HAL
open science

Etudes expérimentales des réactions des radicaux OH et des atomes d'oxygène d'intérêt pour l'atmosphère et la combustion

Julien Morin

To cite this version:

Julien Morin. Etudes expérimentales des réactions des radicaux OH et des atomes d'oxygène d'intérêt pour l'atmosphère et la combustion. Autre. Université d'Orléans, 2016. Français. NNT : 2016ORLE2034 . tel-01493991

HAL Id: tel-01493991

https://theses.hal.science/tel-01493991

Submitted on 22 Mar 2017

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Équipe Réactivité Atmosphérique, Laboratoire ICARE – CNRS

THÈSE présentée par :

Julien MORIN

soutenue le : **28 novembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie

Etudes expérimentales des réactions des radicaux OH et des atomes d'oxygène d'intérêt pour l'atmosphère et la combustion

THÈSE dirigée par :
Yuri BEDJANIAN Directeur de recherche, CNRS-ICARE

RAPPORTRICES :
Véronique RIFFAULT Professeure, Ecole des Mines de Douai
Bénédicte PICQUET-VARRAULT Professeure, Université Paris-Est Créteil

---

JURY :
Véronique RIFFAULT Professeure, Ecole des Mines de Douai(Présidente)
Bénédicte PICQUET-VARRAULT Professeure, Université Paris-Est Créteil
Abdelkhaleq CHAKIR Maître de conférences, Université de Reims
Guillaume DAYMA Professeur, Université d'Orléans
Yuri BEDJANIAN Directeur de recherche, CNRS-ICARE

Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse, le Docteur Yuri Bedjanian, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour le temps qu'il m'a accordé pour m'expliquer les différents travaux à réaliser ainsi que nos longues discussions dans son bureau afin de planifier et organiser la suite des recherches. Merci beaucoup pour tout.

Ensuite, j'adresse mes chaleureux remerciements au plus grand chercheur grec que je connaisse, le Docteur Manolis Romanias, sans lui je ne connaîtrais pas autant de mots grecs utiles. Je le remercie également pour le temps qu'il m'a consacré lors de mon arrivée et pour toutes nos discussions philosophiques sur la Grèce et sur les plus grands acteurs de cinéma : Chuck Norris, Steven Seagal, Bruce Willis, Arnold Schwarzenegger et surtout Sylvester Stallone.

Un grand merci également au Docteur Wahid Mellouki, au Docteur Véronique Daële et au reste de l'équipe RA au sein de laquelle j'ai travaillé lors de ces trois années.

Mes remerciements vont aussi aux professeures Véronique Riffault et Bénédicte Picquet-Varrault pour avoir pris le temps d'examiner mon rapport de thèse et m'avoir fait part de leurs observations.

J'exprime aussi ma gratitude au professeur Guillaume Dayma pour avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse et pour ses conseils scientifiques afin d'aller un peu plus loin dans mes recherches.

J'exprime aussi toute ma gratitude au Docteur Abdelkhaleq Chakir d'être venu assister à ma soutenance de thèse en tant que membre du jury.

Je voudrais également remercier le Docteur Pascal Diévart et le Docteur Sébastien Thion de m'avoir aidé sur des aspects de la combustion qui m'étaient auparavant obscurs et pour leurs conseils. De plus, sans eux le voyage en Corée du Sud n'aurait pas été aussi fabuleux. Soju et Cass power, pour le kimshi on repassera.

Un énorme merci à Monsieur Romain Timothée, alias lapinou, pour nos discussions sur la musique lors de mes moments de démotivation et avec qui j'ai aussi partagé ce séjour en Corée. Je n'oublie pas non plus nos soirée à Center Parc à regarder des sketchs du palmashow : Limonette, Limonette.

Je remercie aussi les autres thésards du laboratoire ICARE, Romain, Roya, Kévin, Wilfried, Fiona, Hajar, Maxence, Maxime, et plus particulièrement le Docteur Annalisa Di Stazio pour nous avoir préparé notre café italien pendant deux longues années et nous avoir fait de vraies pizza. Je tiens également à remercier Monsieur Joris Léglise le grand supporter de Liverpool et de Nîmes ; le Docteur Warda Aït-Helal pour son aide précieuse pour ma présentation de soutenance de thèse.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire pour m'avoir aidé quand j'en avais besoin et de leur bonne humeur.

Enfin je tiens aussi à remercier fortement mes parents qui m'ont apporté leur aide lors de ces années, même si pour eux je parlais chinois. Je remercie également très fortement mademoiselle Sylvie Tabardel pour m'avoir supporté tout au long de ces années et de toute l'aide qu'elle m'a apportée, ce manuscrit est un peu le sien vu le temps qu'elle a passé à le corriger. Merci à tous.

Table des matières

Introduction 4
Chapitre 1 : Généralités sur l'atmosphère et la combustion 6
I- Atmosphère : Généralités 6
A) Atmosphère : structure verticale 6
B) Composition chimique : de l'importance des espèces minoritaires 9
C) Pouvoir oxydant de la troposphère 11
D) Nitrates 14
II- Oxydation des hydrocarbures à des températures élevées 17
A) Domaine de basse température 17
B) Coefficient négatif de température 20
C) Domaine de haute température 20
III- Les oléfines 22
Chapitre 2 : Équipements expérimentaux et méthodes d'analyse 25
I- Réacteur à écoulement et à décharge 25
A) Appareillage 25
1- Description 25
2- Sources de radicaux 30
3- Réactifs 32
B) Conditions d'écoulement 35
1- Caractérisation de l'écoulement 35
2- Vitesse et gradient de pression 37
3- Gradients de concentration 39
C) Calcul de la vitesse d'écoulement V_e 40
II- Le spectromètre de masse 41
A) Appareillage 41
1- Dispositif de prélèvement 41
2- Analyse et détection 42
B) Détection et étalonnage des espèces 43
1- Principe 43
2- Mesure de la concentration des espèces stables 44
3- Mesure de la concentration des autres espèces 45
III- Détermination de la constante de vitesse 47

Chapitre 3 : Réactions des alcanes avec le radical OH 49
I- Réaction du propane avec le radical OH 50
A) Conditions expérimentales 50
B) Résultats 51
II- Réactions du n-Pentane et du n-Heptane avec le radical OH 55
A) Conditions expérimentales 55
B) Résultats pour les réactions du n-Pentane et du n-Heptane avec OH.....56
Chapitre 4 : Réactions des radicaux OH avec des nitrates d'alkyles 65
I- Etudes cinétiques et mécanistiques de six nitrates d'alkyles 66
A) Conditions expérimentales 66
B) Nitrate d'isopropyle (IPN) + OH 68
C) Nitrate d'éthyle (ETN) + OH.....78
D) Nitrate de propyle (PNT) + OH 82
E) Nitrate de 1-butyle (1-BNT) + OH.....86
F) Nitrate d'isobutyle (IBNT) + OH 89
G) Nitrate de néopentyle (néo-PNT) +OH 93
II- Etudes cinétiques pour quatre nitrates différents 96
III- Réaction OH + nitrates d'alkyles : Tendances et mise à jour du SAR.....102
III- Temps de vie des nitrates dans l'atmosphère 105
Chapitre 5 : Réactions des oléfines avec l'atome $O(^3P)$.....108
I- Etudes cinétiques et mécanistiques de C_2H_4 avec $O(^3P)$.....108
A) Etudes bibliographiques 109
B) Etudes cinétiques.....114
1- Conditions expérimentales 114
2- Mesure de la constante de vitesse globale 116
C) Etudes mécanistiques 122
1- Conditions expérimentales 122
2- Rapports de branchement 123
3- Chimie secondaire.....127
4- Mécanisme réactionnel.....130
D) Comparaison avec les données déjà existantes.....132
II- Etudes cinétiques et mécanistiques de C_3H_6 avec $O(^3P)$ 138
A) Etudes bibliographiques 138
B) Etudes cinétiques.....142

1- Conditions expérimentales 142
2- Mesure de la constante de vitesse globale 143
C) Etudes mécanistiques 150
1- Conditions expérimentales 150
2- Chimie secondaire.....152
3- Rapports de branchement 158
4- Mécanisme réactionnel.....162
D) Comparaison avec études précédentes 165
Conclusion générale.....169
Perspectives.....171
Références bibliographiques 172
Liste des publications.....179
Résumé :.....180

Introduction

Au milieu des années 1970, des scientifiques observent en Antarctique un trou dans la couche d'ozone. Cette découverte entraîne une prise de conscience rapide qui aboutit à l'organisation de nombreuses conférences internationales. Elles ont pour objectif de trouver des solutions pour lutter contre ce phénomène. En 1987, le protocole de Montréal est signé par 24 pays et la Communauté Economique Européenne, puis en 2009 par 196 pays. Ce protocole impose la suppression de l'utilisation des ChloroFluoroCarbures (CFC) et HydroChloroFluoroCarbures (HCFC) qui sont, en grande partie, responsables de la destruction de cette couche. Cette suppression est totale pour les CFC depuis 2009. En plus du trou dans la couche d'ozone, un réchauffement climatique important est visible depuis plusieurs décennies. En décembre 2015 a eu lieu à Paris la COP21, une conférence sur le climat. Lors de cette conférence de nombreux échanges se sont déroulés afin de trouver des solutions au réchauffement climatique. L'accord qui en est sorti prévoit de contenir le réchauffement climatique en dessous de 2°C par rapport aux niveaux préindustriels et si possible en dessous de 1,5°C. Cet accord a été signé par 174 pays plus l'Union Européenne en avril 2016 à New-York.

Afin de mieux connaître les raisons de ces phénomènes, il est nécessaire d'approfondir nos connaissances dans le domaine de la chimie atmosphérique car cette dernière a un fort impact sur les changements climatiques, environnementaux ainsi que sur les problèmes de santé et le trou de la couche d'ozone. Il est également nécessaire de mieux comprendre les phénomènes liés aux émissions anthropiques et plus particulièrement dues à la combustion.

Dans cette optique, la thèse comporte deux volets. Le premier volet traite du devenir atmosphérique des nitrates. Les nitrates organiques, $RONO_2$, jouent un rôle important dans la formation de l'ozone troposphérique, en tant qu'espèces « réservoirs » des NO_x, précurseurs de l'ozone. Ils sont produits par la voie minoritaire de la réaction NO + RO_2 ainsi que par la réaction du radical NO_3 avec les composés organiques insaturés. Les radicaux peroxyles, RO_2, sont formés par l'oxydation des hydrocarbures par le radical OH. Les nitrates organiques étant particulièrement stables, ils vont pouvoir être transportés sur de grandes distances et être présents dans des lieux où aucune émission n'a eu lieu, comme au niveau des pôles. Les informations sur les rendements des nitrates, la quantité de NO_x recyclée lors de leur photo-oxydation et leur durée de vie sont nécessaires pour évaluer avec précision leur impact atmosphérique. Ce premier volet s'inscrit dans le cadre du projet ANR ONCEM (chimie des

nitrates organiques : sources, puits et impact sur le transport longue distance de l'azote réactif, 2013-2016) qui vise à mieux caractériser les processus de formation et de destruction des nitrates organiques afin d'évaluer le rôle de ces espèces réservoirs dans la redistribution des NO_x à longue distance.

Le deuxième volet de la thèse est réalisé dans le cadre du projet « Etude cinétique de l'oxydation d'oléfines simples » financé par le Labex CAPRYSSES. Cette partie comprend des études cinétiques et mécanistiques de réactions impliquées dans des processus de combustion avec pour objectif de fournir des données fiables pour la modélisation des systèmes de combustion. Nous nous intéresserons aux réactions des oléfines avec l'atome d'oxygène à l'état fondamental. Les oléfines, également appelées alcènes, sont des composés naturellement présents dans les carburants et sont des produits intermédiaires formés lors de la dégradation de chaînes hydrocarbonées. Les réactions oléfines + O jouent un rôle clé dans la chimie de combustion. Ces réactions vont avoir un impact sur différents paramètres comme les vitesses de flamme et les profils d'espèces intermédiaires. L'étude de ces réactions permettra de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures et les processus de combustion. La connaissance des produits primaires formés ainsi que leur rapport de branchement est primordiale pour permettre une modélisation des systèmes de combustion.

Le manuscrit de cette thèse est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre s'attache à présenter successivement des généralités sur l'atmosphère, sur les différentes familles de composés étudiées et sur la combustion.
- Dans le deuxième chapitre, les équipements expérimentaux utilisés sont décrits ainsi que les méthodes mises en œuvres : réacteur à écoulement et à décharge, spectromètre de masse, méthodes de calibration et modes de formation des atomes et radicaux.
- Les troisième et quatrième chapitres présentent, respectivement, les études cinétiques pour les réactions de trois alcanes avec OH et les études cinétiques et mécanistiques pour les réactions des nitrates avec OH.
- Le dernier chapitre montre les résultats expérimentaux obtenus pour les réactions oléfines + O.

Enfin, ce manuscrit se termine par une ouverture vers les perspectives futures issues de ce travail.

Chapitre 1 : Généralités sur l'atmosphère et la combustion

Les réactions étudiées lors de cette thèse font intervenir plusieurs familles de composés ; nitrates, alcanes et oléfines, ainsi que le radical OH et l'atome d'oxygène à l'état fondamental, également nommé $O(^3P)$. L'ensemble de ces études s'inscrit dans un contexte atmosphérique global car ces trois familles de composés sont présentes dans l'atmosphère et peuvent interagir avec les radicaux et les atomes. Les études des réactions des alcanes avec OH et des oléfines avec O, à des températures élevées, s'inscrivent également dans le domaine de la chimie de combustion. La première partie de ce chapitre est consacrée à des rappels généraux sur l'atmosphère, la deuxième partie décrit les différentes caractéristiques des composés étudiés tandis que la troisième traite de l'oxydation des hydrocarbures qui est responsable de la formation des oléfines.

I- Atmosphère : Généralités

A) Atmosphère : structure verticale

L'atmosphère est une « fine » enveloppe gazeuse qui entoure la planète Terre. Cette fine couche protège la vie sur Terre car elle absorbe le rayonnement ultraviolet du Soleil, réchauffe la surface en retenant la chaleur et réduit les différences de températures entre le jour et la nuit. Ce gaz est communément appelé air et est constitué de 78% de diazote (N_2), 21% de dioxygène (O_2) et 1% de composés divers dont 0,93% d'argon (Ar) et 0,04% de dioxyde de carbone (CO_2), le reste étant des gaz rares et des composés d'origines naturelle ou anthropogénique. Au niveau du sol, il y a aussi présence de vapeur d'eau entre 1 et 4%.

L'atmosphère est constituée de cinq couches différentes : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, la thermosphère et l'exosphère (Figure I- 1). Ces couches sont de tailles variables et se distinguent les unes des autres par leur profil de température en fonction de l'altitude. Les deux couches les plus importantes pour la vie sur Terre sont les deux premières : la troposphère et la stratosphère. Celle qui nous intéresse le plus est la troposphère car c'est dans cette couche que les réactions étudiées se déroulent.

La troposphère est la couche la plus basse de l'atmosphère. Elle commence au niveau du sol et s'étend entre 7 et 16 km d'altitude. Cette épaisseur dépend du lieu où l'on se trouve et des conditions climatiques. Elle est comprise entre 7 et 8 km au niveau des pôles et 13 à 16 km au niveau de l'équateur. Cette couche représente environ 90% de la masse totale de

l'atmosphère et contient la totalité de la vapeur d'eau. La troposphère est caractérisée par son gradient de température négatif passant de 15°C au niveau du sol à -56°C pour une altitude de 10 km avec une perte d'environ 7°C tous les kilomètres. C'est dans cette zone que va se produire l'ensemble des phénomènes météorologiques, comme la formation des nuages, et les mouvements des masses d'air atmosphériques.

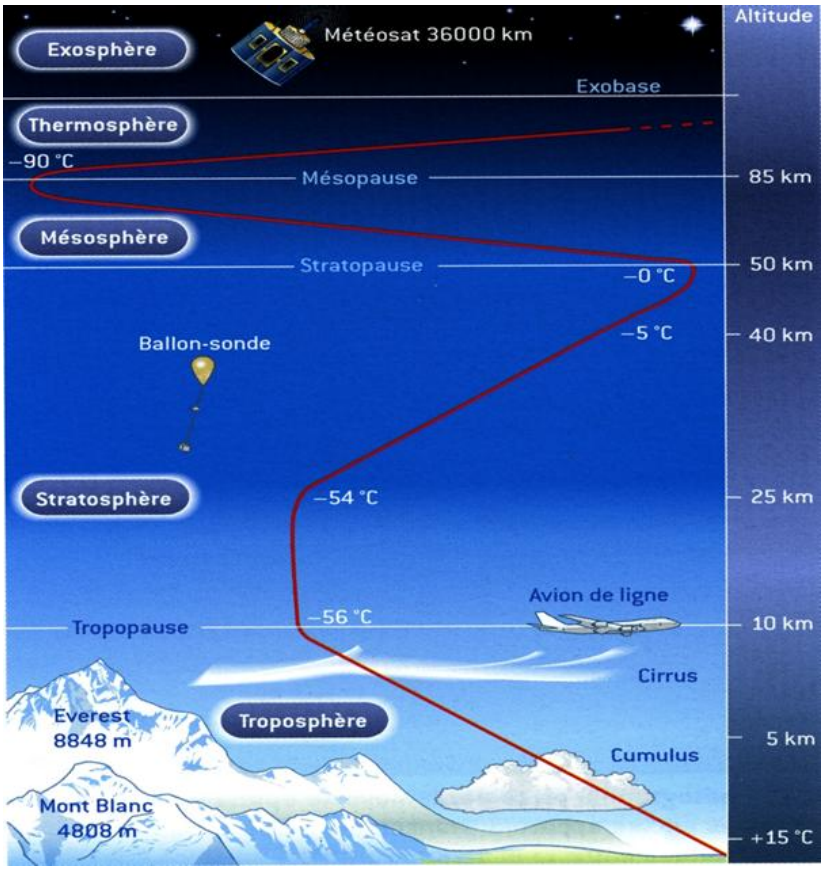


Figure I- 1: Les différentes couches atmosphériques avec la variation de la température en fonction de l'altitude (courbe rouge)[1].

Ces mouvements d'air sont liés en grande partie à l'existence d'un gradient de température. Les masses d'air se trouvant au niveau du sol vont être réchauffées par le rayonnement solaire ce qui rend l'air moins dense. Cette diminution de densité permet à l'air de s'élever et de gagner des altitudes plus élevées, entrainant ainsi la formation de cellules de circulation (Figure I- 2). Ce phénomène correspond au mélange vertical. L'élévation de l'air va créer des zones de basse pression au niveau du sol. De plus, en montant, l'air se refroidit et redescend ensuite vers le sol, y créant des zones de haute pression. Ce gradient de pression

entraîne la formation des vents horizontaux. Ces mouvements d'air se font toujours des hautes vers les basses pressions afin d'obtenir un équilibre. Le mélange vertical et horizontal longitudinal favorise l'homogénéité chimique, pour les espèces ayant une longue durée de vie, de la troposphère et participe à son équilibre thermique. Cette homogénéité chimique est la raison pour laquelle certains composés stables, comme les nitrates ou les CFC, se retrouvent dans des zones du globe où aucune émission de ces espèces n'a eu lieu.

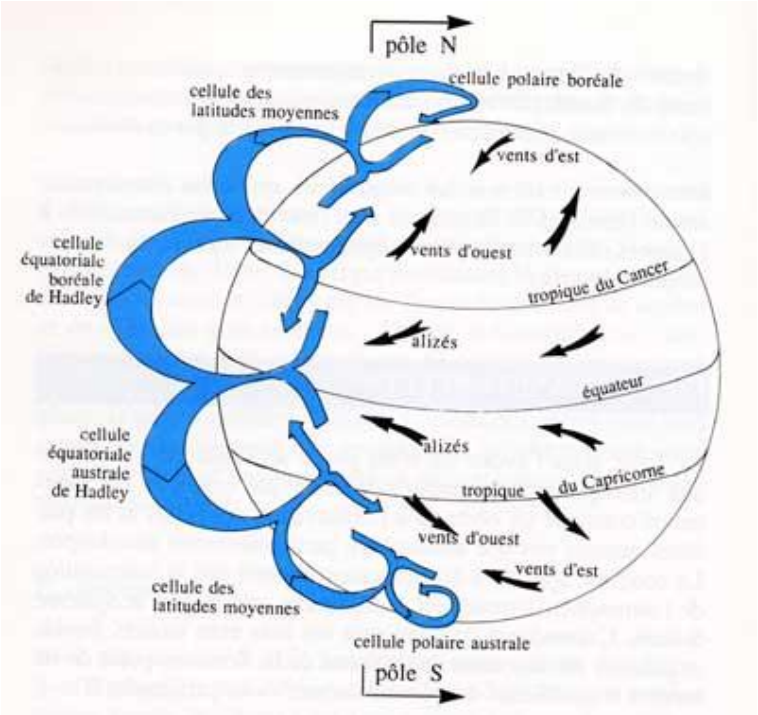


Figure I- 2: Modèle de circulation dans la couche troposphérique[2].

Au-dessus de la troposphère se trouve la stratosphère. Ces deux parties de l'atmosphère sont séparées par la tropopause. La stratosphère commence entre 7 et 17 km d'altitude, selon les lieux, et va jusqu'à environ 50 km de hauteur. La température augmente avec l'altitude passant de -56 à -3°C. Ce réchauffement est dû à l'absorption des rayons UV dommageables (UV-B) provenant du soleil par la couche d'ozone (O_3). L'absorption de ces rayonnements, très dangereux, permet de protéger les êtres vivants. C'est dans cette zone que se trouve la majorité de la couche d'ozone.

Encore au-dessus, entre 50 et 80 km d'altitude, se trouve la mésosphère qui possède un gradient négatif de température avec un passage de -3 à -100°C. Cette zone est considérée comme une zone de transition entre la Terre et l'Espace. C'est en pénétrant dans la

mésosphère que les météorites et les satellites s'échauffent au contact des molécules d'air pouvant aller jusqu'à leur destruction totale. Elle est séparée de la stratosphère par la stratopause.

La thermosphère se situe entre 80 et 640 km d'altitude. Elle est séparée de la mésosphère par la mésopause. Dans cette zone, il y a un gradient de température positif pouvant atteindre une température de 1500°C. Ici, les molécules de dioxygène se divisent en oxygène atomique qui devient le composé majoritaire.

Enfin, l'exosphère se trouve entre 640 et 10000 km. Dans cette couche, la collision entre les particules est rare car la densité de particules est extrêmement faible. La température peut aller jusqu'à 730°C. C'est dans cette zone que se situe la majorité des satellites.

La troposphère, couche inférieure de l'atmosphère, concentre l'attention de la majorité des travaux de recherche car elle constitue notre espace de vie et est très sensible aux processus physico-chimiques qui ont lieu en surface : émissions biogéniques et anthropiques, évaporation des océans, éruptions volcaniques, etc.

B) Composition chimique : de l'importance des espèces minoritaires

Depuis la formation de la Terre, il y a plus de 4,5 milliards d'années, la composition chimique de l'atmosphère n'a jamais cessé d'évoluer. A l'heure actuelle, 90% de la masse totale de l'atmosphère se trouve dans la troposphère qui contient également de nombreuses espèces chimiques. Ces espèces sont issues de processus naturels ou des activités humaines. Le 1% de composés divers présents dans l'air est principalement constitué de gaz rares, peu actifs chimiquement, et d'autres espèces traces, qui elles, sont très actives. Parmi ces composés, le dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau sont les principaux gaz responsables de l'effet de serre. L'existence de l'effet de serre est nécessaire à la vie sur Terre car il permet de maintenir une température d'environ 15°C à la surface. Sans lui, la température serait de -18°C. D'autres gaz comme l'ozone (O_3), le méthane (CH_4), et l'oxyde nitreux (N_2O), contribuent directement à l'effet de serre. Ces espèces ont des durées de vie relativement longues allant de quelques années à plusieurs siècles. Les temps de vie des espèces ainsi que la composition chimique de l'atmosphère se trouvent dans la Figure I- 3.

Gaz à courte durée de vie	Abondance
Eau (H_2O) : 6-15 jours	1-4 %
Monoxyde de carbone (CO) : 2 mois	50-200 ppbv
Ozone troposphérique (O_3) : 1-2 mois	10-500 ppbv
Ozone stratosphérique (O_3) : 1-2 mois	0,5-10 ppmv
COV ($C_x H_y O_z$) : heure-jours	5-20 ppmv
Dioxyde d'azote (NO_2) : jours	0,1-100 ppbv
Dioxyde de soufre (SO_2) : 2 jours	0,01-10 ppbv
Radical hydroxyle (OH) : secondes	0,1-10 pptv

a : Gaz à courte durée de vie et leur abondance atmosphérique.

Gaz à longue durée de vie	Abondance
Azote (N_2) : 15.10^6 ans	78,084 %
Oxygène (O_2) : 8.10^3 ans	20,948 %
Argon (Ar) : infini	0,934 %
Dioxyde de carbone (CO_2) : 15-120 ans	400 ppmv
Méthane (CH_4) : 9 ans	1,75 ppmv
Oxyde nitreux (N_2O) : 150 ans	310 ppbv
Chlorofluorocarbures (CFC) : années	3,8 ppbv

b : Gaz à longue durée de vie et leur abondance atmosphérique.

Figure I- 3 : Principaux composés chimiques présents dans l'atmosphère avec leur abondance et leur durée de vie. Les cases bleues représentent les gaz majoritaires et les cases vertes représentent les gaz minoritaires[3].

L'atmosphère contient d'autres polluants, composés en très faibles concentrations, qui sont plus réactifs que les composés précédents. Leur durée de vie est donc plus faible allant de quelques minutes à quelques jours. Parmi ces espèces se trouvent le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de souffre (SO_2), les dérivés azotés (NO_2 et NH_3), ainsi que les composés organiques volatils (COV). Les COV sont des composés qui se trouvent facilement sous forme gazeuse dans l'atmosphère. En Europe, ils sont définis depuis 1999[4] de la façon suivante : « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». Ils sont émis dans l'atmosphère soit de façon naturelle soit de façon anthropique. Ces composés interviennent indirectement dans le bilan radiatif de la planète (Figure I- 4).

