications atmosphériques

- IV-1 concentration en HBr et fraction du brome inorganique (BrO_y) présent sous forme de HBr calculées aux latitudes moyennes en fonction du rapport de branchement de la voie formant HBr par la réaction BrO + HO₂
- IV-2 comparaison entre les concentrations observées de HBr [Nolt, 1997] et calculées en fonction du rapport de branchement conduisant à la formation de HBr à 28 km d'altitude pour (a) la réaction BrO + HO₂; (b) la réaction BrO + OH
- IV-3 rapports de concentrations [ClO]/[HCl] observés et simulés en fonction du rapport de branchement (R) de la réaction OH + ClO formant HBr

II - Liste des tableaux

Contexte atmosphérique

- I-1 abondance et répartition des composés chlorés et bromés dans la troposphère
- I-2 durées de vie atmosphériques estimées de quelques composés chlorés [WMO, 1998]
- I-3 durées de vie atmosphériques estimées de quelques composés bromés [WMO, 1998]

Technique expérimentale

- II-1 pureté et provenance des réactifs utilisés
- II-2 coefficients de diffusion des différentes espèces

Résultats et discussion

- III-1 réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$ – conditions expérimentales et résultats
- III-2 réaction $\text{Br} + \text{DO}_2$ – conditions expérimentales et résultats
- III-3 réaction $\text{Br} + \text{HO}_2$ – comparaison avec la littérature à 298 K
- III-4 réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$ – conditions expérimentales et résultats
- III-5 réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$ – mesures relatives de la constante de vitesse
- III-6 réaction $\text{BrO} + \text{DO}_2$ – conditions expérimentales et résultats
- III-7 réaction $\text{BrO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$ – comparaison avec la littérature
- III-8 réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ – conditions expérimentales et résultats
- III-9 réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ – mesures relatives de la constante de vitesse
- III-10 réaction $\text{BrO} + \text{OH} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$ – mécanisme utilisé pour la simulation numérique
- III-11 réaction $\text{BrO} + \text{OH} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$ – conditions expérimentales et résultats à 298 K
- III-12 réaction $\text{BrO} + \text{OD}$ – conditions expérimentales et résultats
- III-13 réaction $\text{BrO} + \text{OD} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$ – mécanisme utilisé pour la simulation numérique
- III-14 réaction $\text{BrO} + \text{OD} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$ – conditions expérimentales et résultats
- III-15 réaction $\text{BrO} + \text{OH}$ – comparaison avec la littérature à 298 K
- III-16 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ – mécanisme utilisé pour la simulation numérique
- III-17 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ – conditions expérimentales et résultats en excès de Cl

- III-18 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ – conditions expérimentales et résultats en excès de HO_2
- III-19 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$ – conditions expérimentales et résultats
- III-20 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$ – exemple de conditions expérimentales et résultats obtenus à 360 K
- III-21 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2$ – comparaison avec la littérature
- III-22 réaction $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$ – comparaison avec la littérature
- III-23 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ – conditions expérimentales et résultats en excès de O_3
- III-24 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ – mécanisme utilisé pour la simulation numérique
- III-25 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ – conditions expérimentales et résultats en excès de Cl
- III-26 réaction $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ – mécanisme utilisé pour la simulation numérique
- III-27 réaction $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ – conditions expérimentales et résultats
- III-28 réaction $\text{ClO} + \text{OH}$ – comparaison avec la littérature
- III-29 réaction $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ – comparaison avec la littérature
- III-30 effets isotopiques cinétiques à 298 K
- III-31 réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ – conditions expérimentales et résultats
- III-32 réaction $\text{Cl} + \text{DMSO}$ – comparaison avec la littérature

Implications atmosphériques

- IV-1 durées de vie atmosphériques du DMSO estimées dans la troposphère marine non polluée

III - Liste des réactions

no. réaction	réaction
1	$\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br} + \text{HBr}$
2	$\text{Cl} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br} + \text{BrCl}$
3	$\text{F} + \text{HBr} \rightarrow \text{HF} + \text{Br}$
4	$\text{O} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO} + \text{Br}$
5	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$
6 a	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{Br} + \text{O}_2$
b	$\rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$
7	$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$
8	$\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FCl} + \text{Cl}$
9	$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$
10	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$
11	$\text{D} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OD} + \text{NO}$
12	$\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$
13	$\text{F} + \text{D}_2 \rightarrow \text{DF} + \text{D}$
14	$\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF} + \text{OH}$
15	$\text{F} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{DF} + \text{OD}$
16	$\text{F} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{HO}_2$
17	$\text{F} + \text{D}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{DF} + \text{DO}_2$
18	$\text{F} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_3$
19	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
20	$\text{DO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OD} + \text{NO}_2$
21	$\text{OH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}$
22	$\text{OD} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{DOBr} + \text{Br}$
23	$\text{Br} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$
24	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

no. réaction	réaction
25	$F + OH \rightarrow HF + O$
26	$F + HO_2 \rightarrow HF + O_2$
27	$F + DO_2 \rightarrow DF + O_2$
28	$NO + O_3 \rightarrow NO_2$
29	$ClO + NO \rightarrow ClO + NO_2$
30	$OH + OH \rightarrow O + H_2O$
31	$OD + OD \rightarrow O + D_2O$
32	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$
33	$O + NO (+M) \rightarrow NO_2 (+M)$
34	$F + Br_2 \rightarrow FBr + Br$
35	$BrO + NO \rightarrow Br + NO_2$
36	$D + Br_2 \rightarrow DBr + Br$
37	$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$
38	$H + DBr \rightarrow HD + Br$
39	$O + DMSO \rightarrow 2 CH_3 + SO_2$
40	$O + SO_2 (+M) \rightarrow SO_3 (+M)$
41	$CH_3 + SO_2 \rightarrow \text{produits}$
42	$O + CH_3 \rightarrow CH_2O + H$
43	$H + SO_2 (+M) \rightarrow HSO_2 (+M)$
44	$CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br$
45	$Br + DO_2 \rightarrow DBr + O_2$
46	$HBr + HO_2 \rightarrow Br + H_2O_2$
47 a	$BrO + HO_2 \rightarrow HOBr + O_2$
b	$\rightarrow HBr + O_3$
48 a	$BrO + DO_2 \rightarrow DOBr + O_2$
b	$\rightarrow DBr + O_3$