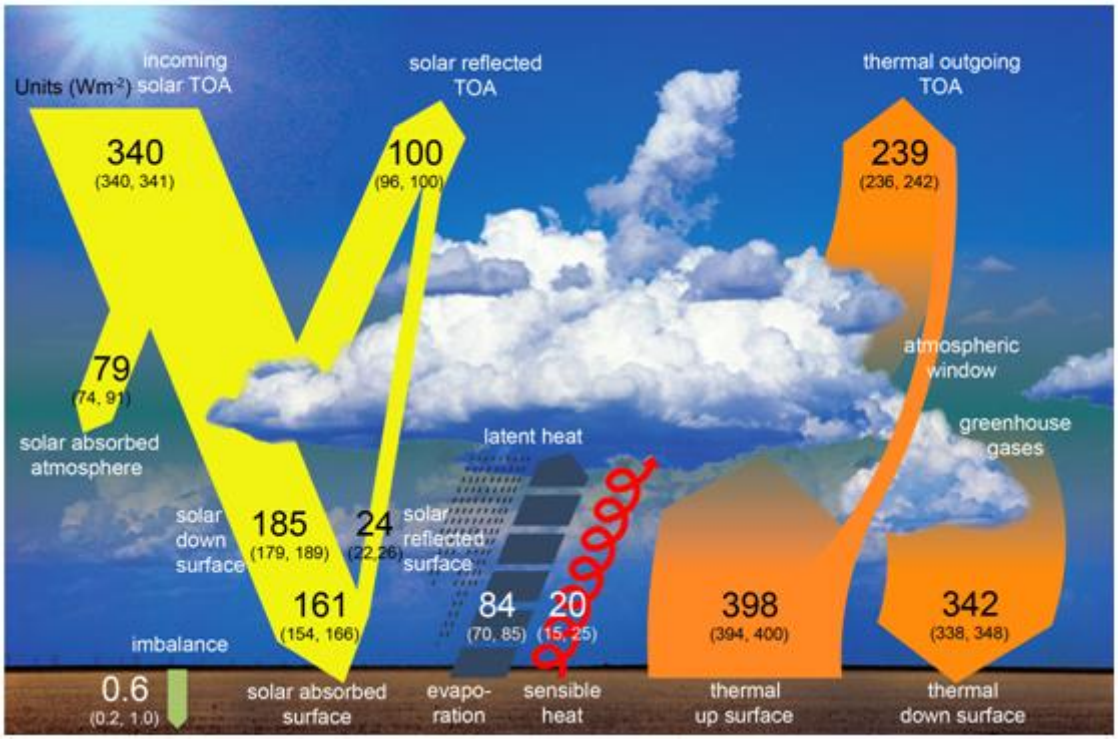


Figure I- 4: Bilan radiatif terrestre GIEC 2014[5].

Lorsque le rayonnement solaire incident traverse l'atmosphère, environ 50% atteint la surface terrestre, le reste étant notamment réfléchi par les nuages et les gaz atmosphériques. En atteignant la surface terrestre, le rayonnement est, soit réfléchi, soit absorbé, selon les propriétés du sol. L'énergie absorbée est ensuite réémise vers l'atmosphère sous forme de rayonnement infrarouge. Ce dernier est principalement absorbé par les molécules dites « à effet de serre » comme le CO_2 et le méthane. Cette énergie est donc piégée dans les basses couches de l'atmosphère et entraîne une augmentation de la température moyenne du milieu. L'atmosphère renvoie aussi une partie de l'énergie vers l'espace. Si le bilan radiatif est nul alors la température moyenne de la planète reste stable. Malheureusement depuis le milieu du XIXème siècle, la concentration des gaz à effet de serre, surtout le CO_2, ne cesse d'augmenter entraînant une hausse de l'absorption et de ce fait de l'effet de serre. Ce phénomène explique l'augmentation de la température terrestre moyenne.

C) Pouvoir oxydant de la troposphère

La troposphère est caractérisée par son pouvoir oxydant qui correspond à la capacité d'éliminer par réactions chimiques la majorité des espèces émises à la surface : COV, SO_2, NO_2, etc. Ces composés sont attaqués par les différents agents oxydants comme les radicaux

hydroxyles (OH) et nitrates (NO_3), l'ozone ainsi que les radicaux halogénés Cl et Br. Le radical hydroxyle est le principal agent oxydant et joue un rôle primordial dans la chimie troposphérique. Son pouvoir oxydant permet de contrôler la durée de vie des différentes espèces et donc leurs concentrations. La concentration de ce radical dans la troposphère est d'environ 2×10^6 molécules.cm^{-3}.

La source principale de ce radical est la photolyse de l'ozone en présence de vapeur d'eau :

$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$ pour λ comprise entre 300 et 320 nm

$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH$

Seule une très faible quantité de $O(^1D)$, environ 2,6%, réagit avec la vapeur d'eau pour former le radical OH, le reste est relaxé par collision avec un agent M (O_2 ou N_2) pouvant ensuite reformer de l'ozone.

$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$

$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$

Une des sources majeures de OH est la photolyse du formaldéhyde :

$HCHO + h\nu \rightarrow HCO + H$ avec λ inférieure à 330 nm

$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$

$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$

$2\ HO_2 + 2\ NO \rightarrow 2\ OH + 2\ NO_2$

Une molécule de HCHO va produire deux molécules de HO_2 et donc deux radicaux OH.

Le radical hydroxyle peut aussi se former via différentes réactions photochimiques à partir de H_2O_2, HNO_2 et du peroxyde de méthane (CH_3OOH) :

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH$ pour λ comprise entre 205 et 280 nm

$HNO_2 + h\nu \rightarrow NO + OH$ pour λ comprise entre 330 et 380 nm

$CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_3O + OH$ pour λ comprise entre 193 et 248 nm

HNO_2 provient de diverses sources. Les deux sources principales sont :

$2\ NO_2 + H_2O_{(l)} \rightarrow HNO_2 + HNO_3$

$NO_2 + NO + H_2O_{(l)} \rightarrow 2\ HNO_2$

Ces deux réactions sont responsables de la formation hétérogène de HONO. Elles produisent plus de 95% du HONO présent dans la troposphère[6,7,8].

La réaction du radical hydroxyle avec NO peut aussi engendrer la formation de HNO_2 :

$OH + NO + M \rightarrow HNO_2 + M$

Le radical OH provient également du recyclage de HO_2 par réaction avec l'ozone et NO :

$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$

$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2\ O_2$

HO_2 peut provenir de la photolyse du formaldéhyde ainsi que de la réaction de H_2O_2 avec OH :

$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$

et NO provient de la dissociation de HNO_2 ou NO_2 par photolyse.

La production de radical OH se fait donc principalement par photolyse. Cet aspect fait que ces radicaux sont principalement présents le jour, et la nuit leur concentration est négligeable.

OH va ensuite réagir avec les COV, principalement CH_4, ainsi qu'avec le monoxyde de carbone (CO) présents dans la troposphère, entraînant la formation du radical peroxyle (RO_2) :

$RH + OH \rightarrow R + H_2O$

$R + O_2 \rightarrow RO_2$

Ce dernier, en présence de NO_x (NO_2 et NO), peut former de l'ozone secondaire et régénérer des radicaux OH :

$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ avec λ inférieure à 400 nm

$O + O_2\ (+M) \rightarrow O_3\ (+M)$

Le radical peroxyle, en présence de NO_x, peut également entrainer la formation de nombreux nitrates comme on le verra par la suite.

Les radicaux OH sont majoritairement produits à partir de la photolyse ce qui explique qu'il soit le radical oxydant de la journée, l'oxydant de la nuit étant NO_3. Sa concentration est d'environ 10^6 molécules.cm^{-3} en milieu rural et 10^7 molécules.cm^{-3} en milieu pollué.

En plus de ces deux radicaux, les radicaux halogénés X (X = Cl, Br, I) possèdent également un pouvoir oxydant, certes moins important que celui des deux premiers mais non négligeable pour autant. Ces radicaux sont produits à partir de composés bromés ou chlorés présents dans l'atmosphère. Ils vont réagir principalement avec l'ozone :

$$X + O_3 \rightarrow O_2 + XO$$

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

$$RH + X \rightarrow HX + R$$

$$R_1(R_2)C{=}CR_3(R_4) + X \rightarrow \text{produits}$$

D) Nitrates

Les nitrates organiques sont le principal réservoir des oxydes d'azote (NO_x) ($NO + NO_2$). Leur durée de vie dans l'atmosphère peut aller de quelques jours à plusieurs semaines en fonction de leur réactivité avec les radicaux OH et leur vitesse de photolyse. Au vu de leur durée de vie, de quelques jours à quelques semaines, les nitrates peuvent être considérés comme des composés stables[9]. Cette stabilité permet aux composés de se déplacer sur de longues distances avant de se décomposer et de relâcher des NO_x dans des régions où ils ne sont pas émis. La structure des nitrates est visible sur la Figure I- 5.

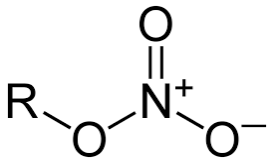


Figure I- 5 : Structure des nitrates.

Dans l'atmosphère, les nitrates organiques se forment dans un air riche en oxydes d'azote par dégradation d'hydrocarbures initiée par les radicaux OH (le jour) et NO_3 (la nuit). Ils se forment dans l'atmosphère selon deux processus qui impliquent l'oxydation des COV en présence de NO_x.

La première étape de formation des nitrates correspond à la formation du radical peroxyle produit par l'oxydation des COV, comme les alcanes.

$RH + OH \rightarrow R + H_2O$

$R + O_2 \rightarrow RO_2$ (addition de O_2)

$R \rightarrow R' + Q$ (décomposition)

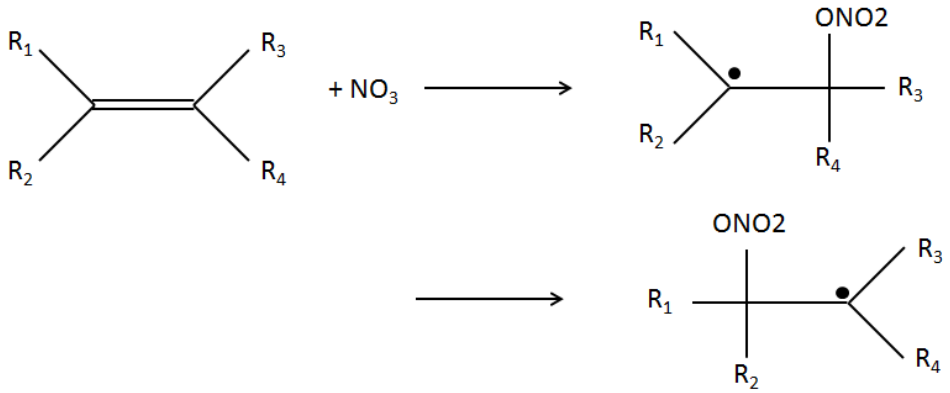
En milieu atmosphérique, les fortes concentrations de dioxygène et la température relativement faible font que la formation de RO_2 est la principale voie de consommation des radicaux alkyles. RO_2 réagit ensuite rapidement avec NO :

$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$ (a)

$\rightarrow RONO_2$ (b)

La voie réactionnelle (a) est la voie majoritaire. L'importance de la voie (b) augmente avec la longueur de la chaîne carbonée (R) jusqu'à atteindre 35% pour les composés ayant huit carbones (Atkinson *et al.*[10]).

La seconde voie de formation des nitrates consiste en l'oxydation de la double liaison carbone-carbone des COV insaturés par le radical NO_3. Le radical nitrate s'additionne sur la double liaison pour former un nitro-alkyle radical qui peut ensuite devenir un nitrate organique. La réaction se fait de la façon suivante :



Le rapport de branchement pour les alcènes symétriques est d'environ 50/50. Pour les autres, l'attaque se fait préférentiellement sur le carbone de la double liaison le moins substitué avec un rapport 65/35. Ensuite, les radicaux formés subissent un mécanisme très complexe[11,12] entraînant la formation d'époxydes, de dinitrates, de kéto-nitrates, etc.

Avec ces deux mécanismes, ajout de NO_3 sur la double liaison et réaction de RO_2 avec NO, des nitrates d'alkyles ainsi que des nitrates polyfonctionnels peuvent se former, comme les hydroxynitrates.

Des études antérieures ont montré que, dans la troposphère, le temps de vie des nitrates peut varier de quelques jours à quelques semaines pour les composés les moins réactifs. Par exemple, le temps de vie du nitrate de méthyle est d'environ un mois dans le milieu troposphérique (Clemisthaw *et al.*[13] ; Talukdar *et al.*[14]). Ces composés étant très stables, ils peuvent être transportés sur de longues distances. Une étude de Madronich & Calvert[15] montre que 30 à 70% des NOy (NO_x + HNO_3) observés peuvent être attribués aux nitrates organiques. Le fort impact de ces composés sur notre environnement rend nécessaire l'obtention de nouvelles données cinétiques et mécanistiques sur leur réactivité dans l'atmosphère, dans l'optique de mieux comprendre leur devenir atmosphérique et leur rôle dans le transport des NO_x sur de longues distances.

Dans ce travail, nous avons étudié les réactions du radical OH avec une série de dix nitrates d'alkyles différents. La majorité des études précédentes ayant été réalisée à température ambiante, les constantes de vitesse en fonction de la température ont été très peu étudiées. Dans notre cas, seuls le nitrate d'isopropyle et le nitrate d'éthyle ont fait l'objet d'études en fonction de la température. Pour les données déjà existantes, il y a un désaccord important concernant la valeur de la constante de vitesse à température ambiante et sa dépendance en température, surtout pour le nitrate d'éthyle. En ce qui concerne les rapports de branchement pour les voies réactionnelles menant au relargage de NO_2, ils n'ont jamais été étudiés de façon expérimentale. Les rapports de branchement ont uniquement été prédits à l'aide de la relation entre structure et réactivité (SAR)[16] qui est une méthode semi empirique permettant de calculer des constantes de vitesse et des rapports de branchement. Lors de cette thèse, notre travail s'est concentré sur plusieurs aspects. Le premier est la mesure de la dépendance en température des constantes de vitesse des réactions des radicaux hydroxyles avec les nitrates d'alkyles. Le second aspect est la mesure des rapports de branchement pour la voie d'arrachement de l'atome H, sur le carbone en position α par rapport au groupement ONO_2, conduisant au relargage direct de NO_2. Un autre objectif de ce travail est d'utiliser les données cinétiques et mécanistiques obtenues pour améliorer la méthode Structure-Activity-Relationship (SAR). Dans notre cas, on essayera d'améliorer les facteurs substituants utilisés pour les calculs des réactions nitrates d'alkyles + OH. Enfin, nos données vont permettre de

calculer le temps de vie de ces nitrates dans l'atmosphère. Ces temps de vie seront comparés aux temps de vie obtenus par photodissociation.

II- Oxydation des hydrocarbures à des températures élevées

L'oxydation des composés hydrocarbonés change en fonction de la température dans le milieu réactionnel. Ici, on s'intéresse plus particulièrement à l'oxydation des alcanes. Pour les basses températures, le mécanisme d'oxydation se déroule via un processus de peroxydation-isomérisation. Par contre pour les hautes températures (> 800 K), les réactions de rupture de liaison prédominent[17]. Entre ces deux domaines de température se trouve une zone intermédiaire appelée « coefficient négatif de température » (CNT). Ces trois zones sont visibles sur la Figure I- 6 et elles mettent en jeu des mécanismes différents.

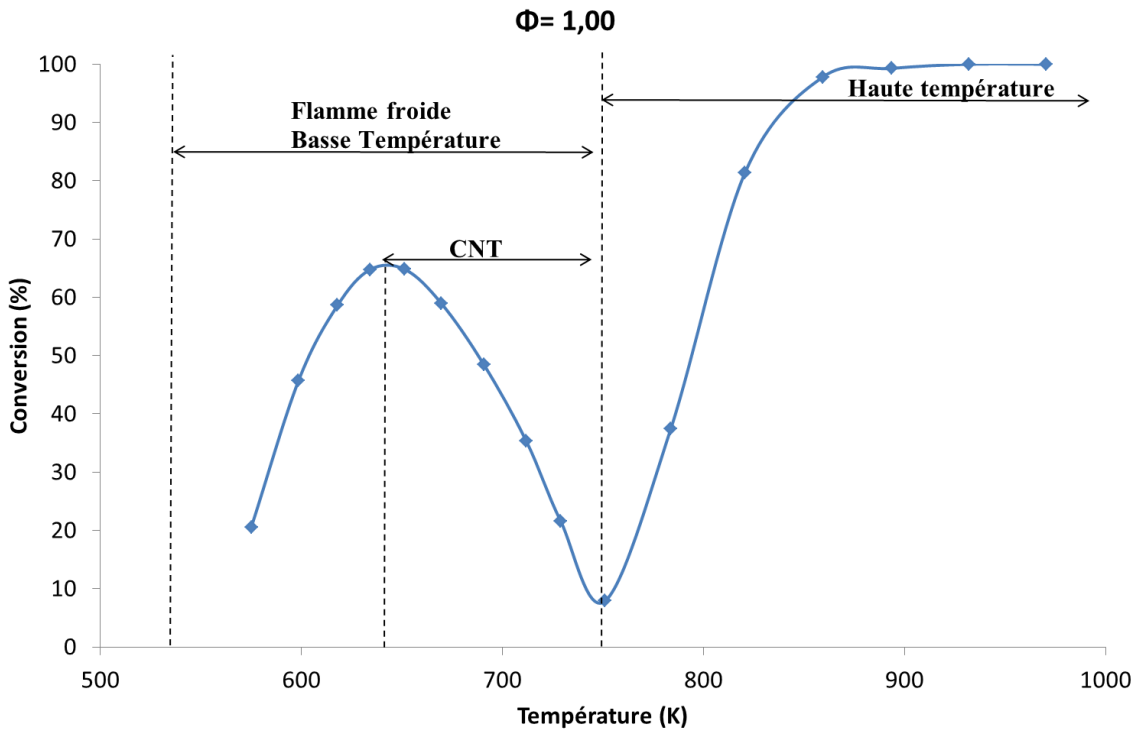


Figure I- 6: Conversion du n-heptane en Jet- Stirred Flow (JSR à 10 atm: effet de la température) (Ranzi et al.[18]).

A) Domaine de basse température

Le domaine de basse température (550 à 750 K) est caractérisé par une réactivité lente. Le mécanisme d'oxydation commence par la réaction entre les molécules de dioxygène O_2,

présentes dans le milieu, et le réactif hydrocarboné RH. Ce processus entraîne l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur RH pour former des radicaux alkyles R. Cette réaction devient rapidement négligeable devant l'attaque de RH par les petits radicaux X (X = OH, H, HO_2, O). Les radicaux alkyles ainsi formés vont ensuite se greffer sur les molécules de O_2 pour former les radicaux peroxyalkyles RO_2.

$RH + O_2 \leftrightarrows R + HO_2$

$RH + X \leftrightarrows R + HX$

$R + O_2 \leftrightarrows RO_2$

Les radicaux RO_2 vont ensuite réagir selon plusieurs voies pouvant former des radicaux alkoxyles RO, des molécules hydroperoxyalkyles RO_2H et des radicaux hydroperoxyalkyles QO_2H.

Les radicaux alkoxyles se forment selon une réaction de dismutation entre deux radicaux peroxyalkyles formant des radicaux RO et de l'oxygène :

$RO_2 + R'O_2 \rightarrow RO + R'O + O_2$

Les molécules RO_2H se forment via une réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène sur une molécule hydrocarbonée R'H formant les molécules hydroperoxyalkyles qui se décomposeront par la suite en radicaux alkoxyles et hydroxyles :

$RO_2 + R'H \leftrightarrows R' + RO_2H$

$RO_2H \rightarrow RO + OH$

Les radicaux hydroperoxyalkyles, QO_2H, se forment selon une réaction d'isomérisation de RO_2 via un état de transition cyclique :

$RO_2 \leftrightarrows QO_2H$

La vitesse de la réaction d'isomérisation varie en fonction de la taille de l'état de transition et de la nature du H transféré. Il existe, dans cet état de transition, une tension de cycle qui se manifeste par la diminution de l'énergie d'activation quand la taille du cycle augmente. Cet effet est contrebalancé par l'effet engendré sur le facteur de fréquence dû au blocage des liaisons dans le cycle. Au final, les états de transition cycliques à 6 ou 7 centres sont favorisés.

Le nouveau radical hydroperoxyalkyle formé réagit à son tour selon plusieurs voies réactionnelles. Il peut se décomposer et former de nouvelles espèces moléculaires et de nouveaux radicaux. Il y aura formation soit d'un radical hydroperoxyle HO_2 et d'une oléfine, soit d'un radical hydroxyle et de différents produits oxygénés comme des éthers cycliques.

Cependant, QO_2H peut aussi s'additionner sur une molécule de dioxygène pour former les radicaux peroxy-hydroperoxyalkyles O_2QO_2H qui vont s'isomériser et se dégrader en libérant deux radicaux OH. La production de ce radical entraîne une rapide augmentation de la réactivité, de la pression et de la température correspondant à la zone de flamme froide. Ce processus de ramification est également responsable de l'apparition de la flamme froide.

$QO_2H \leftrightarrows$ produits + OH

$QO_2H + O_2 \leftrightarrows O_2QO_2H$

$O_2QO_2H \leftrightarrows HO_2Q'O_2H$

$HO_2Q'O_2H \leftrightarrows 2\ OH + OQ'O$

L'ensemble du mécanisme d'oxydation pour les basses températures est résumé sur la Figure I- 7.

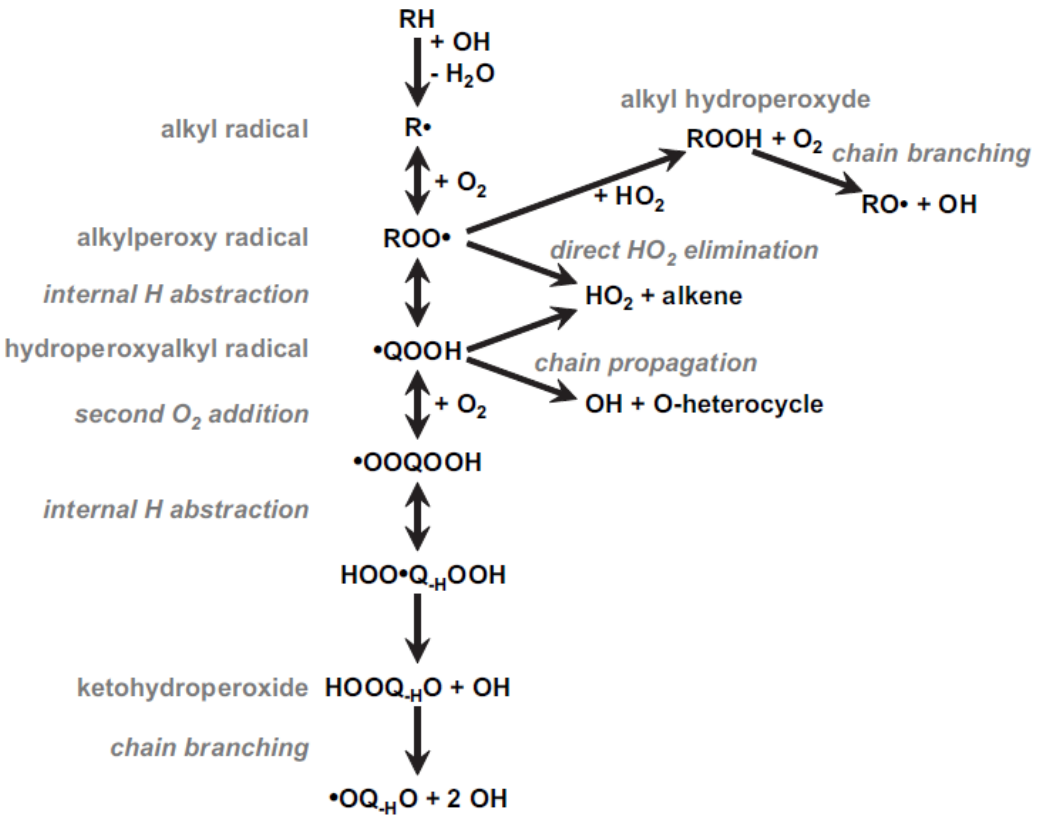


Figure I- 7: Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation à basse température par Zador et al.[19]

Le domaine de basse température est caractérisé par l'apparition d'une « flamme froide » qui correspond à une augmentation de la réactivité de RH entre 550 et 650 K. Cette augmentation est initiée par les radicaux OH qui se forment dans le milieu et qui accélèrent la réactivité. Cependant entre 650 et 750 K, une diminution de la réactivité est observée. Cette zone de transition entre les hautes et les basses températures est nommée « coefficient négatif de température » (CNT).

B) Coefficient négatif de température

Cette seconde zone est caractérisée par une baisse de la réactivité globale du système quand la température augmente. Cette chute de la réactivité a plusieurs raisons. Premièrement, l'augmentation de la température provoque un déplacement de l'équilibre des réactions dans le sens des réactifs. Ceci est surtout visible pour les réactions : $HO_2Q'O_2H \rightarrow O_2QO_2H$; ensuite $O_2QO_2H \rightarrow QO_2H + O_2$; puis $QO_2H \rightarrow RO_2$ et enfin $RO_2 \rightarrow R + O_2$. Ce déplacement dans le sens des réactifs entraîne une diminution de la formation des radicaux OH, responsables de l'accélération de l'oxydation, et une augmentation de celle des radicaux alkyles. Ces derniers ne pouvant plus se fixer sur le dioxygène, ils vont alors s'oxyder pour former des oléfines, de même taille que le radical alkyle, et des radicaux HO_2.

$R + O_2 \leftrightarrows$ alcènes $+ HO_2$

Ces radicaux hydroperoxydes formés sont beaucoup moins réactifs que les radicaux hydroxyles ce qui entraîne une baisse de la réactivité. De plus, les radicaux HO_2 vont réagir par réaction de dismutation pour former du peroxyde d'hydrogène très peu réactif dans ce domaine de température.

$HO_2 + HO_2 \leftrightarrows H_2O_2 + O_2$

Au final, dans cette zone, une partie de la production des radicaux OH est remplacée par la formation de radicaux HO_2 beaucoup moins réactifs, expliquant ainsi la forte diminution de la réactivité dans le domaine CNT.

C) Domaine de haute température

Pour les températures supérieures à 750 K, on observe une nouvelle augmentation de la réactivité. Le mécanisme de haute température est initié par la décomposition de H_2O_2 en radical hydroxyle :

H_2O_2 (+M) $\rightarrow$ 2 OH (+M)

Dans ce domaine de température, les réactions associées au système H_2/O_2 sont prépondérantes et vont engendrer un emballement du système selon la réaction $H + O_2 \leftrightarrows OH + O$. Cette réaction de ramification est la plus importante dans la zone de haute température. Dans cette zone, les radicaux alkyles peuvent réagir selon trois voies différentes dont l'importance relative dépend des conditions thermodynamiques. Il peut y avoir une réaction d'oxydation qui forme l'oléfine conjuguée et le radical hydroperoxyde, une réaction de décomposition par rupture de la liaison C-C formant une oléfine et un radical alkyle de taille inférieure ou une réaction de décomposition par rupture de la liaison C-H entraînant la formation de l'oléfine conjuguée et d'un atome H. Les radicaux méthyles formés vont être consommés par des réactions de terminaison : $CH_3 + R \rightarrow$ produits de terminaison. Pour les faibles pressions, les radicaux alkyles réagissent préférentiellement selon les voies de rupture de liaison tandis que pour les pressions supérieures à 10 atm, l'ensemble des voies est en compétition. Les alcènes et les radicaux carbonés formés vont subir des mécanismes de dégradation et/ou d'oxydation qui conduiront à la formation du monoxyde de carbone CO. Ce dernier va être oxydé en CO_2 en réagissant avec le radical OH selon la réaction :

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H.$$

Au final, le système subit une nouvelle augmentation de la réactivité, liée à la présence des radicaux OH, avec une vitesse d'oxydation plus élevée qu'à basse température. Ce domaine possède donc une très forte réactivité.

Le mécanisme d'oxydation à haute température peut être simplifié de la façon suivante :

$$RH\ (+M) \rightarrow R + H\ (+M)$$

$$RH\ (+M) \rightarrow R' + R''\ (+M)$$

$$R\ (+M) \rightarrow \text{alcènes} + R'\ (+M)$$

$$R'\ (+M) \rightarrow \text{alcènes} + H\ (+M)$$

$$H + O_2 \rightarrow O + OH$$

$$H + O_2\ (+M) \rightarrow HO_2\ (+M)$$

$$R + O_2 \rightarrow \text{alcènes} + HO_2$$

$$HO_2 + RH \rightarrow H_2O_2 + R$$

$$H_2O_2\ (+M) \rightarrow 2\ OH\ (+M)$$

$RH + X \rightarrow R + HX$ avec X = H, OH, O, HO_2, CH_3, HCO, radicaux hydrocarbonés

$CH_3 + R \rightarrow$ produits de terminaison

En regardant l'ensemble des domaines de température, on remarque que la réaction des alcanes avec OH intervient dans les zones de basse et haute températures et joue un rôle important sur les mécanismes d'oxydation. Pour les basses températures, c'est même la réaction initiale. Il est donc très important de connaître sa vitesse de réaction sur l'ensemble de la plage de température. Les études des alcanes + OH réalisées lors de cette thèse seront donc utiles pour améliorer les modèles de combustion.

En plus des alcanes, les alcènes se forment quelle que soit la température dans le milieu et vont donc ensuite pouvoir réagir avec les atomes d'oxygène présents dans le système, surtout à haute température. En outre, une étude récente de Lefkowitz *et al.*[20] montre qu'à 500 K la réaction de O avec C_2H_4 compte pour 18% dans l'oxydation du combustible. Il est donc nécessaire d'avoir des informations fiables sur les constantes de vitesse et sur les rendements de formation des produits issus des différentes réactions sur l'ensemble du domaine de température. Cela permettra d'obtenir des modélisations les plus proches possibles de la réalité. C'est pour ces différentes raisons que nous avons décidé d'étudier ces réactions jusqu'à 1000 K.

III- Les oléfines

Les oléfines, également appelés alcènes, sont des hydrocarbures acycliques contenant une double liaison carbone-carbone. Leur formule générale est C_nH_{2n}. Ces composés sont présents dans la nature mais proviennent majoritairement du craquage des chaînes hydrocarbonées. Le craquage est un procédé industriel qui consiste à casser de grosses molécules d'alcanes en molécules plus petites. Il entraîne la formation d'alcanes et d'oléfines de plus petites tailles. Les principaux alcènes formés lors de ces processus sont l'éthylène et le propène pour les chaînes linéaires et l'iso-butène dans le cas de chaînes ramifiées. La double liaison carbone-carbone a une énergie de liaison très forte (~600 $kJ.mol^{-1}$) mais la présence de l'orbitale π sur la double liaison carbone-carbone rend ces composés très réactifs car son énergie de liaison est faible (~250 $kJ.mol^{-1}$). La faible énergie de liaison π ainsi que la forte mobilité et forte polarisabilité de cette orbitale favorisent la rupture de la double liaison. Les alcènes vont donc très facilement réagir avec diverses espèces comme les radicaux OH et les atomes O et Cl. Les études des réactions des oléfines avec $O(^3P)$ sont très importantes car

elles jouent un rôle clé au niveau de la compréhension des processus de combustion et des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. En effet, elles vont avoir un impact sur les vitesses de flamme ainsi que sur les profils d'espèces intermédiaires. De plus, ces réactions sont mal caractérisées car elles procèdent selon plusieurs chemins réactionnels dont la constante de vitesse peut varier en fonction de la température et de la pression.

Depuis plusieurs années, les réactions des oléfines avec l'atome d'oxygène ont été très fréquemment étudiées, que ce soit du point de vue expérimental ou du point de vue théorique. Les connaissances sur la constante de vitesse globale et sur les rapports de branchement sont très variables d'un composé à l'autre. Ici, nous nous intéressons aux réactions de l'éthylène et du propène avec les atomes O qui ont été étudiées en détail dans ce travail.

La réaction $O(^3P) + C_2H_4$ joue un rôle important dans la mesure des vitesses de flamme C_2H_4/O_2, dans le délai d'allumage ainsi que dans la chimie de la combustion en général. C'est pour ces diverses raisons que depuis 1950, cette réaction fait l'objet d'un grand nombre d'études aussi bien expérimentales que théoriques. Les nombreuses études ont permis de définir de façon précise la dépendance en température de cette réaction entre 220 et 2000 K. L'expression actuellement recommandée par Baulch *et al.*[21] est la suivante : $2{,}25 \times 10^{-17} \times T^{1{,}88} \times \exp(-92/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$. En ce qui concerne les rapports de branchement pour les différentes voies réactionnelles, de nombreux travaux se sont intéressés à cet aspect afin de donner des valeurs pour chacune de ces voies. Au cours du temps ces valeurs ont changé et même actuellement les rapports de branchement pour certaines voies sont mal définis. De plus, uniquement deux études expérimentales et deux études théoriques s'intéressent à l'évolution de ces rapports en fonction de la température. Ces études sont pour certaines en parfait désaccord. Une étude bibliographique détaillée sur cet aspect est présentée dans le chapitre 5.

La connaissance précise de ces différents paramètres est nécessaire afin de créer des modèles cinétiques fiables et robustes car ces réactions sont incluses dans les modèles actuellement utilisés pour déterminer des délais d'allumage[22] ou modéliser des profils d'espèces intermédiaires.

Concernant la réaction $O(^3P) + C_3H_6$, de nombreuses équipes à travers le monde se sont intéressées à cette réaction, ce qui a permis de déterminer de façon assez précise la constante de vitesse à température ambiante. Cette valeur est d'environ : $(3{,}98 \pm 0{,}50) \times 10^{-12}$

$cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$. En revanche, la dépendance en température de la constante de vitesse reste bien incertaine. En outre, on constate un écart considérable entre les différentes études des rapports de branchement pour les différentes voies de la réaction, même à température ambiante. De plus, il n'y a aucune étude expérimentale existante sur la dépendance en température de ces rapports. Une étude bibliographique détaillée sur cet aspect est également présentée dans le chapitre 5.

Les données cinétiques et surtout mécanistiques limitées rendent obligatoire la réalisation de nouvelles expériences afin de combler le manque de données pour les réactions $O + C_2H_4$ et $O + C_3H_6$ et d'améliorer les modèles de combustion. Dans ce contexte, l'un des objectifs de ce travail a été de réaliser des études expérimentales détaillées, aussi bien au niveau cinétique que mécanistique, des réactions des atomes d'oxygène avec l'éthylène et le propène sur une plage de température étendue.

Chapitre 2 : Équipements expérimentaux et méthodes d'analyse

Les expériences ont été réalisées à l'aide de deux réacteurs à écoulement à décharge couplés à un spectromètre de masse à faisceau moléculaire modulé. Les espèces sont ionisées par impact électronique. Le premier réacteur est utilisé pour des températures allant de 220 à 363 K et le second pour des températures comprises entre 298 et 1000 K. Dans la première partie, nous exposerons brièvement les caractéristiques des deux réacteurs et les conditions d'écoulement. Ensuite, nous décrirons le spectromètre de masse et l'analyse des signaux détectés permettant la mesure des concentrations des espèces. Enfin, la troisième partie explicitera la détermination des principaux paramètres cinétiques.

I- Réacteur à écoulement et à décharge

A) Appareillage

Lors de cette thèse, deux réacteurs à écoulement différents ont été utilisés. Le premier est un réacteur utilisé pour les faibles températures (220-363 K) qui est en place depuis de nombreuses années au sein du laboratoire[23,24]. Le second, utilisé pour des études à plus haute température (298-1000 K), a été mis en place dans le cadre de cette thèse et a fait l'objet d'une validation avant utilisation.

1- Description

a) Réacteur basse température

Pour les études comprises entre 220 et 363 K, on dispose d'un réacteur en Pyrex d'une longueur de 45 cm et de diamètre interne 2,4 cm (

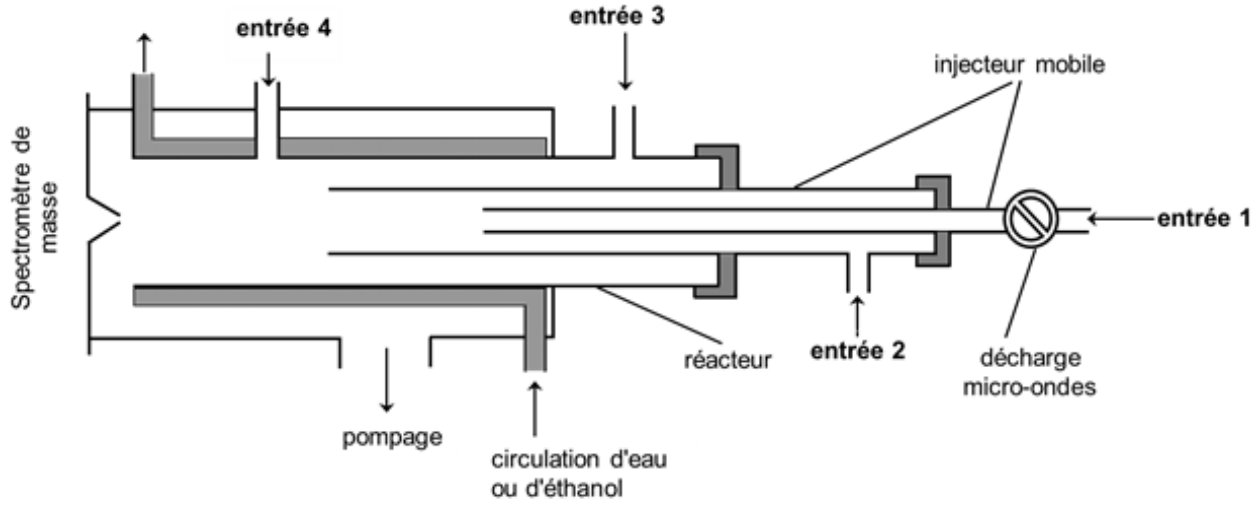


Figure II- *1*). Ce réacteur est maintenu à la température choisie par une circulation d'eau (278-363 K) ou d'éthanol (220-310 K) dans la double paroi et contient plusieurs tubes mobiles en Pyrex de longueurs variables. Ceux-ci permettent de faire varier le temps de contact entre les différents réactifs qui sont introduits par des entrées latérales dans chacun des tubes. Une de ces entrées est équipée d'une décharge micro-ondes à 2450 MHz permettant la formation de radicaux ou d'atomes. Une dernière entrée, située à 5 cm en amont du cône de prélèvement, entrée 4, permet de mesurer la pression à l'intérieur de la zone réactionnelle et d'ajouter des composés en excès afin de titrer des espèces présentes dans le réacteur.

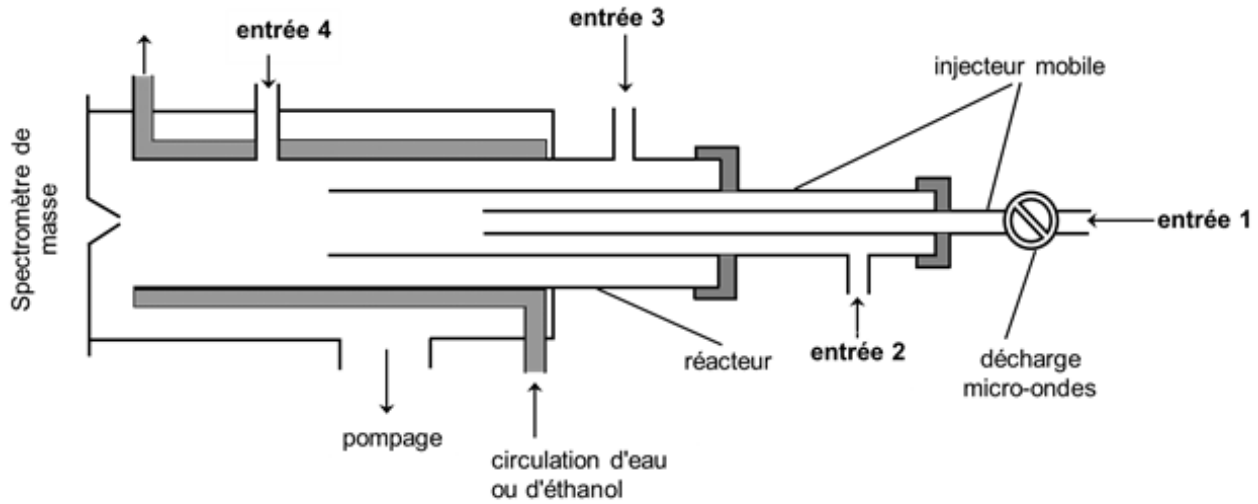


Figure II- 1 : Schéma du réacteur à écoulement pour les basses températures (220 à 363 K).

Les différents tubes utilisés sont recouverts de cire halogénée (polymère de chlorotrifluoroéthylène - Halocarbon Products Corporation), sur les différentes parties susceptibles d'être en contact avec les radicaux OH et l'atome O, le but étant de limiter les

pertes sur les parois. Pour la cavité micro-ondes (entrée 1), ce recouvrement n'est pas utilisé car la cire serait dégradée lors du fonctionnement de la décharge entrainant la formation d'atomes de fluor et de radicaux CF_x dans le système. Un traitement avec une solution d'acide borique (H_3BO_3) à 5% dans l'eau est appliqué pour augmenter le rendement de dissociation des atomes. Lors de l'utilisation du difluor F_2, un tube en alumine Al_2O_3 est employé afin d'éviter les réactions entre les atomes F et le verre au niveau de la cavité micro-ondes. Cette protection s'avère nécessaire afin d'éviter la corrosion du verre au niveau de la décharge et permet d'augmenter le rendement de F_2 en F.

Le flux gazeux dans le réacteur s'écoule de manière stationnaire jusqu'au cône de prélèvement du spectromètre de masse. L'Hélium (He) est utilisé comme gaz vecteur et est purifié en passant à travers des pièges à azote liquide. Ensuite, il est mélangé aux réactifs et est introduit dans le système à l'aide des différentes entrées des injecteurs. Les débits sont régulés et contrôlés par des débitmètres massiques (FC-260 TYLAN et FC-2901 TYLAN). L'ensemble est maintenu à pression constante à l'aide d'une pompe à palette (Alcatel 2063 C1) possédant un débit de 60 $m^3.h^{-1}$. La pression totale à l'intérieur du réacteur est mesurée par un capteur 0-10 Torr et la température est contrôlée à l'aide d'un cryostat (Julabo FPW 90). Un thermocouple a été introduit à l'extrémité de l'injecteur central afin de mesurer la température dans le système. Cela a permis de montrer que l'écart entre la température de consigne du cryostat et la température mesurée dans le réacteur n'excède pas 1 K.

Enfin, les différents mélanges gazeux préparés et les gaz purs stables sont stockés dans des ballons raccordés à un système sous vide dont le pompage est assuré par une pompe à palette (Alcatel 2015) avec un débit de 20 $m^3.h^{-1}$. Les mélanges gazeux sont préparés de la manière suivante : le composé sous forme gazeuse est introduit sous vide dans un ballon puis de l'hélium est ajouté afin de le diluer.

b) Réacteur haute température

Pour les études réalisées entre 298 et 1000 K, le réacteur en pyrex est remplacé par un réacteur en Quartz d'une longueur de 45 cm et de diamètre interne 2,4 cm avec un refroidissement à l'eau aux extrémités (Figure II- 2). Il est nécessaire de changer les différents éléments en pyrex car dans cette gamme de température ces éléments commencent à fondre. Le réacteur en quartz est chauffé à la température choisie à l'aide d'une résistance enroulée le long du réacteur. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K fixé sur la paroi extérieure du réacteur. Une sonde de température a été introduite à l'intérieur de

l'injecteur central. La température, en Kelvin, a été mesurée à différentes distances permettant de montrer que l'écart le long du réacteur n'excédait pas 1%. Le réacteur contient plusieurs tubes mobiles en Quartz de longueurs variables. Cela permet de faire varier le temps de contact entre les différents réactifs qui sont introduits par des entrées latérales dans chacun des tubes.

Pour ce système, nous ne pouvons pas recouvrir les différents tubes avec de la cire halogénée car cette dernière fond aux alentours de 370 K. Nous risquerions donc de boucher le cône de prélèvement et d'avoir des réactions avec les composés présents dans le système. Les parois sont donc recouvertes d'une solution d'acide borique à 5% dans l'eau afin de limiter les pertes en paroi des atomes et des radicaux. Le flux gazeux ainsi que le stockage des mélanges sont identiques à ceux détaillés pour le réacteur basse température.

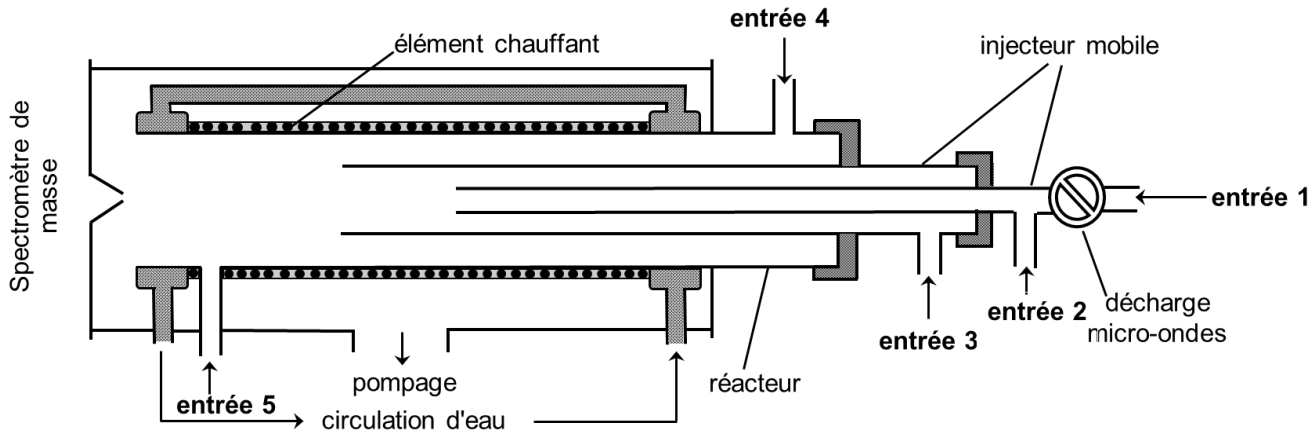


Figure II- 2 : Schéma du réacteur à écoulement pour les hautes températures (298 à 1000 K).

Profil de température

La détermination des profils axial et radial de température est très importante car elle va permettre de voir si la température est homogène dans l'ensemble du réacteur et si le refroidissement aux extrémités se fait correctement. Il faut également étudier la différence de température entre le centre du tube et la paroi extérieure afin de vérifier la bonne isolation du réacteur. L'autre intérêt est d'obtenir une droite d'étalonnage permettant de connaître la température à l'intérieur du réacteur sans avoir de thermocouple placé à cet endroit.

Pour mesurer le profil axial de température du réacteur, nous avons eu besoin de deux thermocouples de type K. Le premier est fixé au niveau de la paroi extérieure à environ 10 cm

de la fin du réacteur, il mesure la température de consigne. Le second est mobile et est situé dans le réacteur. Lors de l'expérience, on fait varier la distance par rapport à la fin du réacteur et la température est relevée pour chacune des distances. L'étude est réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées lors de nos expériences (pression et vitesse d'écoulement). La température de consigne a été fixée à 862 K. La réalisation du profil avec une température élevée permet de voir si le profil est homogène dans les conditions extrêmes. La Figure II- 3 montre le profil de température obtenu en fonction de la distance par rapport à la fin du réacteur.

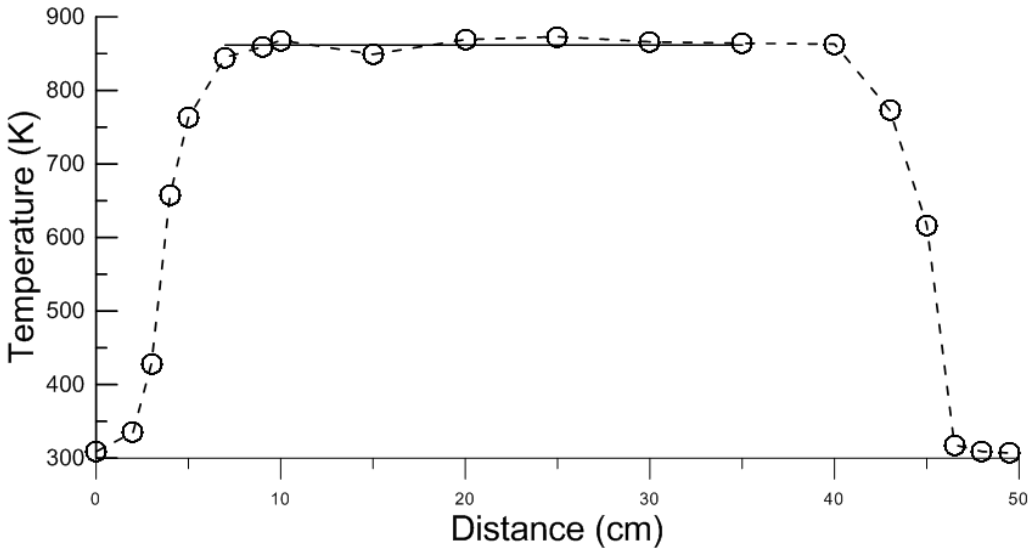


Figure II- 3 : Profil de température entre 0 et 50 cm par rapport à la fin du réacteur avec une température de consigne de 862 K et une pression de 1 Torr.

On constate qu'entre 7 et 40 cm la température est stable, il est donc possible d'effectuer les mesures en fonction de la température sur l'ensemble de cette partie de réacteur. L'écart-type pour les températures sur ce domaine est d'environ 1% ce qui est acceptable pour les études cinétiques des réactions même pour celles dont la dépendance en température est forte, c'est-à-dire avec des énergies d'activation élevées. De plus, au niveau des extrémités, 5 et 46 cm, une diminution rapide de la température est observée montrant un refroidissement efficace lié à la circulation d'eau aux extrémités du réacteur. Au vu de la vitesse d'écoulement dans le réacteur et de la distance par rapport à la fin du réacteur, le risque de condensation lié à ce refroidissement est limité.

En outre, la température moyenne est de 862 K ce qui est identique à la température mesurée sur la paroi extérieure. Ce fait nous permet de connaître la température à l'intérieur du réacteur sans avoir de thermocouple à cet endroit. Néanmoins, nous avons réalisé une série supplémentaire de mesures pour vérifier la correspondance entre les températures mesurées à l'intérieur (T_{int}) et à l'extérieur (T_{ext}) du réacteur pour différentes conditions de pression et de vitesse d'écoulement. Dans ces expériences, la distance du thermocouple à l'intérieur du réacteur est fixée à 23 cm et les valeurs sont prises à différentes températures. En traçant la droite T_{int} en fonction de T_{ext} (Figure II- 4), on obtient des courbes d'étalonnage permettant de connaître l'écart entre les deux températures mesurées.

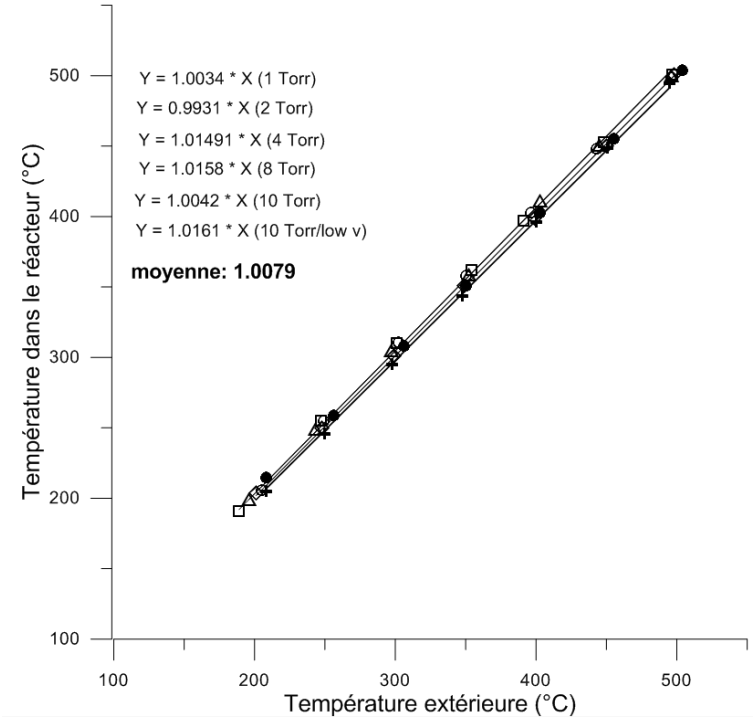


Figure II- 4 : Droites d'étalonnage de la température intérieure en fonction de la température extérieure pour des pressions de ● 1 Torr, ✚ 2 Torr, ○ 4 Torr, □ 8 Torr, ◇ 10 Torr et △ 10 Torr à faible vitesse d'écoulement et une distance de 23 cm.

Les résultats obtenus montrent que la pression n'a pas de grande influence sur les étalonnages. En effet, les coefficients directeurs des pentes sont très proches les uns des autres, avec un écart de moins de 3%, qui est, en partie, due à l'erreur de mesure associée au temps relativement long nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique du système.

2- Sources de radicaux

a) Par simple dissociation

Les radicaux monoatomiques sont généralement produits par la dissociation des molécules gazeuses lors de leur passage dans la décharge micro-ondes. C'est notamment le cas pour la formation des atomes O, H, Br, ou F provenant de la dissociation de O_2, H_2, Br_2, ou F_2.

b) Par dissociation suivie d'une réaction

Les radicaux polyatomiques sont formés par réaction d'un atome avec une molécule. L'utilisation de plusieurs sources de radicaux permet de vérifier l'absence d'erreurs systématiques liées à leur méthode de production. En effet, la chimie secondaire initiée par les précurseurs des radicaux peut entrainer une modification du système réactionnel.

Source de radicaux hydroxyles

Deux méthodes ont été utilisées pour la formation du radical OH. La première consiste en la réaction des atomes H avec NO_2 et la seconde est la réaction entre des atomes F et H_2O.

La méthode qui a été la plus utilisée lors de ces études est la suivante :

$$H + NO_2 \rightarrow OH + NO \qquad (1)$$

$k_1 = (1{,}47 \pm 0{,}26) \times 10^{-10}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 195-2000 K) (Su *et al.*)[25]

Pour cette réaction, l'hydrogène atomique provient de la dissociation de H_2 après son passage dans la décharge micro-ondes et NO_2 est en excès par rapport à H.