no. réaction	réaction
49 a	$\text{BrO} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{HO}_2$
b	$\rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$
50	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
51	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
52 a	$\text{BrO} + \text{OD} \rightarrow \text{Br} + \text{DO}_2$
b	$\rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$
53	$\text{F} + \text{OD} \rightarrow \text{DF} + \text{O}$
54	$\text{O} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$
55	$\text{OH} + \text{NO}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{HNO}_3 (+\text{M})$
56	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$
57	$\text{HBr} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$
58	$\text{OD} + \text{DO}_2 \rightarrow \text{D}_2\text{O} + \text{O}_2$
59	$\text{OD} + \text{O} \rightarrow \text{D} + \text{O}_2$
60	$\text{OD} + \text{D}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{DO}_2 + \text{D}_2\text{O}$
61	$\text{OD} + \text{DBr} \rightarrow \text{Br} + \text{D}_2\text{O}$
62 a	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$
b	$\rightarrow \text{OH} + \text{ClO}$
63	$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$
64	$\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$
65	$\text{OH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}$
66 a	$\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{HO}_2$
b	$\rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$
67	$\text{Cl} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{ClO}_2 (+\text{M})$
68	$\text{Cl} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$
69	$\text{HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
70	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$
71	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$

no. réaction	réaction
72	$\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$
73	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$
74	$\text{H} + \text{CH}_3 (+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_4 (+\text{M})$
75	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$
76	$\text{F}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{F} + \text{CH}_3\text{F}$
77	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$
78	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$
79	$\text{BrO} + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$
80	$\text{ClO} + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$

Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique

Résumé : Au cours de ce travail, nous avons étudié les cinétiques et mécanismes de plusieurs réactions de radicaux bromés et chlorés d'intérêt pour la chimie atmosphérique : d'une part, des réactions des radicaux halogénés BrO_x (Br, BrO) et ClO_x (Cl, ClO) avec les radicaux hydroxy-oxygénés (OH, HO_2), afin d'évaluer leur impact sur la répartition des composés halogénés dans la stratosphère globale entre espèces actives et réservoirs de ces espèces, en lien avec la diminution de l'ozone stratosphérique ; d'autre part, des réactions entre ces mêmes radicaux halogénés et le diméthylsulfoxyde (DMSO), intermédiaire d'oxydation du sulfure de diméthyle (DMS) émis par les océans, afin d'évaluer la contribution possible de ces réactions à l'oxydation du DMSO. Les réactions ont été étudiées par la technique du réacteur à écoulement couplé à la spectrométrie de masse, à une pression de 1 torr d'hélium.

Pour les réactions entre les radicaux halogénés et hydro-oxygénés, les résultats obtenus montrent que les réactions étudiées constituent des sources supplémentaires de l'espèce réservoir HX (X = Br, Cl) dans la stratosphère globale. Toutefois, les valeurs des constantes de vitesse obtenues semblent insuffisantes pour expliquer totalement l'écart entre observations et modélisations des concentrations de HX dans la stratosphère, et donc le partage des composés halogénés entre espèces actives et réservoirs.

Concernant le DMSO, ce travail confirme que les réactions avec les radicaux chlorés et bromés ne contribuent pas de manière significative à son oxydation, celle-ci étant amorcée principalement en phase gazeuse par le radical OH.

Mots-clés : réacteur à écoulement, spectrométrie de masse, réactions radicalaires, cinétique en phase gazeuse, couche d'ozone stratosphérique, pouvoir oxydant de la troposphère, composés halogénés, effet isotopique



A study of halogenated radical reactions of atmospheric interest

Abstract: In this work, we have studied the kinetics and mechanisms of reactions of bromine and chlorine containing radicals of atmospheric interest: on one hand, some reactions of BrO_x (Br, BrO) and ClO_x (Cl, ClO) radicals with HO_x (OH, HO_2) radicals, in order to estimate their impact on halogenated compound partitioning in the global stratosphere, between active and sink species, in relation to stratospheric ozone depletion ; on the other hand, some reactions between these halogenated radicals and dimethylsulfoxide (DMSO), an intermediate species in the oxidation of dimethylsulphur (DMS) emitted by oceans, in order to evaluate the potential contribution of these reactions in the oxidation of DMSO. These reactions were studied at 1 torr pressure of helium, using the discharge-flow mass spectrometric method.

For the reactions between halogenated and HO_x radicals, the results obtained show these reactions are additional sources of the reservoir species HX (X = Br, Cl) in the stratosphere. However, the values of the rate constants seem to be unable to fully explain the discrepancies between observed and modeled HX concentrations in the stratosphere, and thus the partitioning of bromine and chlorine species between active species and reservoirs.

With respect to DMSO, this work confirms that reactions with chlorinated and brominated radicals do not contribute significantly to its oxidation, mainly due to the OH radical in the gas phase.

Key words: flow reactor, mass spectrometry, radical reactions, gas phase kinetics, stratospheric ozone layer, tropospheric oxidizing power, halogenated compounds, isotopic effect