La seconde méthode pour former des radicaux hydroxyles est basée sur la réaction entre l'atome F, provenant de la dissociation de F_2 en passant à travers la décharge micro-ondes, et H_2O en excès :

$$F + H_2O \rightarrow OH + HF \qquad (2)$$

$k_2 = 1{,}4\times10^{-11} \times \exp[(0 \pm 200)/T]$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 200-380 K) (DeMore *et al.*)[26]

La réaction (1) peut entrainer la formation de radicaux hydroxyles excités. Ces radicaux sont susceptibles d'avoir un impact important sur les mesures des rapports de branchement. Dans nos conditions expérimentales, le radical hydroxyle est rapidement désexcité par réaction avec NO_2 dans la zone de formation de OH, c'est-à-dire avant de

rentrer en contact avec le second réactif. Pour un temps de résidence de 5 ms, une concentration de NO_2 comprise entre 2 et 5×10^{13} molécules.cm^{-3}, et une constante de vitesse de relaxation de $6{,}4\times10^{11}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (D'ottone *et al.*)[27], plus de 99% des radicaux OH excités sont relaxés à l'état fondamental. Enfin, OH est également désexcité lors de sa collision sur les parois des tubes mobiles. Le radical excité n'a donc pas d'impact sur nos mesures.

Source des radicaux BrO

Les radicaux BrO sont produits selon la méthode suivante :

$$O + Br_2 \rightarrow BrO + Br \qquad (3)$$

$k_3 = 1{,}8 \times 10^{-11} \times \exp(40/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 255-350 K) (Nicovich *et al.)*[28]

Pour cette réaction l'oxygène atomique provient de la dissociation d'O_2 après son passage dans la décharge micro-ondes et Br_2 est en large excès.

3- Réactifs

a) Synthèse des nitrates organiques

Certains des nitrates utilisés dans ce travail n'étant pas commercialisés, les produits suivants ont été synthétisés au laboratoire : nitrate d'éthyle, nitrate de propyle, nitrate de 1-butyle, nitrate de néopentyle, nitrate de 1-butyle 2-méthyle et nitrate de 1-hexyle. L'ensemble de ces composés a été synthétisé de la même manière. La synthèse suit la procédure décrite par Desseigne[29] et le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II- 5.

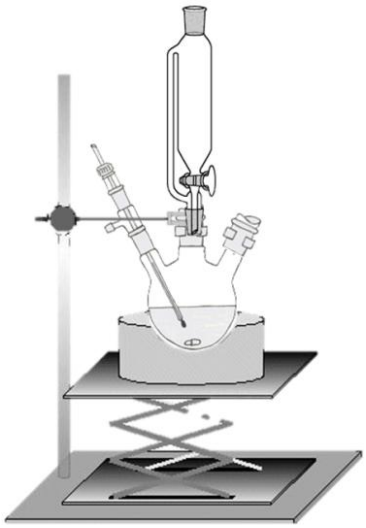


Figure II- 5 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse des différents nitrates d'alkyles.

Dans un ballon tricol, on prépare 20 mL d'un mélange H_2SO_4/HNO_3 50/50 (v/v) dans lequel quelques grains d'urée sont ajoutés. L'ajout d'urée évite la formation d'acide nitreux (HNO_2). Le mélange est agité, refroidi et maintenu à une température inférieure à 5°C, à l'aide d'une solution de glaçons, d'eau et de sel, lors de l'ensemble de la synthèse. La température est suivie à l'aide d'un thermomètre présent dans le milieu réactionnel. Lorsque la température du mélange est suffisamment basse, entre 0 et 5°C, 5 mL de l'alcool associé au nitrate que l'on souhaite synthétiser sont ajoutés avec un goutte à goutte très lent. A la fin de l'addition, de l'eau froide est ajoutée au goutte à goutte afin de neutraliser la solution. A partir de ce moment, il y a deux phases présentes dans le ballon : une phase aqueuse contenant l'eau, les acides et l'alcool n'ayant pas réagi et une phase organique qui contient le nitrate synthétisé. Les deux phases sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter et du sulfate de magnésium anhydre est ajouté à la phase organique pour enlever toutes les traces d'eau restantes. Enfin, la solution est filtrée pour récupérer le liquide qui contient le nitrate.

Afin de connaître la pureté des composés synthétisés, une analyse par GC-FID est réalisée. On regarde sur le chromatogramme si on observe d'autres pics que celui du nitrate. Le chromatogramme du nitrate d'éthyle est visible sur la Figure II- 6.

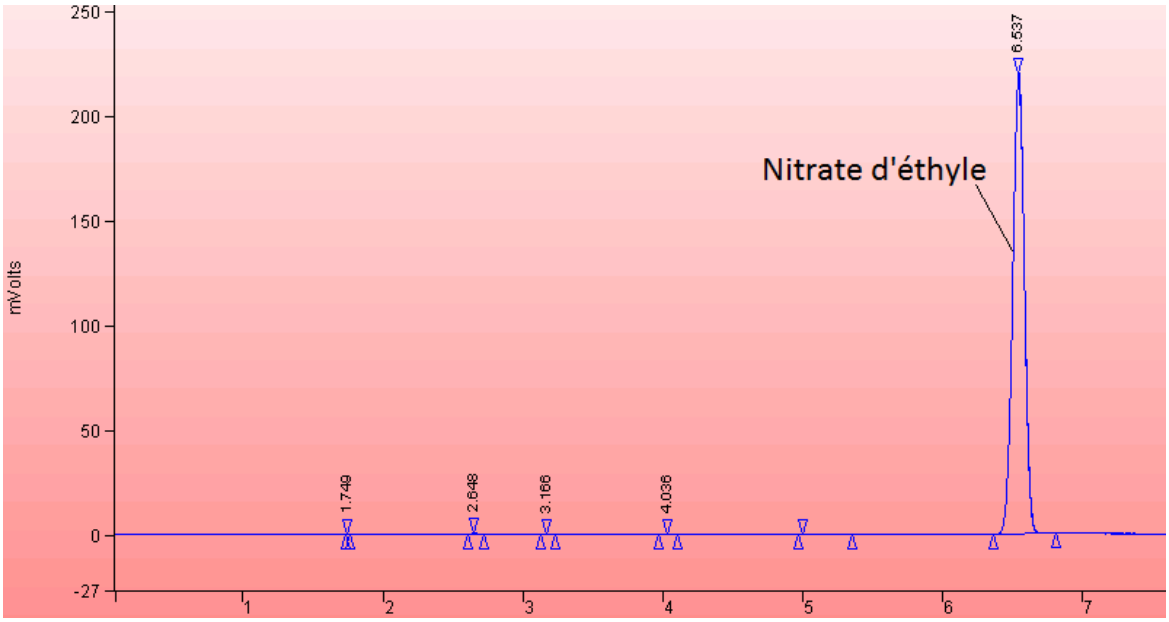


Figure II- 6 : GC-FID du nitrate d'éthyle après synthèse.

Sur le chromatogramme, on observe un pic très intense à 6,537 min. Ce pic correspond au nitrate d'éthyle. Les autres pics sont très minoritaires ce qui signifie que pour cette synthèse la formation de nitrate est très majoritaire. A l'aide des aires des différents pics et des facteurs de réponse de chacun des composés présents, nous avons pu calculer la pureté de notre préparation. Ici, la pureté est supérieure à 99,5%. Cette analyse a été systématiquement réalisée pour les composés synthétisés. Les produits obtenus ont tous une pureté supérieure à 99,5%.

Le seul composé pour lequel le mode de préparation change est la synthèse du nitrate de néopentyle. En effet, le néopentanol , qui est l'alcool utilisé pour la synthèse de ce nitrate, est solide, il a fallu le mettre en solution dans l'hexane avant de faire la synthèse comme décrit précédemment. L'hexane est un composé très volatil, il va donc facilement être éliminé et n'aura aucun impact sur nos résultats. Pour l'éliminer, on fait passer de l'hélium à travers un bulleur. La pression de vapeur de l'hexane est de 151 Torr contre 7 Torr pour le nitrate. Cette différence importante fait qu'on va éliminer l'hexane et garder le nitrate dans le bulleur.

b) Réactifs commerciaux

Tableau II-1: Pureté et provenance des produits utilisés lors des expériences et des étalonnages.

Composés	Pureté	Fournisseur
Acétaldéhyde	>99,5%	Sigma-Aldrich

Acétone	>99,8%	Sigma-Aldrich
Br_2	>99,5%	Aldrich
Bromoéthane	>99%	Aldrich
Bromométhane	>99%	Aldrich
Bromopropène	99%	Aldrich
Butanal	>99%	Aldrich
Ethylène	>99,99%	Phillips 66
F_2	5% (dans He)	Alphagaz
Formaldéhyde	>36,5% (dans l'eau)	Fluka
H_2	≥99,9999%	Alphagaz
HBr	48% (dans l'eau)	Sigma-Aldrich
He	>99,9999%	Alphagaz
Isobutanal	>99%	Fluka
Néopentanal	>97%	Fluka
n-Heptane	>99%	Sigma-Aldrich
Nitrate d'Isobutyle	96%	Aldrich
Nitrate d'isopentyle	>98%	TCI
Nitrate d'isopropyle	>99,0%	Sigma-Aldrich
Nitrate de pentyle	>98%	TCI
NO	>99%	Alphagaz
NO_2	>99%	Alphagaz
n-Pentane	>99,5%	Fluka
O_2	>99,9995%	Alphagaz
Propanal	97%	Aldrich
Propane	>99,95%	Alphagaz
Propène	>99,99%	Phillips 66

Le Tableau II-1 résume la pureté et la provenance de l'ensemble des composés utilisés lors des différentes études. L'hélium a subi une étape de purification supplémentaire avec son passage dans un piège à azote liquide.

B) Conditions d'écoulement

1- Caractérisation de l'écoulement

Un écoulement peut se caractériser par deux nombres adimensionnels : le nombre de Knudsen définit si l'écoulement est visqueux ou moléculaire et le nombre de Reynolds permet de déterminer si le régime est laminaire ou turbulent dans le cas d'un écoulement visqueux.

a) Nombre de Knudsen

Le milieu réactionnel est caractérisé par son profil d'écoulement. Il existe trois types d'écoulement : l'écoulement visqueux, l'écoulement moléculaire et l'écoulement standard également appelé écoulement de transition Knudsen.

Un écoulement visqueux caractérise les systèmes à forte pression ($1 < P_{(mbar)} < 1013$). Dans ce cas, le libre parcours moyen des molécules est plus court que le diamètre du tube d'écoulement. L'écoulement moléculaire prédomine à basse pression ($P_{(mbar)} < 10^{-3}$) et correspond à un libre parcours moyen plus élevé que le diamètre du tube. Enfin, l'écoulement standard ($10^{-3} < P_{(mbar)} < 1$) correspond à un libre parcours moyen semblable au diamètre du tube.

Le nombre de Knudsen (K_n) permet de déterminer ce type d'écoulement. Ce nombre est défini à l'aide de l'équation suivante :

Avec : libre parcours moyen d'une molécule (cm)

: diamètre interne du réacteur (cm), ici 2,4 cm

Le libre parcours moyen se définit de la façon suivante :

Avec R : constante des gaz parfaits valant 62363,27 $cm^3.Torr.mol^{-1}.K^{-1}$

T : température en Kelvin, ici 300 K

P : pression en Torr, ici environ 1 Torr

N_a : nombre d'Avogadro = $6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1}

d_{mol} : diamètre atomique de l'Hélium $2{,}56\times10^{-8}$ cm

Les régimes d'écoulement sont définis en fonction de la valeur calculée pour K_n

$K_n < 10^{-2}$	écoulement visqueux
$K_n >> 1$	écoulement moléculaire
$10^{-2} < K_n < 1$	écoulement standard (écoulement de transition Knudsen)

Dans nos conditions expérimentales, on obtient une valeur de K_n de l'ordre de 4×10^{-3} à 1 Torr et 300 K et de l'ordre de $1{,}3\times10^{-2}$ à 900 K. Pour une pression de 1 Torr et des températures supérieures à 700 K, nous sommes dans la partie inférieure de l'écoulement standard. Dans cette partie, on peut considérer que nous nous trouvons toujours dans un écoulement de type visqueux. La Figure II- 7 montre l'évolution du nombre de Knudsen pour notre domaine de pression à 300 K (ligne bleu).

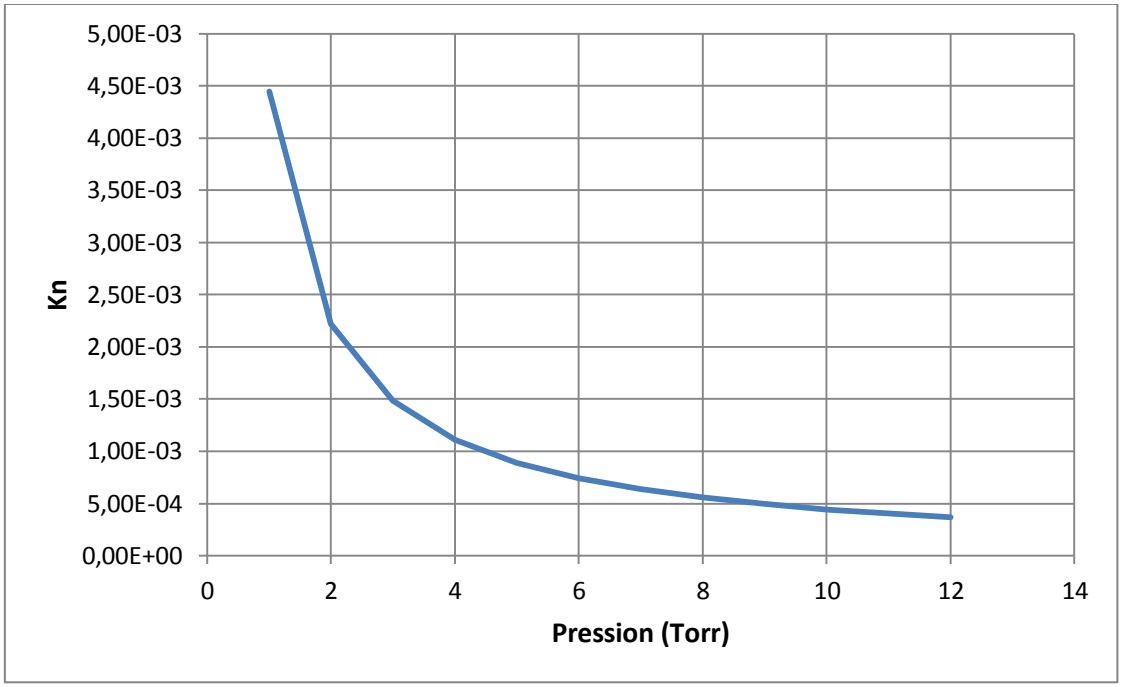


Figure II- 7 : Evolution du nombre de Knudsen pour des pressions allant de 1 à 10 Torr et une température de 300 K.

La valeur du nombre de Knudsen, à 300 K, est toujours inférieure à 10^{-2} quelle que soit notre pression de travail, l'écoulement est donc de type visqueux et le gaz peut être assimilé à un milieu continu dans lequel prédomine les interactions intermoléculaires.

b) Nombre de Reynolds

L'écoulement dans le réacteur étant visqueux, il faut maintenant déterminer son régime d'écoulement. Le nombre de Reynolds permet de savoir si l'écoulement se fait en régime turbulent ou en régime laminaire. Il est défini par l'expression suivante :

avec ρ : masse volumique du gaz vecteur ($g.cm^{-3}$), $\rho_{He} = 2{,}15\times10^{-7}$ $g.cm^{-3}$ à 1 Torr et 298 K et $7{,}13\times10^{-8}$ $g.cm^{-3}$ à 900 K et 1 Torr

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

R : rayon du réacteur (cm), R = 1,20 cm

μ : viscosité dynamique du gaz vecteur ($g\ cm^{-1}\ s^{-1}$), $\mu_{He} = 1{,}87\times10^{-4}$ $g.cm^{-1}.s^{-1}$ à 298 K et $4{,}00\times10^{-4}$ $g.cm^{-1}.s^{-1}$ à 900 K.

Re < 2200 régime laminaire

Re > 2200 régime turbulent

Dans le pire des cas, la valeur de la vitesse d'écoulement est de 3000 cm s^{-1}. Cela nous donne une valeur du nombre de Reynolds inférieure à 10 entre 298 et 900 K. L'écoulement dans le réacteur est assimilé à un régime laminaire.

En conclusion, avec le système utilisé nous avons dans notre réacteur un écoulement visqueux en régime laminaire.

2- Vitesse et gradient de pression

a) Expression de la vitesse

Dans le cas d'un écoulement visqueux, la distribution radiale de la vitesse est considérée comme parabolique (Figure II- 8). Pour calculer la vitesse, l'expression suivante est utilisée :

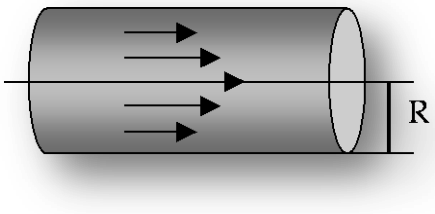


Figure II- 8 : Gradient de vitesse.

avec r désignant la distance entre le point considéré et l'axe du tube, et V_e la vitesse moyenne d'écoulement.

De plus, en régime laminaire, la vitesse est nulle aux parois et maximale au centre du tube de telle sorte que V_e = 0,5 Vmax. Ce profil de vitesse engendre un gradient radial de concentration qui sera décrit ultérieurement dans la partie B-3-a.

b) Gradient axial de pression

Dans le cadre d'un écoulement visqueux, la loi de Poiseuille décrit la chute de pression (ΔP) selon l'axe du réacteur. On la définit de la façon suivante :

— ——— ou encore — ——

avec R : rayon du réacteur (cm)

l : longueur du réacteur (cm)

μ : viscosité dynamique du gaz vecteur ($Pa.s^{-1}$), $\mu_{He} = 1{,}96\times10^{-5}$ $Pa.s^{-1}$

Ve : vitesse moyenne d'écoulement ($cm.s^{-1}$)

Pour notre système, on obtient une chute de pression axiale (ΔP/l en $Pa.cm^{-1}$) valant $1{,}08\times10^{-4}$ V_e. Dans nos conditions expérimentales, V_e ne dépasse pas 3000 cm^{-1} ce qui donne une chute de pression axiale égale à 0,324 $Pa.cm^{-1}$, équivalant à 2,43 $mTorr.cm^{-1}$, dans le réacteur. Cette erreur est minimisée car la pression est mesurée au milieu de la zone de réaction. Il a donc été décidé que ce gradient de pression ne sera pas pris en compte pour la suite des études.

3- Gradients de concentration

a) Gradient radial de concentration

Comme évoqué précédemment, le profil de vitesse lors d'un écoulement visqueux laminaire est de type parabolique. Cela entraine un gradient radial de concentration pour le réactif minoritaire. Sur une distance donnée, la consommation du réactif est plus importante près de la paroi car l'écoulement gazeux est ralenti. Pour des espèces dont la diffusion radiale est rapide, l'apport du réactif du centre vers la paroi entraîne l'annulation du gradient de concentration. Cette hypothèse est validée si l'inégalité suivante l'est également :

—

où k' est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (s^{-1}) et D le coefficient de diffusion de l'espèce minoritaire dans l'hélium ($cm^2.s^{-1}$).

Dans les conditions expérimentales les plus défavorables, l'inégalité est satisfaite et notre écoulement est assimilé à un écoulement de type piston, c'est-à-dire que la vitesse d'écoulement est uniforme selon le rayon du réacteur.

b) Gradient axial de concentration

La diffusion axiale a lieu dans le sens de l'écoulement. Le temps de séjour des molécules dans la zone de réaction est donc surestimé ce qui entraîne une sous-estimation de la constante de vitesse apparente k' mesurée. Il est donc nécessaire d'appliquer un facteur correctif afin de corriger cette surestimation.

c) Correction de la diffusion

Les gradients axiaux et radiaux de concentrations induisent des erreurs de mesure sur la constante de vitesse k'. On applique donc un facteur correctif selon l'équation suivante (Kaufman, 1984)[30] :

$$k'_{corrigé} = k'_{mesuré}\left[1 + k'_{mesuré}\left(\frac{D}{V_e^2} + \frac{R^2}{48D}\right)\right] \quad \textit{(eq 7)}$$

Cette équation prend en compte les diffusions radiale et axiale dans le réacteur des espèces minoritaires. Dans nos conditions, cette correction n'excède pas 20% même pour les k' élevées.

Le Tableau II- 2 présente les coefficients de diffusion pour les différentes espèces dans l'hélium utilisées dans ce travail. L'expression du coefficient est donnée pour une pression de 1 Torr et en fonction de la température.

Tableau II- 2 : Coefficients de diffusion des différentes espèces dans l'hélium à 1 Torr.

Composés	D ($cm^2 s^{-1}$)	Références
C_2H_4	$375 \times (T/298)^{1,75}$	méthode Fuller[31]
C_3H_6	$302 \times (T/298)^{1,75}$	méthode Fuller[31]
O	$770 \times (T/298)^{1,75}$	Ivanov *et al.*[32]
OH	$640 \times (T/298)^{1.85}$	Ivanov *et al.*[32] ; Bertram *et al.*[33] ; Bedjanian *et al.*[34]

C) Calcul de la vitesse d'écoulement V_e

La vitesse d'écoulement V_e ($cm.s^{-1}$) se définit comme le rapport du débit volumique total ($cm^3.s^{-1}$) sur la section interne du réacteur (cm^2) :

$$V_e = \frac{Q_t}{\pi R^2} \quad (eq\ 8)$$

Nos gaz étant considérés comme des gaz parfaits, le débit volumique Q_t correspond à la somme des différents débits dans le réacteur :

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

Avec Q_t : débit volumique total ($cm^3.s^{-1}$)

Q_{He} : débit volumique de l'hélium mesuré par débitmètre massique ($cm^3.s^{-1}$)

Q_X : débit volumique des mélanges gazeux (*espèce x + hélium*) mesuré à partir des chutes de pression dans les ballons ($cm^3.s^{-1}$)

Le mélange gazeux (espèce x + hélium) est considéré comme un gaz parfait d'où l'expression PV = nRT. En dérivant l'expression, on peut écrire :

dans le réacteur

$$Q_X = \frac{dV}{dt} = \frac{T_r}{P_r} \times R \frac{dn}{dt}$$

dans le ballon

$$\frac{dP}{dt} = \frac{T}{V} \times R \frac{dn}{dt}$$

Au final, on obtient l'expression suivante : $Q_X = \frac{T_r}{P_r} \times \frac{V}{T} \frac{dP}{dt}$ *(eq 9)*

avec Q_X : débit volumique des mélanges gazeux (espèce x + hélium) ($cm^3.s^{-1}$)

T : température du ballon où se trouve le mélange (K)

T_r : température du réacteur (K)

P_r : pression dans le réacteur (Torr)

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

dP/dt : chute de pression dans le ballon contenant le mélange ($Torr.s^{-1}$)

Le débit d'hélium est mesuré par plusieurs débitmètres massiques. Les débitmètres massiques utilisés sont de 500 sccm, soit 500 $m^3.h^{-1}$ à 0°C et 1,013 bar, la mesure du signal se fait en volt. Le signal Y, exprimé en volts, est tel que 1V correspond à un débit de 0,1 $L.min^{-1}$, à 760 Torr et 273 K.

Le débit volumique de l'hélium peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$Q_{He} = 0{,}1 \times Y \times \frac{760}{P_r} \times \frac{T_r}{273} \times \frac{1000}{60} \quad \textit{(eq 10)}$$

II- Le spectromètre de masse

Lors des différentes études, le spectromètre de masse Balzers QMA 400 a été utilisé. Il s'agit d'un spectromètre de masse quadripolaire à ionisation par impact électronique. Ce dispositif est alimenté par un ensemble QMG 420. Cet ensemble ayant déjà fait l'objet d'une description détaillée (Laverdet)[35], nous ne décrirons ici que les principaux éléments.

A) Appareillage

1- Dispositif de prélèvement

La Figure II- 9 montre le principe d'un spectromètre de masse quadripolaire de manière schématisée. Un cône de prélèvement percé en son centre, diamètre 250 µm, emmène une partie de l'écoulement du réacteur vers une chambre de pompage où règne une pression d'environ 10^{-5} Torr. Le reste de l'écoulement est éliminé du système à l'aide d'une pompe à palette. Cette faible pression est obtenue à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile de débit 2000 $L.s^{-1}$ (Alcatel) couplée avec une pompe à palette (Alcatel 2015 C1) possédant un débit de 15 $m^3.h^{-1}$. Un disque ajouré à deux dents, dont la rotation (35 Hz) est assurée par un moteur

sous vide qui sert à moduler le faisceau moléculaire prélevé. Cette modulation permet, par soustraction, de s'affranchir du signal lié au gaz résiduel présent dans la chambre du quadripôle. Ensuite, le faisceau passe à travers un second cône en acier inoxydable (diamètre 2 mm et situé à 4 cm du premier cône), appelé « écorceur » (ou skimmer), permettant de délimiter le faisceau. Cela permet au faisceau de traverser la deuxième chambre, la source d'ions, sans collision avec les parois. L'analyseur de masse se situe dans cette chambre.

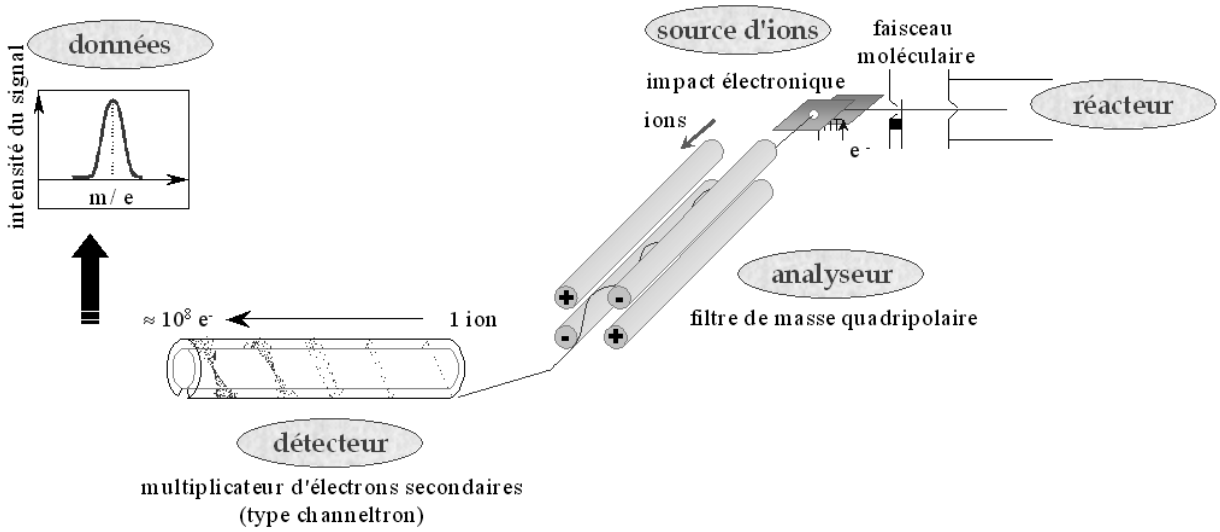


Figure II- 9 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse avec quadripôle[36].

Dans la seconde chambre, un vide de 10^{-7} Torr est obtenu à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire Balzers, possédant un débit de 560 $L.s^{-1}$, reliée à une pompe primaire à palette (Alcatel 2021 C1) qui possède un débit de 20 $m^3.h^{-1}$. L'ajout d'azote liquide entraîne un piégeage dans l'axe de l'écoulement et au niveau de la source d'ions avec pour but de diminuer la pression résiduelle du dispositif de pompage ainsi que la pression liée au dégazage de la source ou due aux molécules introduites par diffusion dans la seconde chambre. La pompe turbo-moléculaire et la pompe à diffusion à huile sont refroidies par une circulation continue d'eau.

2- Analyse et détection

Le système utilisé au laboratoire permet une ionisation des molécules par impact électronique, grâce à un filament incandescent de rhénium qui émet des électrons. Deux cas de figure se présentent. Dans le premier cas, les électrons entrent en contact avec une molécule M. Si l'énergie cinétique de l'électron est suffisante, cela entrainera l'arrachement d'un électron sur la molécule formant ainsi l'ion M^{0+}.

$$M + e^- \rightarrow M^{0+} + 2\,e^- \text{ (eq 11)}$$

Cet ion pourra ensuite se fragmenter en fonction de son énergie interne. Si l'énergie cinétique n'est pas suffisante, il n'y aura pas d'arrachement d'électron sur la molécule et l'électron incident sera capté par une cathode. Dans le second cas, les électrons traversent la chambre d'ionisation sans rencontrer de molécules et sont captés par la cathode. Pour nos expériences, l'énergie des électrons est fixée à 30 eV ce qui offre le meilleur compromis entre la sensibilité de détection et une fragmentation réduite des espèces. Les ions formés sont extraits de la chambre d'ionisation à l'aide d'une lentille d'extraction puis le flux d'ions est focalisé à l'aide de deux diaphragmes.

Ensuite, les ions sont déviés vers l'analyseur qui est un filtre de masse quadripolaire constitué de quatre barreaux en molybdène. Ces barreaux ont une longueur de 200 mm et un diamètre de 8 mm. Les barreaux sont soumis deux à deux à une combinaison de tensions continue et alternative dont les valeurs absolues sont égales mais de signes opposés, permettant de sélectionner les masses des différents ions qui les traversent. Ces barres cylindriques sont placées perpendiculairement à l'axe de l'écoulement. Cette disposition empêche le passage du flux des espèces neutres à travers le filtre évitant ainsi la réduction de la sensibilité de détection.

Les ions vont ensuite dans le détecteur, ici un channeltron. Ce multiplicateur d'électrons secondaires continu a l'avantage de ne pas être sensible à la remise à l'air et d'avoir un gain plus élevé qu'un photomultiplicateur à dynodes discrètes. Avec ce détecteur, un ion incident va entrainer l'émission d'environ cent millions d'électrons. Le channeltron est connecté à un convertisseur courant-tension lui-même relié à un amplificateur à détection synchrone. Cela signifie que le signal résiduel est soustrait au signal mesuré permettant d'obtenir le signal correspondant uniquement au faisceau moléculaire. Pour une masse donnée, l'intensité du signal est proportionnelle à la concentration de l'espèce dans le réacteur.

B) Détection et étalonnage des espèces

1- Principe

La spectrométrie de masse permet la détection des espèces en se basant sur la masse apparente de leur ion parent (ex : 44 pour le propane). La masse d'un fragment peut aussi être utilisée lorsque sa sensibilité est plus élevée que celle de l'ion parent, lorsque l'ion parent n'est pas détectable ou bien quand ce dernier est interféré.

Dans tous les cas, il faut vérifier systématiquement s'il n'y a pas de contribution sur la masse détectée. Ces contributions peuvent provenir d'impuretés présentes dans les gaz introduits (CO_2, O_2, H_2O, …), de produits de la réaction, de la source, etc. S'il y a des contributions, il est obligatoire de les détecter et de les quantifier afin de les soustraire au signal pour n'obtenir que le signal correspondant à notre composé.

Pour certaines espèces, il est nécessaire de connaître leurs concentrations absolues. Il faut donc étalonner le spectromètre de masse afin de pouvoir mesurer ces concentrations. Pour les expériences réalisées de manière relative, l'étalonnage des espèces n'est pas obligatoire mais pour celles réalisées de façon absolue, l'étalonnage des différents composés l'est. Dans certains cas, cela implique la mise au point de méthodes spécifiques pour l'étalonnage.

2- Mesure de la concentration des espèces stables

Les mélanges gazeux contenant les composés stables sont stockés dans des ballons à température ambiante. La concentration est définie comme le rapport du débit moléculaire de l'espèce sur le débit volumique total des gaz dans le réacteur. Leur concentration se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$[X] = \alpha \frac{dn/dt}{Q_t} \quad \textit{(eq 12)}$$

avec [X] : concentration de l'espèce X (molécules.cm^{-3})

α : facteur de dilution de l'espèce X dans le ballon, équivaut à P_x/P_{total}

dn/dt : débit moléculaire du mélange contenant l'espèce X (molécules.s^{-1})

Q_t : débit volumique total des gaz dans le réacteur (cm^3.s^{-1})

Le composé X étant considéré comme un gaz parfait, le débit moléculaire du mélange peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{N_A V}{RT} \times \frac{dP}{dt} \quad \textit{(eq 13)}$$

avec dn/dt : débit moléculaire du mélange contenant l'espèce X (molécules.s^{-1})

N_a : constante d'Avogadro valant $6{,}022\times10^{23}$ molécules.mol^{-1}

V : volume du ballon où se trouve l'espèce X (L)

R : constante universelle des gaz parfaits valant 0,082 L.atm.mol^{-1}.K^{-1}

T : température du ballon (K)

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

En prenant en compte les unités de mesure, on obtient :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{N_A V}{RT} \times \frac{1}{760 \times 60} \times \left(\frac{dP}{dt}\right)_{mes} \quad \textit{(eq 14)}$$

avec $(dP/dt)_{mes}$: chute de pression dans le ballon contenant le mélange ($Torr.min^{-1}$)

Les espèces stables sont détectées sur la même masse que celle utilisée pour détecter le composé lors de l'expérience. L'étalonnage se fait en mesurant le temps nécessaire pour avoir une chute de pression déterminée dans les ballons. Cette technique a été utilisée pour NO_2^+ (m/z = 46), Br_2^+ (m/z = 160) et pour l'ensemble des réactifs stables utilisés.

3- Mesure de la concentration des autres espèces

Les espèces non stables, espèces labiles ou stockées en phase condensée, sont étalonnées par conversion chimique. Cette méthode est également utilisée pour certaines espèces stables afin de vérifier la fiabilité de l'étalonnage par mesure directe.

a) OH

Les radicaux OH peuvent être détectés de deux manières différentes. La première consiste en la détection du pic parent, ici m/z = 17. Cette approche nécessite la connaissance de la contribution de H_2O sur cette masse. L'eau est naturellement présente dans le réacteur et peut être formée par cette réaction :

$$OH + OH \rightarrow O + H_2O \qquad (4)$$

$k_4 = 7{,}1 \times 10^{-13} \exp(210/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (Bedjanian *et al.*)[23]

Il est donc plus facile de déterminer la concentration du radical hydroxyle à l'aide d'une seconde méthode. Cette méthode consiste en l'ajout d'un excès de Br_2 à la fin du réacteur afin de convertir le radical OH en HOBr (m/z = 96 et 98) beaucoup plus simple à détecter car il n'y a pas ou peu de contribution sur ces masses.

$$OH + Br_2 \rightarrow HOBr + Br \qquad (5)$$

$k_5 = 1{,}85 \times 10^{-9} \times T^{-0{,}66}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 297-766 K) (Bryukov *et al.*)[37]

La concentration en OH est calculée par rapport à la consommation de Br_2 : $\Delta[Br_2] = [OH] = [HOBr]$

b) BrO

Le radical BrO peut être détecté sur les masses de ses pics parents m/z = 95 et 97. La méthode utilisée pour la calibration de ce radical met en jeu sa réaction avec un excès de NO :

$$BrO + NO \rightarrow Br + NO_2 \quad (6)$$

$k_6 = 8{,}7 \times 10^{-12} \exp(260/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 220-430 K) (Atkinson *et al.*)[38]

Dans ce cas on a $\Delta[BrO] = [NO_2]_{formée}$. Le radical BrO est formé à l'aide de la réaction (3) et NO_2 est calibré, à partir d'un mélange NO_2/He, pour connaître sa concentration.

c) HBr

Le composé HBr a été détecté sur les masses de ses pics parents m/z = 80 et 82. Pour étalonner HBr, on fait réagir H, formé par passage de H_2 dans la décharge, avec Br_2 :

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br \quad (7)$$

$k_7 = 6{,}7 \times 10^{-10} \exp(-680/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 215-295 K) (Wada *et al.*)[39]

Alors $[HBr]_{formée} = \Delta[Br_2]$

d) CH_3Br

Pour les réactions où le radical CH_3 est formé, il est toujours détecté sous forme de CH_3Br^+ après conversion chimique par ajout de Br_2 en excès dans le système :

$$CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br \quad (8)$$

$k_8 = 2{,}0 \times 10^{-11} \times \exp(197/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 296-532 K) (Timonen *et al.*)[40]

CH_3Br est ensuite étalonné de façon directe à partir de la chute de pression dans le ballon de stockage en fonction du temps. Le composé est suivi sur la masse du pic parent (94 ou 96).

e) CH_2O

La calibration du formaldéhyde se fait par injection d'un volume connu (0,2-0,8 µL), à l'intérieur du réacteur, d'une solution de CH_2O à 36,5% (m/m) dans l'eau. Le signal sur la masse 30 est enregistré. Le signal est ensuite intégré et l'aire obtenue correspond à la quantité de molécules injectées dans le réacteur, ce qui permet de déterminer le facteur de calibration de l'espèce. Chaque volume est injecté trois fois et on fait la moyenne sur des aires obtenues.

Il est également possible d'obtenir la calibration absolue de CH_2O et CH_3Br grâce à la décomposition thermique du nitrate d'éthyle (T > 500 K) en présence de Br_2 dans le réacteur :

$$CH_3CH_2ONO_2\ (+M) \rightarrow CH_3 + CH_2O + NO_2\ (+M) \qquad (9)$$

Cette réaction a été étudiée au cours de cette thèse mais n'est pas incluse dans le manuscrit. Expérimentalement, la décomposition totale du nitrate entraine l'apparition des produits suivants : NO_2, CH_2O et CH_3 (converti en CH_3Br en présence de Br_2). Avec cette approche, les concentrations absolues peuvent être déterminées comme $[CH_3Br] = [CH_2O] = [NO_2] = [C_2H_5ONO_2]_0$. Les résultats obtenus avec cette approche pour le formaldéhyde sont en bon accord, environ 15%, avec les valeurs obtenues par injection. Enfin, les mesures de $[NO_2]$ et $[CH_3Br]$ sont en excellent accord avec les valeurs obtenues à l'aide de la mesure de la chute de pression.

III- Détermination de la constante de vitesse

La réaction, A+B → produits, peut être considérée comme une réaction de premier ordre si l'un des deux réactifs (par exemple B) est en excès. La vitesse de consommation de l'espèce A s'écrit alors de la façon suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k\,[A][B] + k_p[A] = k'[A] \quad \textit{(eq 15)}$$

avec k_p : constante de vitesse de disparition de A sur les parois du réacteur

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

Après intégration de l'équation précédente on obtient :

$$\mathrm{Ln}\ \frac{[A]_0}{[A]} = k't + \text{constante}$$

Lors d'une étude cinétique, on étudie la consommation du réactif minoritaire en fonction de la concentration du réactif majoritaire. Pour chaque concentration du réactif en excès, on fait varier la distance de réaction d et les signaux de l'espèce minoritaire sont enregistrés par spectrométrie de masse pour chacune des distances.

Le temps de réaction étant proportionnel à la distance de réaction d et l'intensité des signaux proportionnelle à la concentration de l'espèce (si pas de contribution sur cette masse)

alors en traçant Ln [A] = f(d) on obtient une droite de pente k'/V_e avec V_e la vitesse moyenne d'écoulement dans le réacteur.

Cette vitesse est calculée à l'aide d'un programme qui prend en compte l'ensemble des conditions expérimentales (débit, pression, température). La connaissance de cette vitesse permet de déterminer la valeur de k' pour chaque concentration de l'espèce en excès. Cette valeur est ensuite corrigée à l'aide de la formule de Kaufman[30] présentée dans la partie I-B-3c de ce chapitre et la valeur k' corrigée est obtenue.

Ensuite, la droite k' en fonction de la concentration du réactif en excès est tracée. La pente correspond à la constante de vitesse de la réaction (k) et l'ordonnée à l'origine correspond à la constante de vitesse de perte sur les parois (k_p) de l'espèce minoritaire. Cette valeur est toujours très proche de celle mesurée au cours de l'expérience en l'absence de l'espèce majoritaire.

La méthode des moindres carrés est utilisée afin de calculer la valeur de k et l'erreur est prise comme étant égale à une fois l'écart-type plus un pourcentage qui prend en compte les erreurs systématiques liées à la température, la pression et l'étalonnage de l'espèce majoritaire.

Chapitre 3 : Réactions des alcanes avec le radical OH

Les alcanes font partie de la famille des composés organiques volatils (COV). Leur présence dans l'atmosphère est principalement due aux activités humaines liées à l'extraction, au conditionnement et à la combustion des combustibles fossiles. Ils jouent un rôle majeur dans la chimie troposphérique et surtout dans la formation photochimique de l'ozone troposphérique. La dégradation des alcanes est initiée par le radical OH. Elle a un impact important tant au niveau de l'atmosphère, formation des radicaux alkyles, qu'au niveau de la combustion. Il est donc nécessaire de mesurer de façon directe et précise les constantes de vitesses pour ces réactions sur un large domaine de température allant de la température ambiante à celles atteintes lors des processus de combustion.

Lors de cette thèse, nous avons étudié les réactions des radicaux hydroxyles avec le propane, le n-pentane et le n-heptane pour des températures comprises entre 230 et 900 K :

$C_3H_8 + OH \rightarrow$ produits (10)

n-$C_5H_{12} + OH \rightarrow$ produits (11)

n-$C_7H_{16} + OH \rightarrow$ produits (12)

L'étude de ces réactions a deux objectifs. Le premier est de valider le nouveau système développé dans le cadre de cette thèse pour les études à haute température. La réaction propane + OH est la réaction de référence qui est utilisée pour la validation du nouveau montage car elle a déjà fait l'objet de nombreuses études sur une large plage de température. Les résultats présents dans la littérature sont très proches les uns des autres. En ce qui concerne les réactions du n-pentane et du n-heptane avec OH, les données cinétiques n'existent que pour des températures inférieures à 400 K et supérieures à 800 K. Le second objectif est donc de combler le manque de données sur les températures intermédiaires (400-800 K), afin d'harmoniser les études du tube à choc pour les hautes températures avec celles à basse température. De plus, ces résultats serviront à améliorer les modèles de combustion utilisés pour la combustion basse température (600 K). Lors des expériences, le réacteur basse température est également utilisé pour les études entre 230 et 343 K.

I- Réaction du propane avec le radical OH

A) Conditions expérimentales

La réaction C_3H_8 + OH → produits (10) a été étudiée sur une plage de température allant de 230 à 343 K avec le réacteur basse température, recouvert de cire halogénée, et entre 419 et 898 K avec le réacteur haute température, recouvert d'acide borique (Figure III- 1). La pression dans le système est maintenue à 1 Torr. La vitesse d'écoulement varie de 1245 à 4420 $cm.s^{-1}$ dans le réacteur. Pour cette étude, les expériences ont été réalisées en excès de propane afin de se retrouver dans des conditions de pseudo-premier ordre.

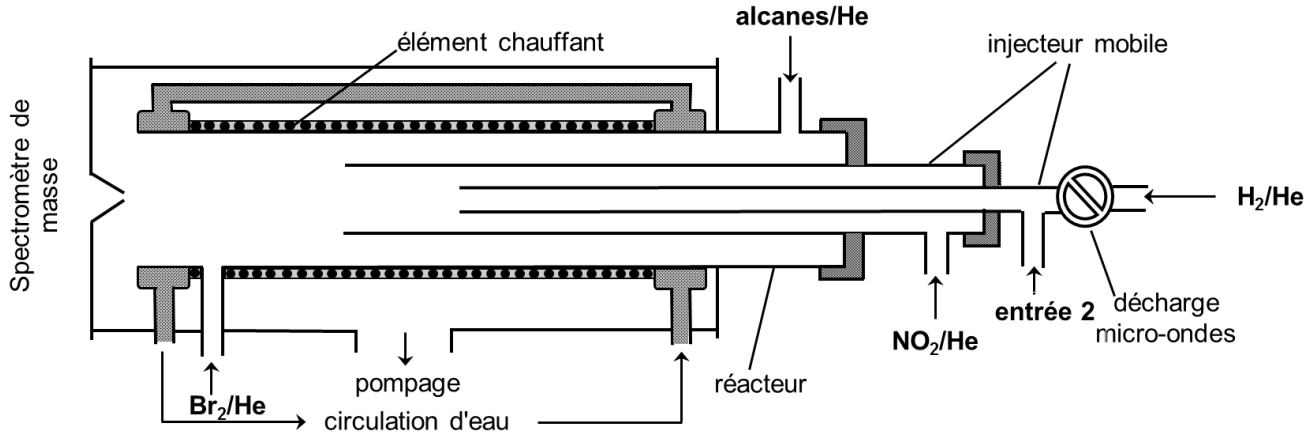


Figure III- 1 : Réacteur à écoulement haute température pour les réactions alcane + OH.

Les radicaux OH ont été générés par la réaction entre l'atome d'hydrogène et NO_2 :

$$H + NO_2 \rightarrow OH + NO \qquad (1)$$

$k_1 = (1{,}47 \pm 0{,}26) \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 195-2000 K) (Su *et al.*)[25]

L'atome H provient de la dissociation de H_2 lors de son passage dans la décharge micro-ondes et NO_2 est en large excès.

La détection directe de OH étant difficile à cause de la contribution de l'eau sur la masse de son pic parent (m/z = 17), nous avons choisi d'utiliser la conversion chimique de OH en HOBr (réaction 5) par ajout de Br_2 en fin de réacteur.

Toutes les espèces sont détectées en utilisant leur pic parent : $C_3H_8^+$ (m/z = 44), Br_2^+ (m/z = 160), $HOBr^+$ (m/z = 96/98) et NO_2^+ (m/z = 46). Les concentrations absolues du propane, de NO_2 et de Br_2 sont obtenues à partir de la chute de pression en fonction du temps des mélanges stockés dans des ballons calibrés.

B) Résultats

Les mesures des constantes de vitesse ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre avec un large excès de propane par rapport à OH. Les concentrations initiales du radical hydroxyle sont d'environ 5×10^{11} molécules.cm^{-3} et les concentrations de propane varient entre 0,06 et $5{,}18 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3} selon les expériences. La consommation de OH a été suivie en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de propane (Figure III- 2). Une expérience a été faite en l'absence d'alcane (cercle noir) afin de connaître la perte en paroi du radical hydroxyle à chaque température.

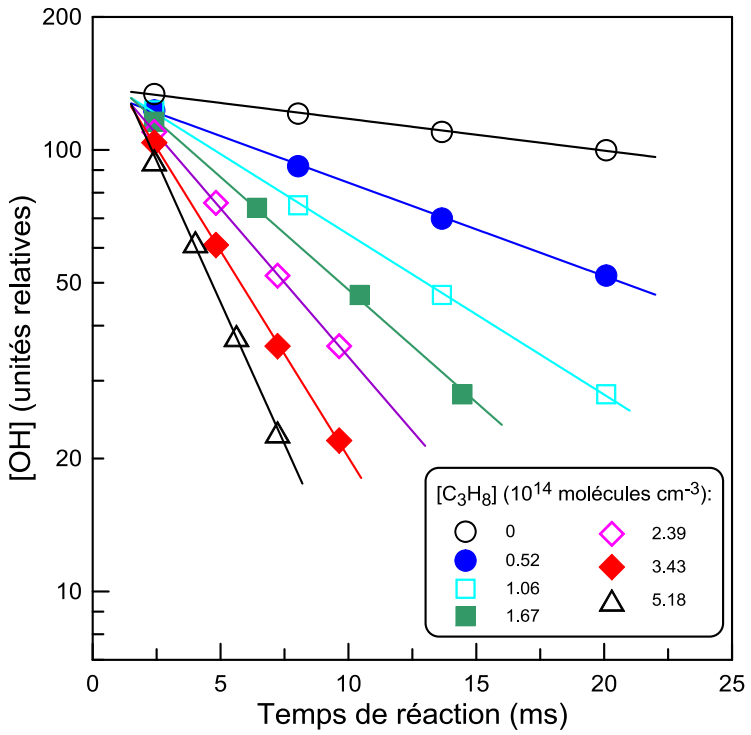


Figure III- 2 : Exemple de cinétique de consommation de OH pour différentes concentrations de propane en excès à 230 K et 1 Torr.

Les pentes des droites obtenues (Figure III- 2) correspondent à la valeur de $k_{10}' = k_{10}[C_3H_8] + k_p'$. Ces valeurs ont été corrigées pour la diffusion de OH dans l'hélium.

Généralement, les corrections ne dépassent pas 10% mais pour quelques cinétiques les corrections atteignent 18%. Enfin, les droites k_{10}' en fonction de la concentration en propane

sont tracées ce qui permet de déterminer la constante de vitesse pour la réaction du propane avec le radical hydroxyle à différentes températures (Figure III- 3).

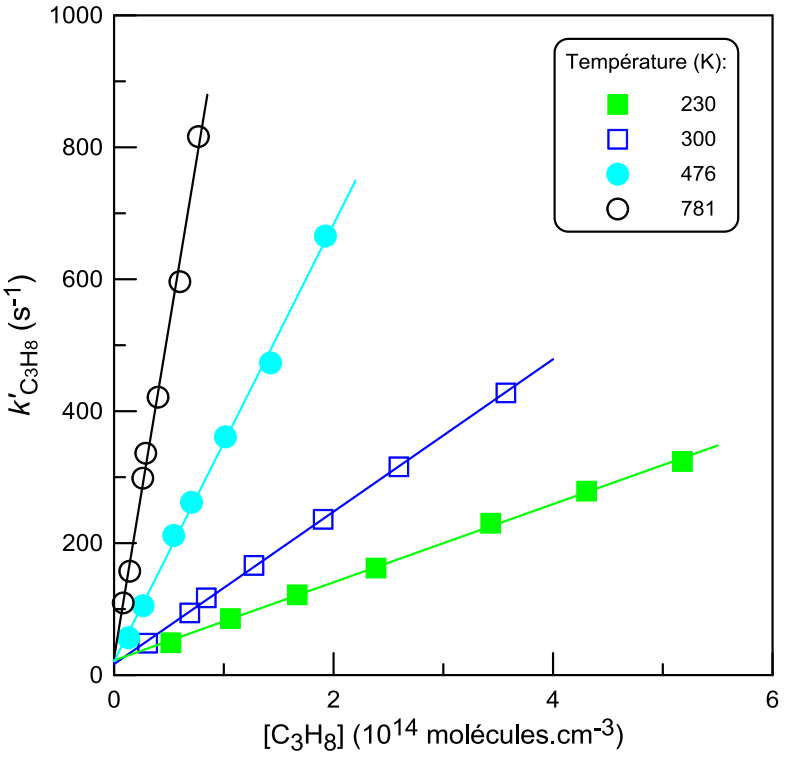


Figure III- 3 : Réaction OH + C_3H_8 : Constantes de vitesse apparentes en fonction de la concentration de propane pour quatre températures différentes : 230, 300, 476 et 781 K à 1 Torr.

L'ordonnée à l'origine (25 ± 10) s^{-1} est en bon accord avec la vitesse de consommation de OH mesurée en l'absence de propane dans le réacteur. Les valeurs des constantes de vitesse en fonction de la température sont données dans le Tableau III- 1.

Tableau III- 1 : Mesure des constantes de vitesse de la réaction propane + OH pour différentes températures comprises entre 230 et 898 K.

T (K)	Nombre de cinétiques	[propane] (10^{14} molécules.cm^{-3})	k_{10} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
230	7	0,52-5,18	0,59	HW
248	7	0,31-3,89	0,69	HW
268	9	0,26-4,06	0,89	HW
300	7	0,31-3,57	1,15	HW
343	7	0,33-2,27	1,49	HW
419	6	0,18-2,49	2,45	BA
476	7	0,13-1,93	3,31	BA
562	6	0,12-1,13	4,38	BA
686	5	0,08-0,93	7,11	BA
781	7	0,08-0,77	10,04	BA
898	7	0,06-0,63	11,97	BA

[a] *incertitude sur k_{10} (15 – 20)%.*

[b] *HW: cire halogénée ; BA: acide borique.*

L'incertitude sur la mesure de la constante de vitesse est de l'ordre de 20% incluant les erreurs statistiques (quelques %) ainsi que les erreurs sur la mesure des débits (5%), de la pression (3%), de la température (1%) et de la concentration absolue des alcanes (<10%). Pour calculer l'incertitude sur notre constante de vitesse, la formule suivante est utilisée :

Incertitude totale = _____

La possible influence de la chimie secondaire sur la valeur de k_{10} a été étudiée à 300 K en faisant varier la concentration en OH, (0,3-1,5) × 10^{12} molécules.cm^{-3}, avec une concentration de propane fixe, 3,3 × 10^{14} molécules.cm^{-3}. La constante de vitesse, k'≈ 400 s^{-1}, a été trouvée comme étant indépendante de la concentration de OH indiquant une contribution négligeable de la chimie secondaire sur nos résultats.

La Figure III- 4 compile les résultats les plus récents pour les études de dépendance en température de la constante de vitesse.

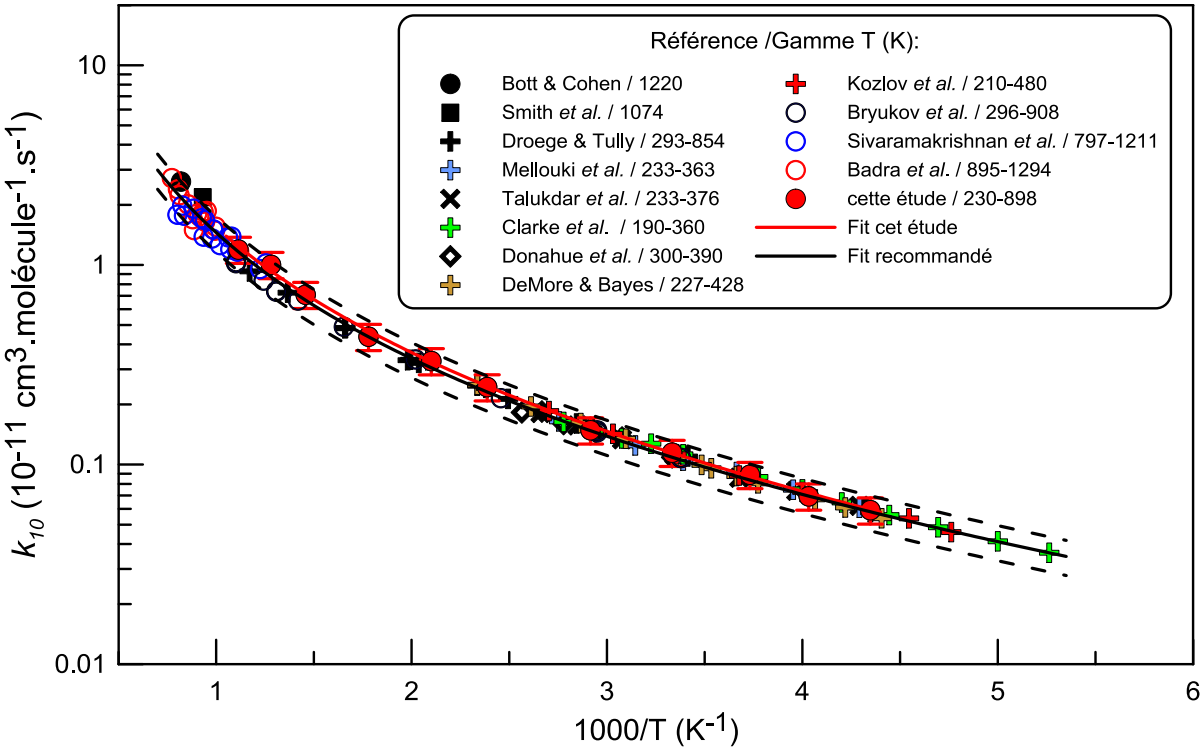


Figure III- 4 : Compilation de l'ensemble des mesures de constante de vitesse en fonction de la température pour la réaction propane + OH. Les valeurs proviennent de : ● Bott & Cohen[41], ■ Smith et al.[42], ✚ Droege & Tully[43], ✚ Mellouki et al.[44], ✖ Talukdar et al.[45], ✚ Clarke et al.[46], ◆ Donahue et al.[47], ✚ DeMore & Bayes[48], ✚ Kozlov et al.[49], ○ Bryukov et al.[50], ○ Sivaramakrishnan et al.[51], ○ Badra et al.[52].

On remarque que nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs obtenues précédemment. L'ensemble des données se trouve entre les deux lignes pointillées qui correspondent à l'expression recommandée ± 20%.

Nos résultats permettent d'obtenir l'expression suivante pour la réaction étudiée :

$$k_{10} = 5{,}1 \times 10^{-17} \times T^{1{,}85} \times \exp(-160/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$$

pour T = 230–898 K avec une incertitude de 20%. En prenant en compte la totalité des résultats, l'expression suivante peut être recommandée pour la réaction C_3H_8 + OH :

$$k_{10} = 2{,}64 \times 10^{-17} \times T^{1{,}93} \times \exp(-114/T)\ cm^3.molécule^{-3}.s^{-1}\ (T = 190–1300\ K)$$

L'excellent accord entre nos résultats et les résultats précédents permet de valider notre nouveau système ainsi que l'approche utilisée pour la mesure de la constante de vitesse. Cette approche sera utilisée pour la suite des expériences.

II- Réactions du n-Pentane et du n-Heptane avec le radical OH

A) Conditions expérimentales

Les réactions :

$$OH + n\text{-}C_5H_{12} \rightarrow \text{produits} \quad (11)$$

$$OH + n\text{-}C_7H_{16} \rightarrow \text{produits} \quad (12)$$

ont été étudiées en utilisant un protocole similaire à celui appliqué pour la réaction du propane avec OH. Pour les études dont la température est comprise entre 248 et 343 K, le réacteur à écoulement basse température est utilisé (Figure III- 5) et pour les températures comprises entre 338 et 900 K, on utilise le réacteur à écoulement haute température (Figure III- 1). Pour les deux réactions, les vitesses d'écoulement varient de 1550 à 5500 cm.s^{-1}.

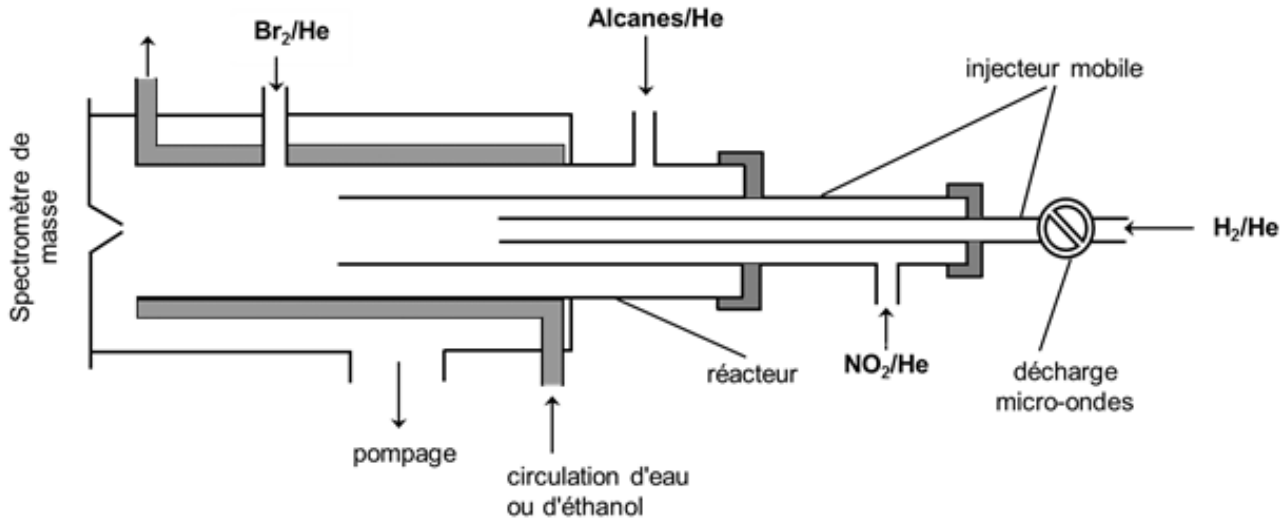


Figure III- 5 : Dispositif expérimental pour l'étude des réactions alcanes + OH avec des températures comprises entre 248 et 343 K.

Pour ces deux études, les radicaux OH ont été générés via la réaction (1). La détection de OH se fait à l'aide de sa conversion chimique en HOBr par ajout de Br_2 (réaction 5) en fin de réacteur.

Toutes les espèces sont détectées en utilisant leur pic parent : $C_5H_{12}^+$ (m/z = 72), $C_7H_{16}^+$ (m/z = 100), Br_2^+ (m/z = 160), $HOBr^+$ (m/z = 96/98) et NO_2^+ (m/z = 46). Les concentrations absolues des alcanes, de Br_2 et de NO_2 sont obtenues à partir de la chute de pression des mélanges stockés dans des ballons calibrés.

B) Résultats pour les réactions du n-Pentane et du n-Heptane avec OH

Les mesures de constante de vitesse ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre avec un large excès de C_5H_{12} et C_7H_{16}. Les concentrations initiales en OH sont d'environ 5×10^{11} molécules.cm^{-3} et les concentrations de n-pentane varient entre 0,09 et $9{,}84 \times 10^{13}$ molécules.cm^{-3} et celle de n-heptane entre 0,08 et $4{,}85 \times 10^{13}$ molécules.cm^{-3}. Les concentrations des alcanes et des radicaux OH ont été enregistrées en fonction du temps de réaction. Cela a permis de voir que la consommation d'alcane était négligeable (moins de 5%) malgré le fait que, dans certaines expériences, des concentrations comparables de OH et d'alcanes ont été utilisées. Une expérience a été faite en l'absence du réactif majoritaire afin de connaître la perte en paroi du radical OH à chaque température.

La Figure III- 6 montre des exemples de constantes de pseudo-premier ordre obtenues à partir des cinétiques de consommation de OH avec le n-pentane à 343 K, réacteur basse température, et 797 K, réacteur haute température. Les constantes de vitesse déterminées à partir des pentes sont présentées dans le Tableau III- 2.

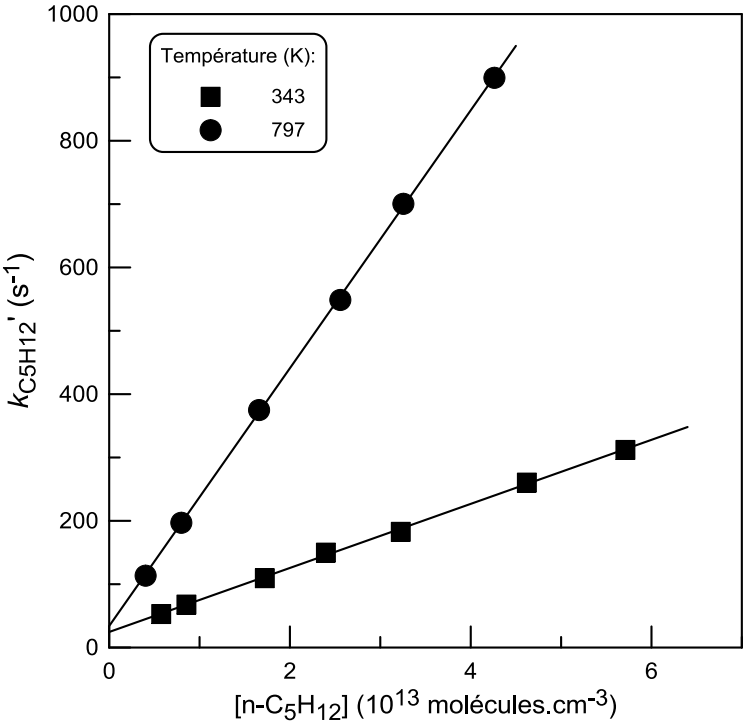


Figure III- 6 : Réaction OH + C_5H_{12} : Constante de vitesse apparente pour 343 K, réacteur basse température, et 797 K réacteur haute température.

Dans certaines conditions expérimentales, la mesure de la constante de vitesse en fonction de la température montre une importante contribution de la réaction hétérogène du radical hydroxyle avec les composés adsorbés sur la surface du réacteur. En effet, une augmentation anormale de la constante de vitesse est observée quand les températures diminuent (Figure III- 7). Ici, on remarque que la pente à 248 K est plus importante qu'à 300 K alors que l'on s'attend à l'inverse. Ce phénomène est présent pour les deux réacteurs et est plus prononcé dans les zones de « basse température » de chacun des réacteurs. Cela signifie que quand la température augmente dans un réacteur l'impact de la chimie hétérogène diminue. Cette zone dite de « basse température » varie selon le composé adsorbé. Ce phénomène n'était pas visible lors de notre étude sur le propane.

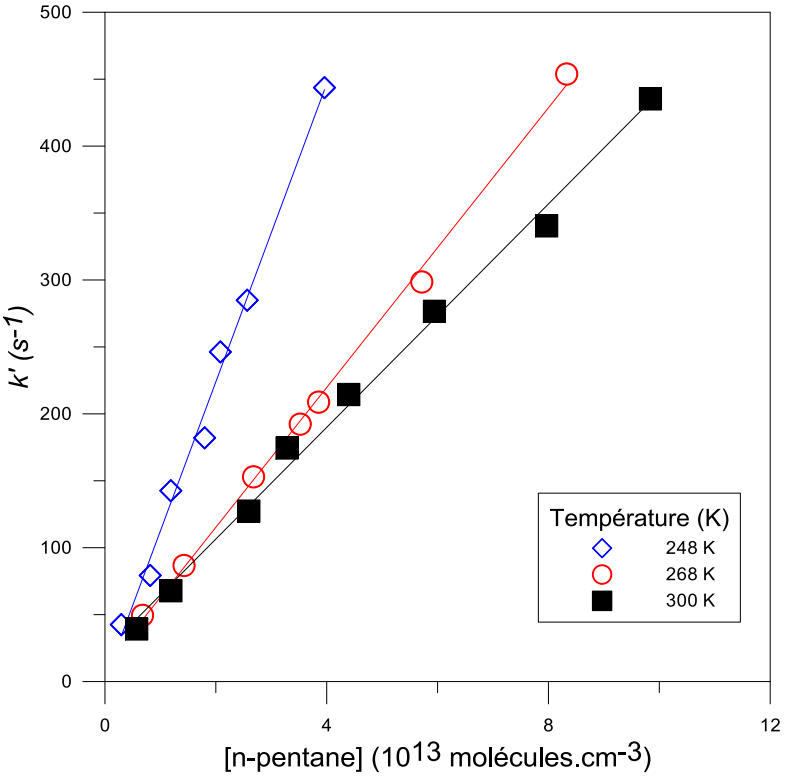


Figure III- 7 : Réaction OH+ C_5H_{12} : Constante de vitesse apparente pour trois températures différentes 248, 268 et 300 K et une pression de 1 Torr.

La Figure III- 8 représente les constantes de vitesse apparentes mesurées pour une température de 343 K dans le réacteur en pyrex (cercle) recouvert de cire halogénée et une température de 338 K dans le réacteur en quartz recouvert d'acide borique (carré).

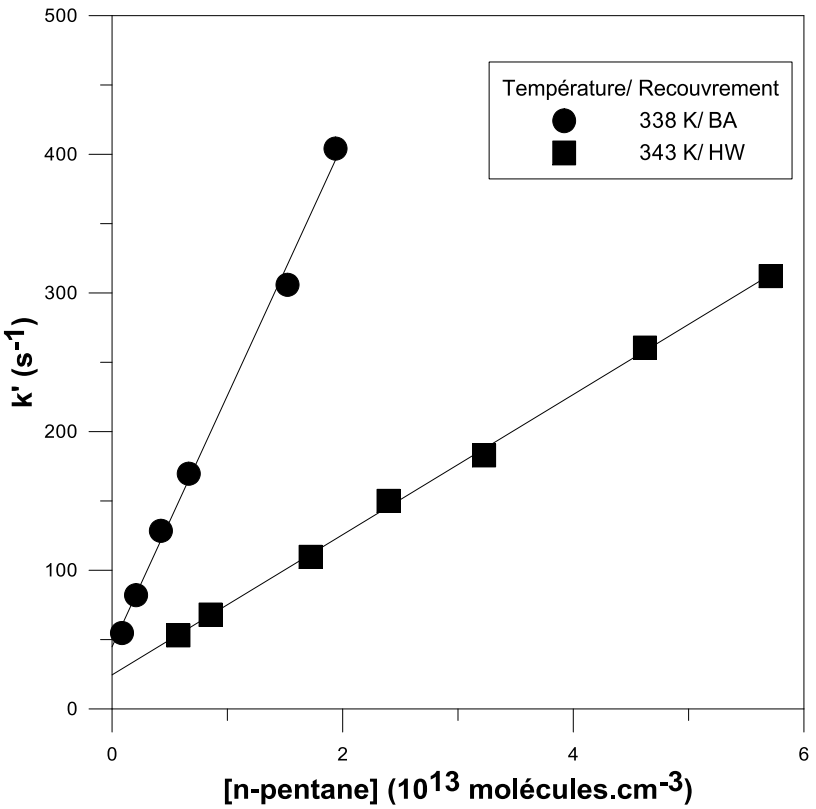


Figure III- 8 : Réaction OH + C_5H_{12} : exemple de constante de vitesse pour deux types de réacteurs, un en pyrex recouvert de cire halogénée (HW) et l'autre en quartz recouvert d'acide borique (BA).

On remarque que les deux droites obtenues sont complètement différentes alors que les deux températures sont très proches. Cela prouve que les réactions hétérogènes dépendent de la surface du réacteur. Ici, il y a un facteur 3,6 entre les deux droites pour une température similaire et dans des conditions expérimentales identiques. Pour le réacteur en pyrex, nous nous situons dans la partie dite « chaude » du réacteur alors que nous sommes dans la zone « froide » du réacteur en quartz. Cette expérience montre que l'impact de la chimie secondaire dépend de la plage de température dans laquelle on travaille et de la surface du réacteur. Ces observations sont autant valables pour la réaction du n-pentane avec OH que pour celle du n-heptane avec OH.

Les données expérimentales ne permettent pas d'avoir d'informations sur le mécanisme de la réaction hétérogène mais on peut noter qu'il y a toujours une dépendance linéaire de la constante de vitesse en fonction de la concentration des alcanes. Cela semble indiquer qu'une réaction bimoléculaire directe entre les radicaux OH et les alcanes, partitionnée entre la phase gazeuse et la surface du réacteur (dans la partie linéaire de l'isotherme de Langmuir[53]), est une étape limitante de l'interaction hétérogène. Nous avons

utilisé le fait que la dépendance de k', en fonction de la concentration d'alcane, est linéaire pour déterminer l'impact de la chimie hétérogène et ainsi pouvoir déterminer la constante de vitesse correspondant à la réaction en phase gazeuse.

La consommation de OH avec le n-pentane et le n-heptane peut se définir de la façon suivante :

$$d[OH]/dt = -k_{\text{mesuré}}[OH][n\text{-}C_5H_{12}] = -\alpha \times k_{11}[OH][n\text{-}C_5H_{12}]$$

$$d[OH]/dt = -k_{\text{mesuré}}[OH][n\text{-}C_7H_{16}] = -\alpha \times k_{12}[OH][n\text{-}C_7H_{16}]$$

où α représente la contribution de la chimie hétérogène. A condition que la consommation du n-pentane ou du n-heptane sur les parois du réacteur soit négligeable par rapport à celle en OH, cette équation peut être considérée comme correspondant à la réaction suivante :

$$\alpha\, OH + n\text{-}C_5H_{12} \rightarrow \text{produits}$$

$$\alpha\, OH + n\text{-}C_7H_{16} \rightarrow \text{produits}$$

avec α représentant le nombre de radicaux OH consommés pour une molécule de C_5H_{12} ou C_7H_{16}. Cette valeur peut être mesurée expérimentalement. A chaque température, des expériences ont été réalisées pour déterminer la valeur du ratio α correspondant à $\Delta[OH]/\Delta[n\text{-pentane}]$ et à $\Delta[OH]/\Delta[n\text{-heptane}]$. L'expérience consiste en la titration successive de la même concentration de radical OH par un excès de n-pentane ou n-heptane puis par un excès de Br_2. La consommation des espèces est mesurée à chaque reprise. La Figure III- 9 présente les résultats obtenus à 338 K pour la titration du radical OH avec le n-heptane et le brome.

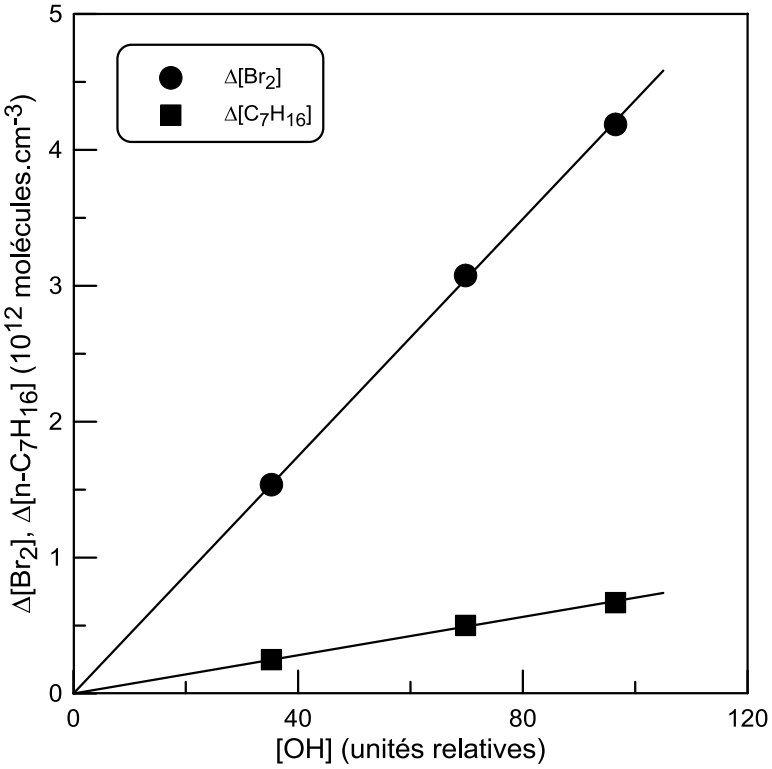


Figure III- 9 : Concentrations de Br_2 et n-heptane consommées par OH à 338K dans un réacteur en quartz recouvert d'acide borique.

On obtient une valeur de α de 6,19. Ce facteur correctif est ensuite appliqué à la constante de vitesse apparente mesurée. Après correction, on obtient, à 338 K, une valeur de $0{,}80 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ pour le réacteur en quartz recouvert d'acide borique et $0{,}86 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ pour le réacteur en pyrex recouvert de cire halogénée pour lequel la contribution de la réaction hétérogène s'avère négligeable. Cette démarche a été appliquée pour les mesures de constantes de vitesse des réactions 11 et 12 à toutes les températures. Le Tableau III- 2 et le Tableau III- 3 donnent les valeurs du ratio α pour chacune des expériences ainsi que les constantes de vitesse obtenues après application de la correction. On constate que la contribution de la réaction hétérogène augmente quand la température diminue et elle est plus élevée dans le cas du n-heptane car cette molécule est plus lourde que le n-pentane. Bien que les valeurs absolues des coefficients de corrections soient dans certains cas élevées, l'erreur sur leur détermination a été estimée à moins de 15%, ce qui conduit à une incertitude de l'ordre de 25% sur les mesures de k_{11} et k_{12}.

Tableau III- 2 : Réaction OH + n-pentane : constante de vitesse en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	[n-pentane] (10^{13} molécules.cm^{-3})	α ($\Delta[OH]/\Delta[C_5H_{12}]$)[a]	k_{11} (10^{-11} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
248	7	0,30-3,96	3,65	0,31	HW
268	7	0,68-8,33	1,58	0,33	HW
300	8	0,57-9,84	1,00	0,42	HW
338	6	0,09-1,94	3,63	0,46	BA
343	7	0,58-5,71	1,00	0,51	HW
371	6	0,49-6,60	1,85	0,55	BA
419	6	0,26-6,13	1,73	0,64	BA
476	6	0,54-4,63	1,49	0,74	BA
562	6	0,47-5,89	1,46	1,01	BA
686	6	0,58-4,64	1,29	1,46	BA
733	6	0,43-3,92	1,13	1,64	BA
797	6	0,40-4,26	1,00	2,03	BA
900	6	0,25-4,81	1,00	2,46	BA

[a] *l'incertitude sur α et sur k_{11} est respectivement proche de 15 et 25%.*

[b] *HW: cire halogénée; BA: acide borique.*

Tableau III- 3 : Réaction n-heptane + OH : constante de vitesse mesurée en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	[n-heptane] (10^{13} molécules.cm^{-3})	α ($\Delta[OH]/\Delta[C_7H_{16}]$)[a]	k_{12} (10^{-11} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
248	5	0,09-0,37	23,4	0,54	HW
268	6	0,08-1,45	6,50	0,59	HW
300	6	0,24-4,66	2,20	0,67	HW
338	8	0,09-2,15	6,19	0,80	BA
343	8	0,32-3,81	1,00	0,86	HW
375	8	0,09-2,38	2,60	0,94	BA
420	7	0,20-3,83	2,00	1,11	BA
476	6	0,15-2,00	1,74	1,35	BA
562	6	0,34-2,40	1,58	1,57	BA
686	6	0,19-2,03	1,14	2,06	BA
800	7	0,27-4,85	1,00	2,68	BA
896	6	0,17-2,54	1,00	3,37	BA

[a] *l'incertitude sur α et sur k_{12} est respectivement proche de 15 et 25%.*

[b] *HW: cire halogénée; BA: acide borique.*

Il convient de noter que la méthode de correction appliquée implique que la consommation d'alcanes sur les parois est négligeable comparée à celle des radicaux OH. Dans nos études, cette condition est respectée et la procédure de correction semble justifiée comme l'indique la cohérence de nos résultats avec les deux réacteurs et le bon accord entre nos valeurs et les études précédentes.

La Figure III- 10 et la Figure III- 11 compilent l'ensemble des constantes de vitesse des réactions de OH avec le n-pentane et le n-heptane obtenues avec les deux réacteurs lors de cette étude ainsi que les données issues de la littérature.

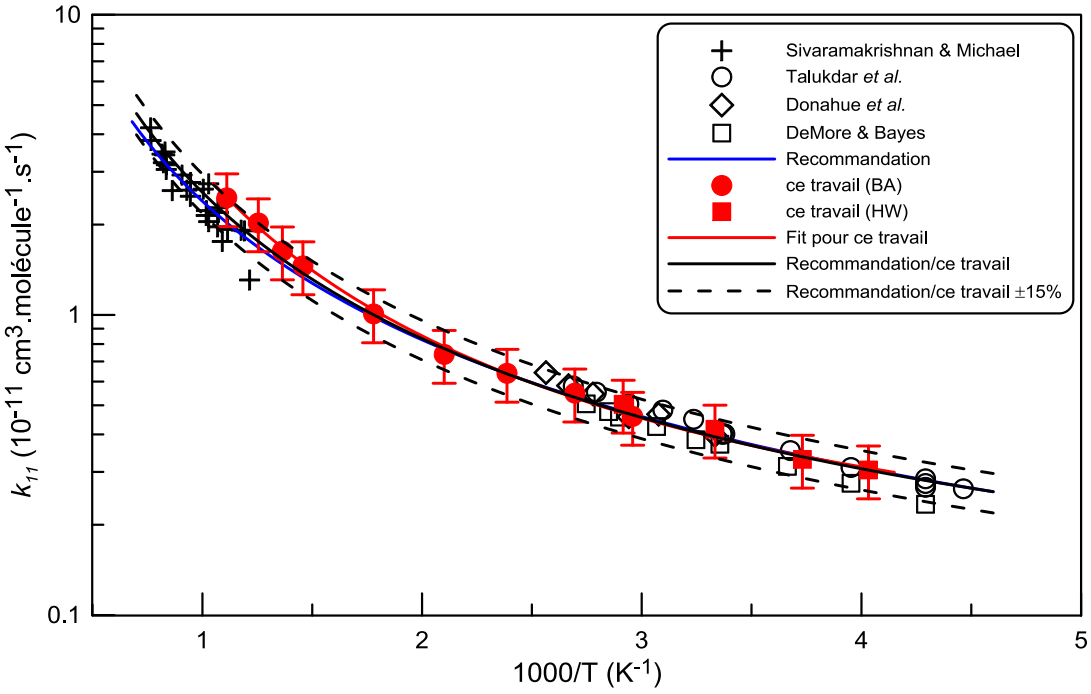


Figure III- 10 : Réaction OH +n- pentane : compilation des données pour la constante de vitesse en fonction de la température. Les valeurs proviennent de : + Sivaramakrishnan &Michael[51], ○ Talukdar et al.[45], ◇ Donahue et al.[47], □ DeMore &Bayes[48], — recommandation[51].

En comparant nos résultats obtenus avec le réacteur en pyrex (carré rouge) et avec le réacteur en quartz (rond rouge), on observe que nos valeurs sont en excellent accord les unes avec les autres, permettant de valider l'approche utilisée pour la détermination du facteur α. Ensuite, on remarque que pour les basses températures (< 400 K) et les hautes températures (> 800 K) nos résultats sont en excellent accord avec les données déjà existantes dans la littérature. En outre, nos résultats permettent de faire la jonction entre ces deux zones en comblant les lacunes dans la base de données cinétiques entre 400 et 800 K. Ces valeurs sont

également très proches de la recommandation actuelle (ligne bleue) confirmant ainsi la formule recommandée par Sivaramakrishnan & Michael[51].

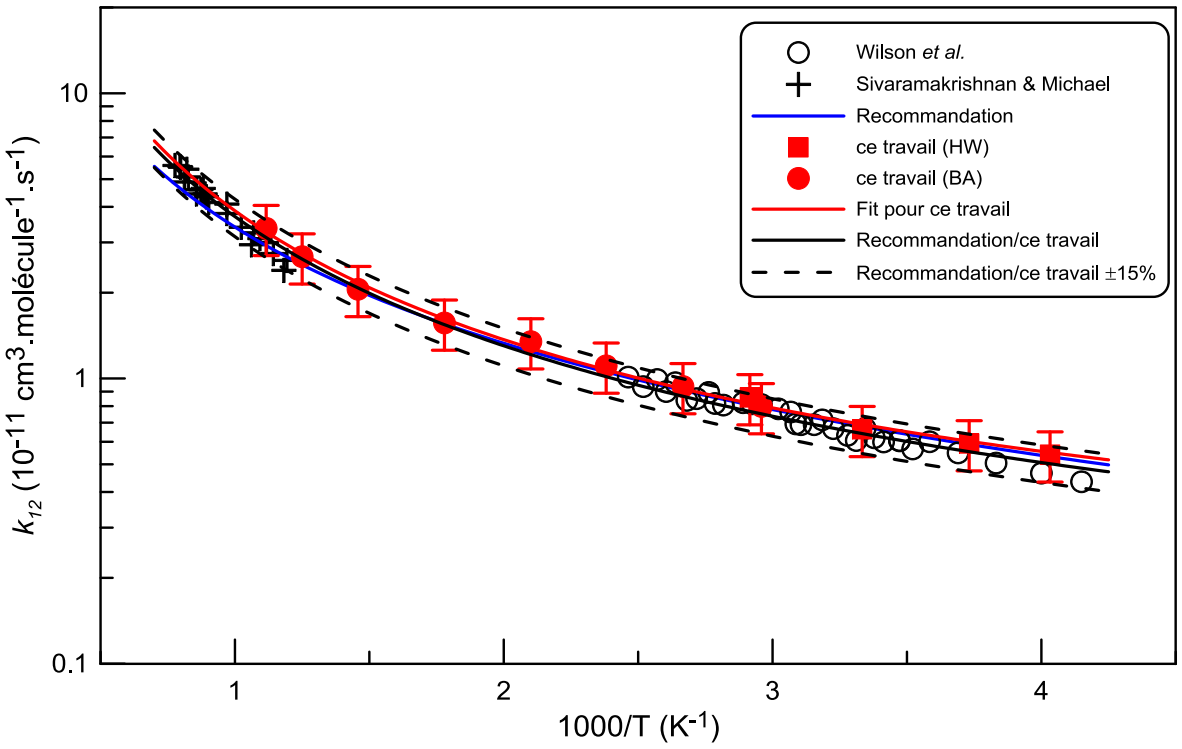


Figure III- 11 : Réaction n-heptane + OH : compilation des données de la constante de vitesse en fonction de la température. Les données proviennent de : ○ Wilson et al.[54], + Sivaramakrishnan &Michael[51], — recommandation[51].

Les constantes de vitesse mesurées pour les réactions du n-pentane et du n-heptane avec OH peuvent être représentées sous la forme d'une expression à trois paramètres :

$k_{11} = 5{,}8 \times 10^{-18} \times T^{2,2} \times \exp(260/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 248–900 K) avec une incertitude de 20%.

$k_{12} = 2{,}7 \times 10^{-16} \times T^{1,70} \times \exp(138/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 248–896 K) avec une incertitude de 20%.

En combinant les données actuelles avec celles d'études antérieures, les expressions suivantes pour k_{11} et k_{12} peuvent être recommandées :

$k_{11} = 9{,}0 \times 10^{-17} \times T^{1,8} \times \exp(120/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 220–1300 K)

$k_{12} = 3{,}75 \times 10^{-16} \times T^{1,65} \times \exp(101/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 240–1300 K)

Les lignes en pointillé correspondent à ces équations ±15%, on observe que toutes les données existantes tombent dans cette gamme.

Conclusion

Nous avons mis au point un nouveau réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse à faisceau moléculaire modulé qui permet de réaliser des études cinétiques à des températures allant jusqu'à 1000 K. La dépendance en température de la réaction propane + OH a été mesurée entre 230 et 898 K et les résultats obtenus sont en excellent accord avec l'ensemble des données précédentes. Cet aspect permet de valider le nouveau système ainsi que l'approche utilisée pour mesurer la constante de vitesse

Les constantes de vitesse des réactions du n-pentane et du n-heptane avec les radicaux OH ont été mesurées sur une plage de température allant de 248 à 900 K pour le n-pentane et de 248 à 896 K pour le n-heptane permettant de combler le manque de données cinétiques entre 400 et 800 K.

Pour chacune des trois réactions, de nouvelles expressions pour les constantes de vitesse ont été suggérées pour une utilisation éventuelle dans les modèles atmosphériques et les modèles de combustion :

$k_{C3H8+OH} = 2{,}64 \times 10^{-17} \times T^{1{,}93} \times \exp(-114/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 190–1300 K)

$k_{C5H12+OH} = 9{,}0 \times 10^{-17} \times T^{1{,}8} \times \exp(120/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 220–1300 K)

$k_{C7H16+OH} = 3{,}75 \times 10^{-16} \times T^{1{,}65} \times \exp(101/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 240–1300 K)

Chapitre 4 : Réactions des radicaux OH avec des nitrates d'alkyles

Lors des réactions entre les nitrates d'alkyles et les radicaux OH, la réaction procède via l'arrachement d'un atome d'hydrogène présent sur l'un des carbones. Lors de notre travail, nous nous sommes uniquement intéressés à l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le carbone en position α par rapport au groupement $–ONO_2$ car il conduit à la formation d'un radical alkyle α substitué :

$$OH + R_1R_2CHONO_2 \rightarrow R_1R_2C^{\bullet}ONO_2 + H_2O \qquad (13)$$

Le radical ainsi formé est connu pour être instable et se dissocie spontanément sans barrière énergétique[55] pour former un composé carbonylé et NO_2 :

$$R_1R_2C^{\bullet}ONO_2 \rightarrow R_1R_2CO + NO_2$$

A cet égard, les mesures des rendements de formation des composés carbonylés fournissent des informations sur le rapport de branchement de la réaction d'arrachement de H sur le carbone α.

Dans ce chapitre, nous présentons les mesures de dépendance en température de la constante de vitesse totale pour dix nitrates différents : nitrate d'éthyle, nitrate de propyle, nitrate d'isopropyle, nitrate de 1-butyle, nitrate d'isobutyle, nitrate de néopentyle, nitrate de pentyle, nitrate d'isopentyle, nitrate de 1-butyle 2-méthyle et nitrate de 1-hexyle. Les rapports de branchement des produits carbonylés ont été mesurés pour les six premiers nitrates de la liste. Certains de ces nitrates n'étant pas commercialisés, il a fallu les synthétiser au laboratoire (chapitre 2-I-A-3). Les structures ainsi que les constantes de vitesse à température ambiante sont visibles dans le Tableau IV- 1.

Tableau IV- 1 : Structures et constantes de vitesse à température ambiante pour les dix nitrates étudiés.

Nom du composé	Structure	k à 300K ($cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$)	Ea ($kJ.mol^{-1}$)
Nitrate d'éthyle		$1,80 \times 10^{-13}$	3,28
Nitrate de propyle		$7,31 \times 10^{-13}$	-1.16
Nitrate d'isopropyle		$2,87 \times 10^{-13}$	1,91
Nitrate de 1-butyle		$1,76 \times 10^{-12}$	NA
Nitrate d'isobutyle		$1,60 \times 10^{-12}$	NA
Nitrate de néopentyle		$8,70 \times 10^{-13}$	NA
Nitrate de 1-pentyle		$4,10 \times 10^{-12}$	NA
Nitrate d'isopentyle		$2,54 \times 10^{-12}$	NA
Nitrate de 1-butyle 2-méthyle		$2,36 \times 10^{-12}$	NA
Nitrate de 1-hexyle		NA	NA

I- Etudes cinétiques et mécanistiques de six nitrates d'alkyles

A) Conditions expérimentales

L'ensemble des expériences a été réalisé à l'aide d'un réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse quadripolaire avec ionisation par impact électronique. Les réactions :

$$OH + RONO_2 \rightarrow \text{produits} \qquad (13)$$

ont été étudiées pour des températures comprises entre 248 et 538 K et une pression totale d'hélium de 1 Torr. Lors de ces expériences, deux systèmes différents ont été utilisés. Pour les températures comprises entre 248 et 355 K, le réacteur à écoulement basse température a été utilisé (Figure IV- 1) et pour celles comprises entre 300 et 538 K, le réacteur à écoulement

haute température a été utilisé (Figure IV- 2). Lors de nos expériences la température minimale a été limitée par l'impact de la chimie hétérogène qui se manifeste par une augmentation anormale de la constante de vitesse quand la température diminue. La température maximale est limitée par la décomposition thermique des nitrates. Les études ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre avec un large excès de nitrate par rapport au radical OH.

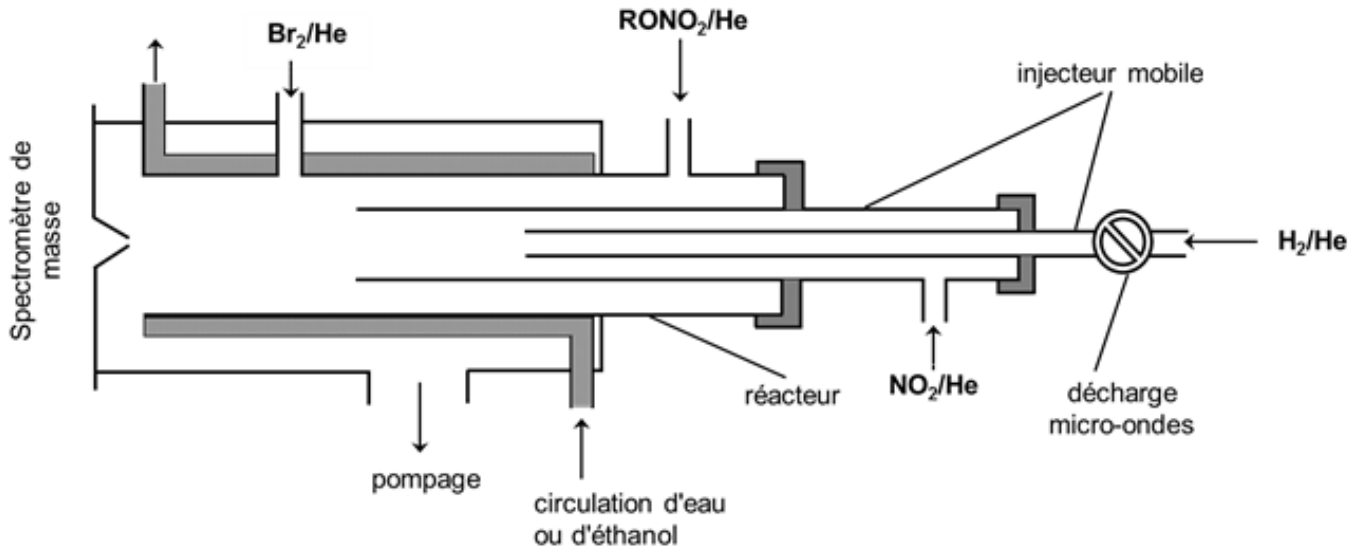


Figure IV- 1 : Dispositif expérimental pour les réactions nitrates + OH dans le domaine de température 248-355 K.

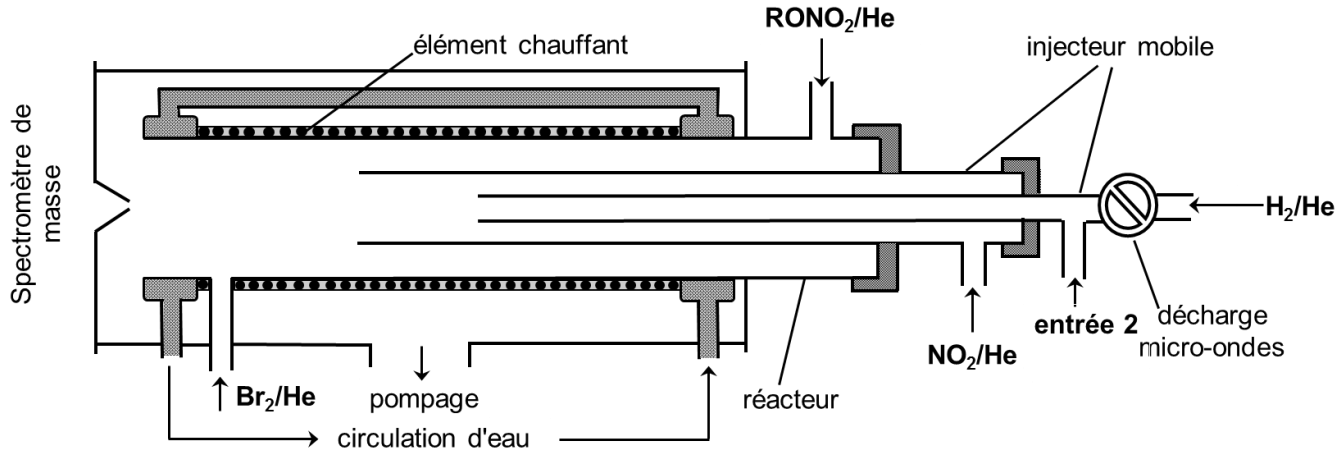


Figure IV- 2 : Dispositif expérimental pour les réactions nitrates + OH dans le domaine de température 300-538 K.

Pour ces études, les radicaux OH ont été générés de deux façons différentes. La première consiste en la réaction entre l'atome d'hydrogène et NO_2 :

$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$ (1)

$k_1 = (1,47 \pm 0,26) \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 195-2000 K) (Su *et al.*)[25]

et la seconde entre l'eau et l'atome de fluor :

$F + H_2O \rightarrow OH + HF$ (2)

$k_2 = 1,4\times10^{-11} \times \exp[(0 \pm 200)/T]$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 200-380 K) (DeMore *et al.*)[26]

Les atomes d'hydrogène et de fluor proviennent respectivement de la dissociation de H_2 et F_2 lors de leur passage à travers la décharge micro-ondes. L'utilisation de ces deux sources de OH permet d'être sûr qu'il n'y a pas de réactions secondaires liées à leur mode de production.

La détection directe de OH étant difficile à cause de la contribution de l'eau sur la masse de son pic parent (m/z = 17), nous avons choisi d'utiliser la conversion chimique de OH en HOBr par ajout de Br_2 en fin de réacteur, 5 cm avant le cône de prélèvement, pour la détection.

$OH + Br_2 \rightarrow HOBr + Br$ (5)

$k_5 = 1,96 \times 10^{-9} \times T^{-0,67}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 230-766 K) (Bryukov *et al.*)[50]

Lors de nos expériences, les espèces suivantes sont détectées en utilisant leur pic parent : Br_2^+ (m/z = 160), $HOBr^+$ (m/z = 96/98), NO^+ (m/z = 30), H_2O^+ (m/z = 18) et NO_2^+ (m/z = 46). Les concentrations absolues de Br_2, NO_2, des nitrates, de l'acétone et des aldéhydes formés sont obtenues à partir de la chute de pression des mélanges stockés dans des ballons calibrés.

B) Nitrate d'isopropyle (IPN) + OH

Pour la réaction des radicaux OH avec le nitrate d'isopropyle :

$(CH_3)_2CHONO_2 + OH \rightarrow$ produits (14)

nous avons mesuré la constante de vitesse totale et le rapport de branchement pour la voie d'arrachement de l'atome d'hydrogène tertiaire menant à la formation de l'acétone :

$OH + (CH_3)_2CHONO_2 \rightarrow (CH_3)_2C^{\bullet}ONO_2 + H_2O$

$\hookrightarrow (CH_3)_2CO + NO_2$ (14a)

En plus des masses indiquées précédemment, l'acétone est détecté sur son pic parent ($C_3H_6O^+$ m/z = 58) et le nitrate d'isopropyle sur la masse d'un fragment ($CH_3CHONO_2^+$ m/z = 90) car plus intense que son pic parent ($(CH_3)_2CHONO_2^+$) m/z = 105).

Mesure de la constante de vitesse

La constante de vitesse a été mesurée entre 268 et 355 K par méthode absolue et par méthode relative par rapport à la réaction de Br_2 avec OH. Le seul système utilisé pour cette réaction est le réacteur à écoulement basse température (Figure IV- 1).

Méthode absolue

Pour la mesure de la constante de façon absolue, les expériences ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre avec un excès de nitrate d'isopropyle. Les concentrations initiales en OH sont comprises entre 3 et 8 × 10^{11} molécules.cm^{-3} et les concentrations d'IPN entre 0,2 et 22,4 × 10^{14} molécules.cm^{-3}. Les vitesses d'écoulement varient de 900 à 1440 cm.s^{-1}. La consommation de OH a été suivie en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de nitrate (Figure IV- 3). De même, la concentration d'IPN a été suivie en fonction du temps. Cela a permis de voir que sa consommation était négligeable (moins de 5%) car largement en excès par rapport aux concentrations de OH. Une expérience est faite, en l'absence de nitrate dans le réacteur, afin de connaître la perte en paroi du radical OH pour chacune des températures (losanges noirs sur la Figure IV- 3).

Les pentes des droites obtenues (Figure IV- 3) correspondent à la valeur de k_{13}' pour chacune des concentrations d'IPN. Ces valeurs ont été corrigées pour la diffusion de OH dans l'hélium. Les corrections sont généralement inférieures à 10%, mais dans quelques cas les corrections atteignent 25%.

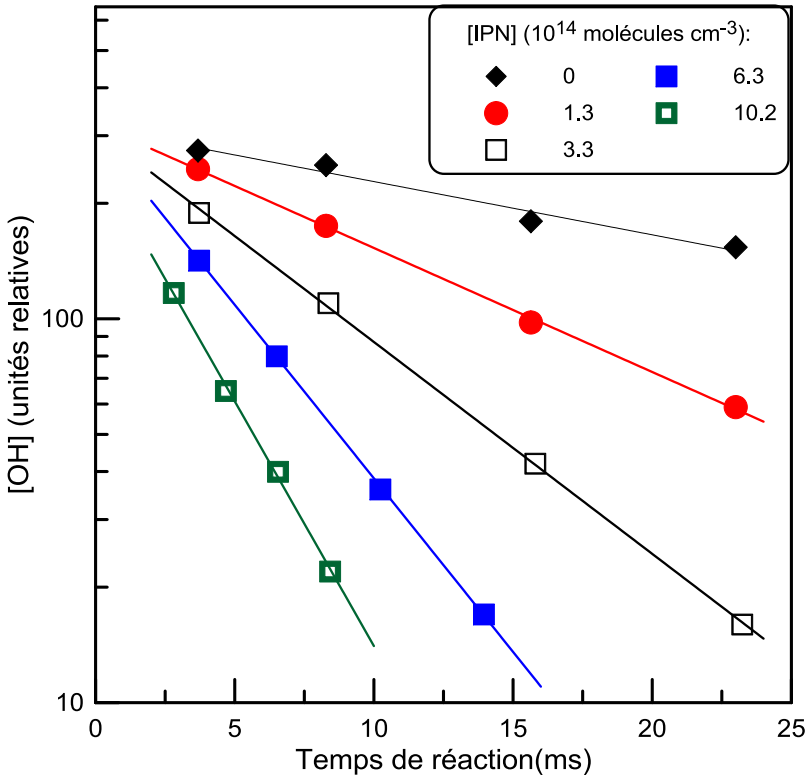


Figure IV- 3 : Exemple de cinétique de consommation de OH pour des concentrations d'IPN comprises entre 0 et 10,2×10^{14} molécules.cm^{-3} à 293 K et 1 Torr, source OH (H+NO$_2$).

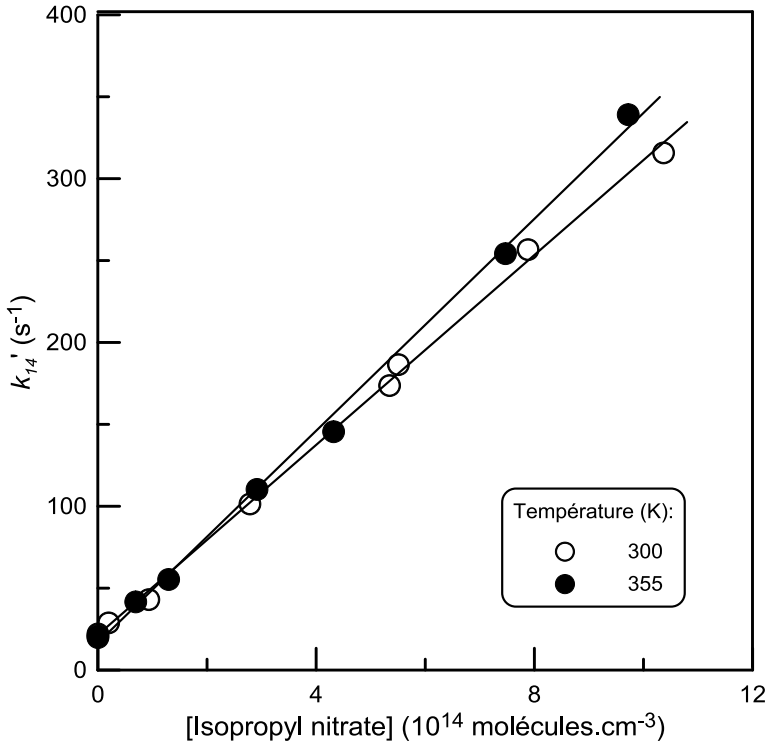


Figure IV- 4 : Réaction OH+ IPN : Constante de vitesse apparente pour deux températures différentes 300 et 355 K.

La Figure IV- 4 représente la constante de vitesse de pseudo-premier ordre, $k_{14}' = k_{14}[IPN]+k_p$. La pente de la droite correspond à la constante de vitesse k_{14} et l'ordonnée à l'origine correspond à la perte en paroi de OH, k_p, pour chacune des températures. On remarque que les pertes sont d'environ 20 s^{-1} ce qui est proche des valeurs obtenues lors de nos expériences en l'absence de nitrate.

L'ensemble des données obtenues avec les différentes approches se trouve dans le Tableau IV- 3 et la Figure IV- 6 présente les valeurs des études précédentes ainsi que nos résultats. Des expériences à plus faible température ont été réalisées mais un accroissement anormal de la constante de vitesse a été observé. Cette augmentation est due à une réaction hétérogène du radical hydroxyle avec les nitrates adsorbés sur la paroi du réacteur. Pour cette raison, les mesures de constante de vitesse ont été limitées à des températures relativement élevées.

Méthode relative

Pour les mesures de la constante de vitesse par méthode relative, la réaction OH + Br_2 est utilisée comme réaction de référence. Cette approche consiste en la titration rapide de la concentration initiale du radical OH, $[OH]_0$, par un mélange d'IPN et de Br_2 en excès. La mesure du rendement en HOBr est réalisée en fonction du rapport IPN/Br_2. La concentration de HOBr formé, $[HOBr]_f$, est déterminée par la quantité de $[OH]_0$ réagissant avec Br_2 à l'aide de la formule suivante :

A l'aide de la fonction dérivée, on obtient :

La concentration initiale en OH correspond au signal de HOBr en l'absence de nitrate d'isopropyle dans le système. Au final, l'expression précédente peut s'écrire :

Ainsi, lors de nos expériences, le signal de HOBr est dans un premier temps détecté en absence d'IPN, dans ce cas $[HOBr]_i = [OH]_0$, puis dans un second temps en présence de IPN et de Br_2 dans le système, ce qui correspond à la fraction de $[OH]_0$ ayant réagi avec Br_2. La concentration initiale des radicaux OH est de l'ordre de $2{,}0 \times 10^{12}$ molécules.cm^{-3}. Les concentrations du nitrate et de Br_2 sont visibles dans le Tableau IV- 2 et le temps de réaction est de 20 ms.

La Figure IV- 5 montre les données expérimentales à 277 et 347 K avec une pression de 1 Torr. A l'aide des données, les droites (($[OH]_0$/ [HOBr])-1) en fonction de ([IPN]/[Br_2]) sont tracée. Les pentes des droites correspondent au rapport k_{14}/k_5. La valeur de k_5 étant connue, la valeur de k_{14} est facilement déterminée. Pour k_5, l'expression d'Arrhénius suivante, $1{,}9 \times 10^{-11} \times \exp(235/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}, a été utilisée. Cette expression se base sur les valeurs obtenues lors des études précédentes de Bedjanian *et al.*[56] ainsi que Gilles *et al.*[57]. Le Tableau IV- 2 montre les résultats obtenus avec cette approche ainsi que les conditions expérimentales.

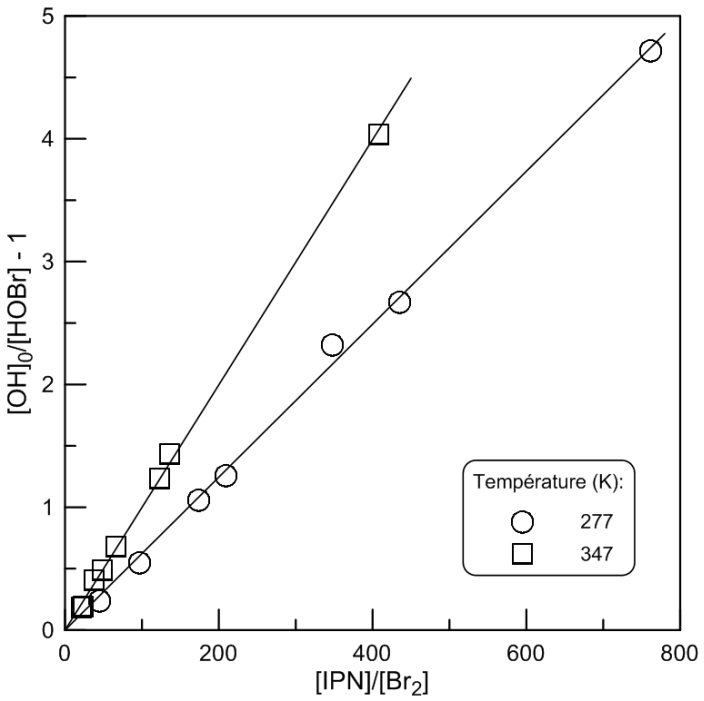


Figure IV- 5 : Détermination du rapport k_{14}/k_5 pour différentes valeurs du ratio [IPN]/[Br_2] à 277 et 347 K et une pression de 1 Torr.

Tableau IV- 2 : Conditions expérimentales et résultats obtenus de manière relative pour la mesure de la constante de vitesse de la réaction IPN + OH.

T (K)	Nombre de cinétiques	[IPN] (10^{14} molécules.cm^{-3})	[Br_2] (10^{12} molécules.cm^{-3})	k_{14} (10^{-13} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]
277	7	3,9-4,6	0,9-9,4	2,75
313	7	3,8-5,3	0,5-42	3,06
347	8	4,6-4,8	1,1-22	3,74

[a] *l'incertitude sur k_{14} est d'environ 20%.*

Dépendance en température

Les valeurs des constantes de vitesse mesurées à l'aide des méthodes relative et absolue se trouvent dans le Tableau IV- 3. L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de 15%, incluant les erreurs statistiques (quelques %), la mesure des débits (5%), la pression (3%), la température (1%) ainsi que la concentration absolue des espèces (< 10%).

Tableau IV- 3 : Tableau récapitulatif des constantes de vitesse mesurées pour la réaction IPN + OH avec des températures comprises entre 268 et 355 K.

T (K)	Nombre de cinétiques	[IPN] (10^{14} molécules.cm^{-3})	k_{14} (10^{-13} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Méthode [b]
268	7	0,80-8,77	3,02	AM/H + NO_2
273	7	0,08-10,54	2,68	AM/F + H_2O
277	7	0,36-4,34	2,75	RM
293	7	1,32-10,23	3,02	AM/H + NO_2
300	7	0,20-10,37	2,90	AM/F + H_2O
313	7	0,06-0,51	3,06	RM
320	11	1,07-10,93	3,06	AM/F + H_2O
330	7	1,80-10,66	3,33	AM/H+NO_2
340	8	1,38-8,90	3,21	AM/F + H_2O
347	8	0,08-0,77	3,74	RM
355	7	0,69-9,72	3,29	AM/F + H_2O

[a] *l'incertitude sur k_{14} est d'environ 15%.*

[b] *AM/H+NO_2 et AM/F+H_2O : méthode absolue avec les réactions H + NO_2 et F + H_2O comme source de OH; RM : méthode relative avec OH + Br_2 comme réaction de référence.*

L'ensemble des résultats obtenus est visible sur la Figure IV- 6 avec les autres données déjà existantes pour la réaction IPN + OH.

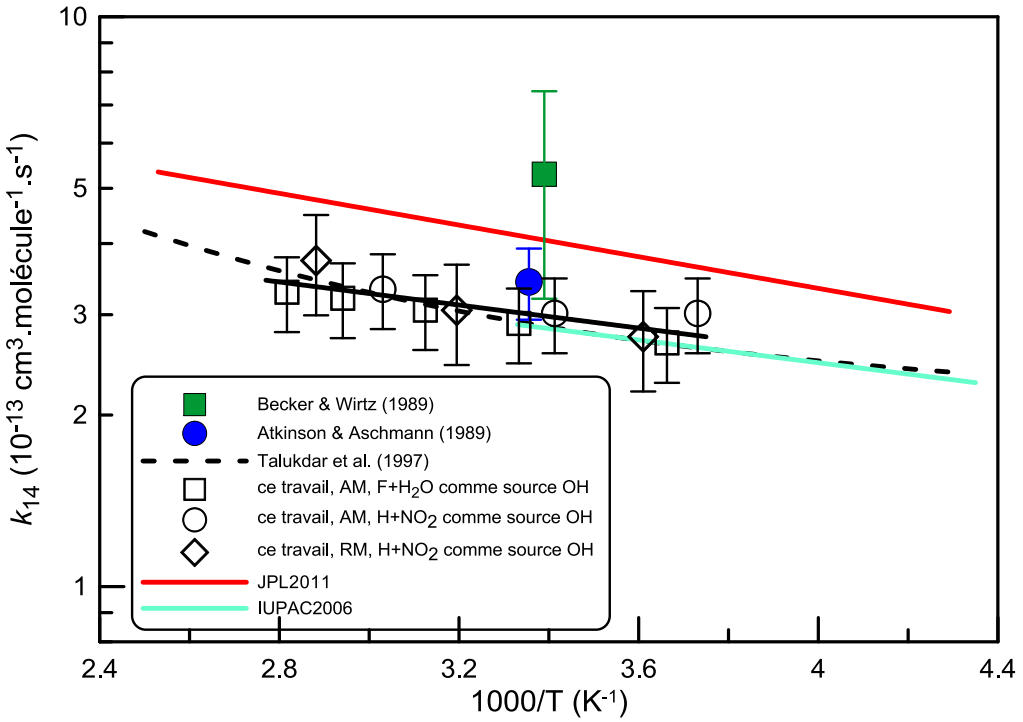


Figure IV- 6: Ensemble des valeurs de constante de vitesse pour la réaction IPN+OH; AM : méthode absolue et RM : méthode relative. Les données proviennent ■ Becker & Wirtz[58], ● Atkinson & Aschmann[59], - - -Talukdar et al.[14], —— IUPAC[60], —— JPL[61].

Lors de nos expériences, les valeurs obtenues à l'aide des méthodes relative (losanges) et absolues (cercles et carrés vides) sont très proches les unes des autres, ce qui montre un impact négligeable de la chimie secondaire lors de nos études. A l'aide de l'ensemble de nos résultats, une nouvelle expression d'Arrhenius a été proposée pour la réaction IPN + OH :

$k_{14} = (6{,}6 \pm 1{,}2) \times 10^{-13} \times \exp((-233 \pm 56)/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} avec une incertitude de 15%

Les valeurs obtenues à température ambiante sont en excellent accord avec les valeurs de Atkinson & Aschman[59] ainsi que Talukdar *et al.*[14]. De plus, pour la dépendance en température, l'ensemble de nos valeurs est en bon accord avec les données de Talukdar *et al.*[14] ainsi qu'avec la recommandation IUPAC[60] de 2006. Par contre, nos valeurs sont éloignées de l'évaluation de la NASA JPL[61] de 2011. Cette différence est due au fait que cette recommandation ne prend en compte que les données à température ambiante. L'étude de Becker & Wirtz[58] surestime la constante de vitesse à cette température entrainant une surestimation de l'évaluation.

Rapport de branchement de l'acétone

La formation d'un produit issu de la réaction (14) a clairement été observée sur la masse 58 et a été attribuée à l'acétone. Nous avons décidé de suivre l'acétone plutôt que NO_2 car sur la masse 46, il y a une grande contribution liée à la présence de NO_2 dans le système pour former OH. Un exemple de cinétique de formation de l'acétone et de la consommation de OH est visible sur la Figure IV- 7.

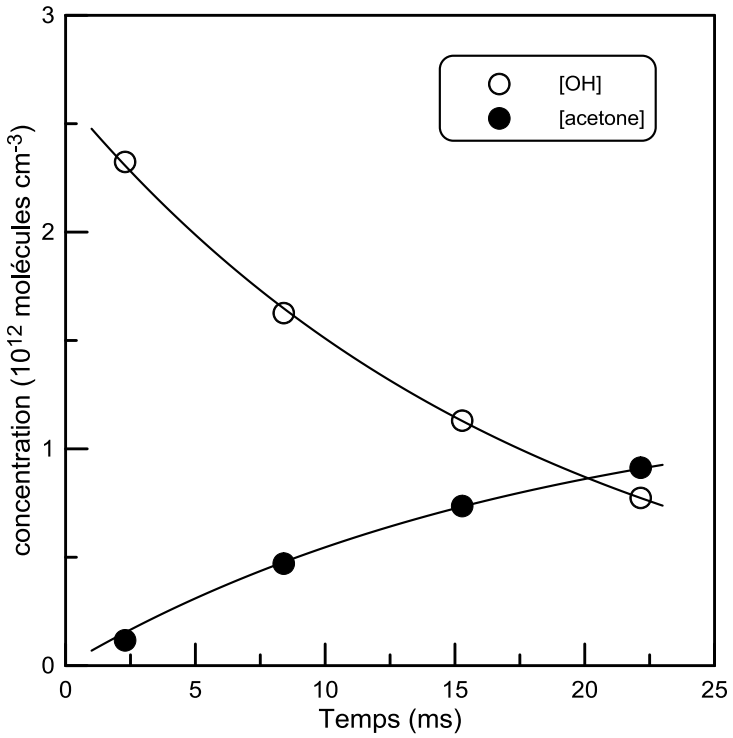


Figure IV- 7 : Exemple de cinétique de consommation de OH et de formation d'acétone pour la réaction IPN + OH : T = 300 K ; [IPN] = 1,3×10^{14} molécules.cm^{-3} ; source OH (F+H_2O).

Les deux lignes représentent la simulation des résultats expérimentaux pour la consommation de OH et la formation d'acétone en fonction du temps. Un profil temporel du produit est obtenu à l'aide de l'expression suivante :

$$[\text{Produit}] = \alpha \times (k' - k_p')/k' \times [\text{OH}]_0 \times (1 - \exp(-k't))$$

avec α le rapport de branchement de l'acétone, k' et k_p' constantes de vitesse apparentes de consommation de OH en présence et en l'absence (perte hétérogène) de nitrate dans le réacteur. α est le seul paramètre qui a été modifié lors de la simulation. Pour l'exemple de la Figure IV- 7, on a k_p= 19 s^{-1} et k'= 55 s^{-1}. La valeur de α obtenue à partir du meilleur fit du profil de l'acétone de la Figure IV- 7 est de 0,76.

La mesure de ce rapport de branchement est réalisée sur une plage de température allant de 277 à 355 K. L'expérience consiste à suivre la consommation du radical OH en suivant HOBr et la formation de l'acétone. Pour cela, les concentrations initiales de OH et d'IPN ont été largement modifiées. Les concentrations en OH ont varié entre 0,28 et $2,5 \times 10^{12}$ molécules.cm^{-3} et celles du nitrate de 0,2 à $3,7 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3}. Le temps de réaction moyen est d'environ 20 ms. La formation de l'acétone a été suivie sur la masse 58 avec et sans OH dans le système, en allumant et éteignant la décharge micro-ondes. La consommation de OH correspond à la différence du signal de HOBr, décharge allumée, avec et sans le nitrate dans le réacteur. Pour réaliser ces expériences, les deux sources de radicaux OH ont été utilisées. Un exemple est visible sur la Figure IV- 8 et on peut voir qu'il y a un très bon accord entre les valeurs obtenues avec les deux sources différentes. Cela signifie que les réactions possibles des précurseurs des radicaux OH, H_2O et NO_2, avec le radical $(CH_3)_2C^{\bullet}ONO_2$ formé lors de la première étape de la réaction (14a) ne sont pas compétitives avec sa décomposition. Les résultats sont donnés avec une incertitude d'environ 15% correspondant aux incertitudes liées à la mesure de la concentration du nitrate d'isopropyle et à la mesure des signaux.

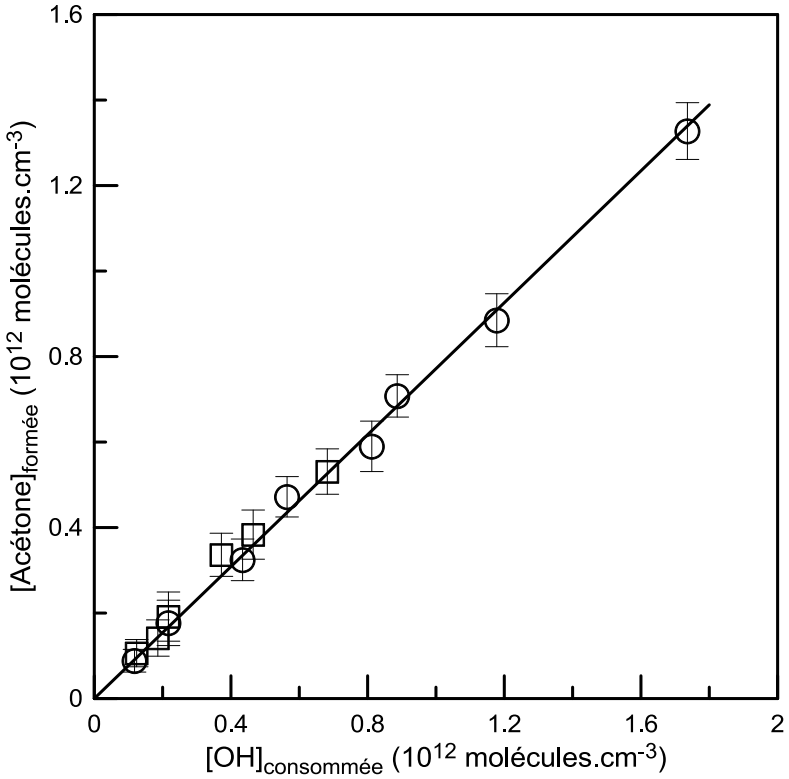


Figure IV- 8 : Concentration d'acétone formée en fonction de OH consommé pour la réaction OH + IPN à 300 K, ○ source OH : H + NO_2 ; □ source OH : F + H_2O.

Pour l'exemple de la Figure IV- 8, on obtient une pente de 0,77 donc un rapport de branchement de 77% à 300 K. Ce rapport a été mesuré pour différentes températures et les résultats sont visibles dans le Tableau IV- 4. La mesure du rapport de branchement aurait également pu se faire en détectant la formation de NO_2 (m/z = 46) mais la contribution de l'IPN sur cette masse était trop importante.

Tableau IV- 4 : Rapport de branchement de formation de l'acétone en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	Rapport de branchement [a] (k_{14a}/k_{14})
277	6	0,82
288	6	0,87
300	14	0,77
320	5	0,78
340	5	0,79
355	5	0,89
	Moyenne : 0,82 ± 0,13	

[a] *l'incertitude sur k_{14a}/k_{14} est d'environ 15%.*

On remarque que la valeur du rapport de branchement peut être considérée comme indépendante de la température entre 277 et 355 K et une valeur moyenne, 82 ± 13%, peut être recommandée à partir de cette étude. En 2011, Aschmann *et al.*[62] ont mesuré un rapport de 58 ± 18% à 300 K et 740 Torr. Cette valeur est en relativement bon accord avec celle de notre étude. De plus, cette étude a été réalisée à une pression de 1 atm, tandis que pour la nôtre la pression est de 1 Torr. La concordance des résultats indique que la vitesse de décomposition du radical $(CH_3)_2C^{\bullet}ONO_2$ est beaucoup plus élevée que sa vitesse de stabilisation et/ou que sa réaction avec O_2. Cette observation est en accord avec la conclusion de Vereecken[55] pour qui la décomposition du radical se produit sur des échelles de temps trop courtes pour que tout autre procédé chimique soit compétitif.

Au final, pour la réaction IPN + OH, la mesure de la constante de vitesse a permis de vérifier les données de Talukdar *et al.*[14] car il s'agissait de la seule étude qui s'intéressait à la dépendance en température. L'acétone a été détectée directement en tant que produit principal de la réaction OH + IPN. Le rendement élevé d'acétone, 0,82 ± 0,13, indique que la voie principale de cette réaction conduit au recyclage direct de NO_2.

C) Nitrate d'éthyle (ETN) + OH

Le nitrate d'éthyle est un composé présent dans l'atmosphère et qui réagit facilement avec le radical OH. Ce composé polluant provient de sources naturelles et anthropogéniques. Il est formé lors de la combustion de combustibles fossiles et des études récentes révèlent que l'eau de mer peut être saturée en nitrates d'alkyle[63], formés lors de processus naturels. Pour cette réaction,

$$CH_3CH_2ONO_2 + OH \rightarrow \text{produits} \qquad (15)$$

nous avons mesuré la constante de vitesse totale ainsi que le rapport de branchement pour l'arrachement de l'atome d'hydrogène sur le carbone en position α :

$$OH + CH_3CH_2ONO_2 \rightarrow CH_3C^{\bullet}HONO_2 + H_2O$$
$$\hookrightarrow CH_3CHO + NO_2 \qquad (15a)$$

Le nitrate d'éthyle est détecté sur la masse du pic fragment à m/z = 76 ($CH_2ONO_2^+$) plus intense que le pic parent à m/z = 91 et l'acétaldéhyde sur son pic parent (m/z = 44).

Mesure de la constante de vitesse

Pour cette réaction, la constante de vitesse a été mesurée entre 248 et 500 K par méthode absolue en excès de nitrate d'éthyle par rapport à OH. Le réacteur basse température (Figure IV- 1) a été utilisé pour les études comprises entre 248 et 355 K et le réacteur haute température (Figure IV- 2) pour celles réalisées entre 353 et 500 K. Pour ce dernier nous avons décidé de ne plus le recouvrir d'acide borique car les résultats obtenus avec et sans recouvrement par l'acide borique sont identiques.

Pour la mesure de la constante de vitesse, nous avons travaillé dans des conditions de pseudo-premier ordre avec un excès d'ETN. La concentration initiale du radical OH est d'environ 5×10^{11} molécules.cm^{-3}. Ce radical est formé par la réaction 1, réaction de H avec NO_2. La concentration du nitrate d'éthyle varie de 0,2 à $9,2 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3} selon les expériences. La vitesse d'écoulement à l'intérieur du réacteur est comprise entre 660 et 1660 cm.s^{-1}. Les mesures et les corrections appliquées sur les valeurs de k_{15}' se font de la même manière que celle décrite pour la réaction du nitrate d'isopropyle avec OH et les corrections ne dépassent pas 20%. Le Tableau IV- 5 regroupe les résultats obtenus pour la mesure de la constante de vitesse avec les deux réacteurs. L'incertitude est d'environ 15% pour les mêmes raisons que celles décrites précédemment.

Tableau IV- 5 : Ensemble des résultats obtenus pour la constante de vitesse de la réaction ETN + OH pour T = 248-500 K.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_2H_5ONO_2]$ (10^{14} molécules.cm^{-3})	k_{15} (10^{-13} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
248	7	0,35-7,38	1,54	HW
263	7	0,30-3,98	1,74	HW
283	6	0,36-4,34	1,98	HW
298	9	0,30-4,18	2,22	HW
300	6	0,38-8,16	2,15	HW
320	6	0,06-0,51	2,52	HW
340	7	0,14-2,85	2,68	HW
353	6	0,25-1,38	3,09	Q
355	6	0,10-1,84	2,96	HW
388	6	0,08-0,77	3,57	Q
443	6	0,07-1,45	4,56	Q
473	7	0,09-0,50	5,27	Q
500	6	0,08-1,12	5,97	Q

[a] *l'incertitude sur k est d'environ 15%.*

[b] *HW: cire halogénée, Q: quartz.*

Nos résultats ainsi que les valeurs des études précédentes pour la réaction ETN + OH sont visibles sur la Figure IV- 9.

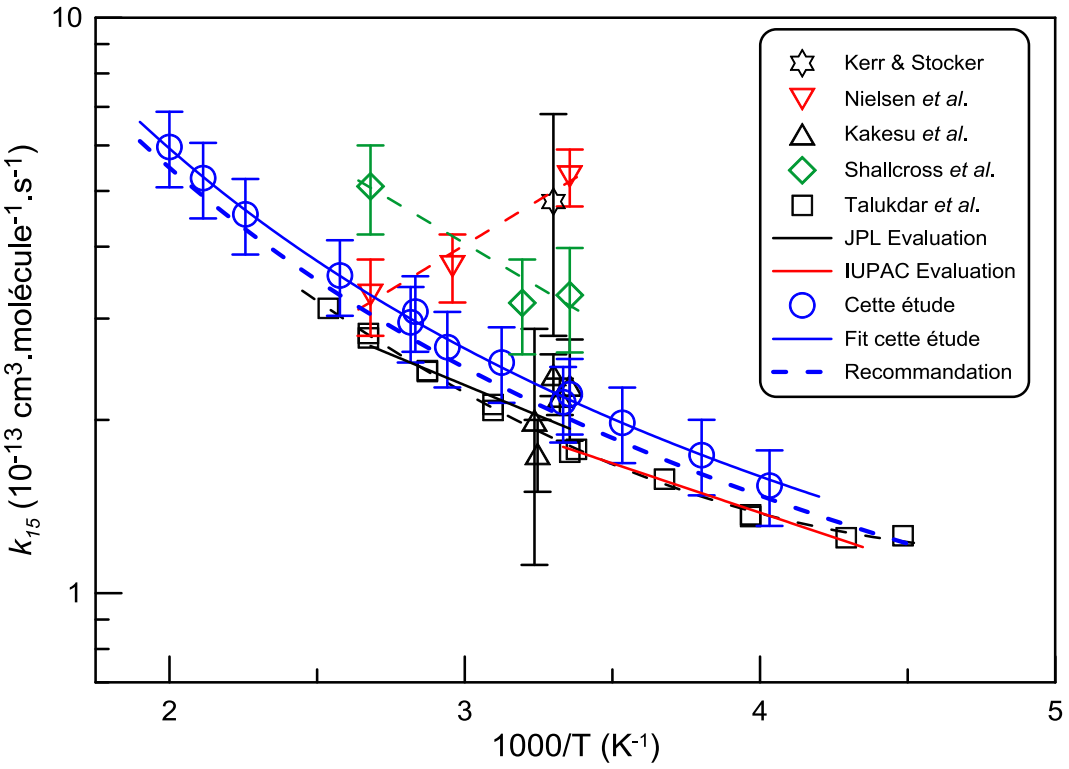


Figure IV- 9 : Ensemble des données existantes pour la réaction ETN + OH en fonction de la température. Les données proviennent de : ✡ Kerr & Stocker[64], ▽ Nielsen et al.[65], △ Kakesu et al.[66], ◇ Shallcross et al.[67], □ Talukdar et al.[68], — JPL[69], — IUPAC[60].

La constante de vitesse mesurée dans ce travail augmente avec la température mais ne montre pas un comportement simple d'Arrhénius. Les données expérimentales ont été simulées à l'aide d'une expression à trois paramètres, ce qui conduit à l'expression suivante :

$k_{15} = 1{,}14 \times 10^{-13} \times (T/298)^{2,45} \times \exp(193/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 248-500 K) avec une incertitude de 15%.

En regardant l'ensemble des résultats, on remarque que les études de Kerr & Stocker[64] ainsi que Kakesu *et al.*[66] ont été réalisées à température ambiante et les trois autres études se sont intéressées à la constante de vitesse en fonction de la température. On observe une évolution différente de la constante de vitesse en fonction de la température entre l'étude de Nielsen *et al.*[65] et les autres études. Pour le premier, la dépendance en température est négative (E/R = -716 K) et pour Shallcross *et al.*[67], ainsi que pour Talukdar *et al.*[68], cette dépendance est positive. Nos résultats vont également dans ce sens car on observe une dépendance positive en fonction de la température. Actuellement, les recommandations IUPAC[60] et JPL[69] se basent sur les résultats de l'étude de Talukdar *et al.*[68] qui a été réalisée

sur une large gamme de température (T = 223-394 K). L'expression qui en résulte est la somme de deux exponentielles :

$k = 3{,}68 \times 10^{-13} \times \exp(-1077/T) + 5{,}32 \times 10^{-14} \times \exp(126/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (T = 223-394 K)

En comparant nos données à celles de Talukdar *et al.*[68], on remarque que la dépendance en température est identique pour les deux études. Cependant, nos résultats sont systématiquement 10 à 15 % plus élevés mais toujours dans l'intervalle d'incertitude. A cet égard, l'expression de k_{14} obtenue dans ce travail avec un facteur pré exponentiel réduit (ligne bleu en pointillé) semble être un bon compromis entre les résultats des deux études et peut être recommandée pour une utilisation entre 220 et 500 K :

$k_{15} = 1{,}05 \times 10^{-13} \times (T/298)^{2,45} \times \exp(193/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$

L'étude de Talukdar *et al.*[68] a été réalisée entre 50 et 300 Torr avec trois gaz vecteurs différents (He, N_2, SF_6) et la nôtre à une pression de 1 Torr d'hélium. Le bon accord entre les études permet de confirmer la conclusion de Talukdar *et al.*[68], pour qui l'addition de OH sur l'alkyl nitrate est peu probable, et la réaction concernée est une réaction bimoléculaire qui se fait uniquement par l'arrachement d'un atome H sur le groupement alkyle.

Rapport de branchement de l'acétaldéhyde

Les mesures ont été réalisées à 300 K. La formation de ce composé résulte de la voie réactionnelle (14a). La méthode utilisée pour déterminer la valeur du rapport de branchement est la même que celle utilisée précédemment pour l'étude IPN + OH. Les concentrations $[OH]_{consommée}$ et $[acétaldéhyde]_{formée}$ ont été suivies pour un temps de réaction d'environ 10 ms. La concentration initiale en OH a varié entre 0,3 et $2{,}7 \times 10^{12}$ $molécules.cm^{-3}$ et la concentration de nitrate de 1,8 à $10{,}1 \times 10^{14}$ $molécules.cm^{-3}$. La pente de la droite visible sur la Figure IV- 10 correspond au rapport de branchement de l'acétaldéhyde : 0,77 ± 0,12 à 300 K.

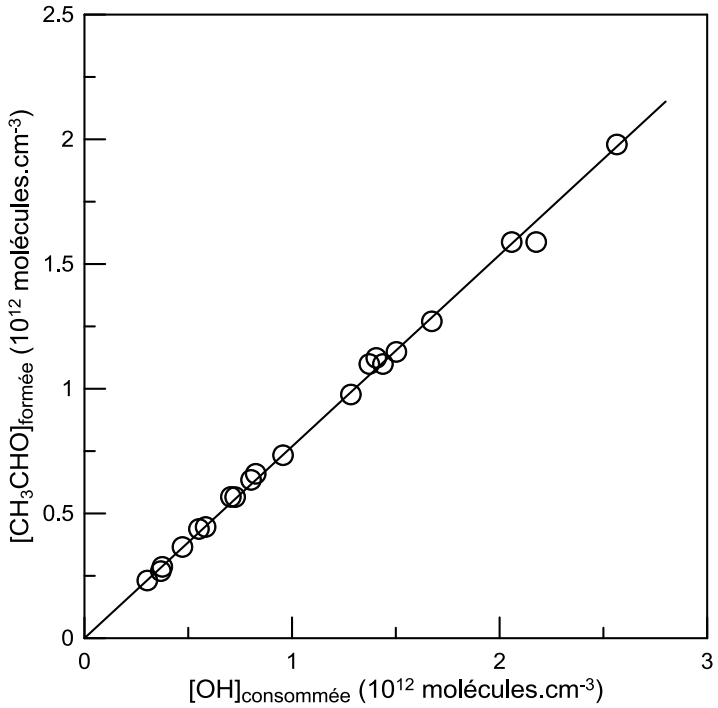


Figure IV- 10 : Concentration d'acétaldéhyde formé en fonction de la concentration de OH consommé à 300 K.

Au final, la mesure de la constante de vitesse ETN + OH a permis de préciser la dépendance en température de la constante de vitesse sur une plage de température étendue. L'acétaldéhyde a été détecté directement en tant que produit de la réaction ETN + OH pour la première fois. Son rendement mesuré est de 0,77 ± 0,12 à 300 K, ce qui correspond au rapport de branchement pour la voie d'arrachement de l'hydrogène sur le carbone en position α du nitrate d'éthyle.

D) Nitrate de propyle (PNT) + OH

Comme précédemment, pour la réaction PNT + OH,

$$OH + CH_3CH_2CH_2ONO_2 \rightarrow \text{produits} \qquad (16)$$

nous avons mesuré la constante de vitesse totale ainsi que le rapport de branchement pour l'arrachement de l'atome d'hydrogène sur le carbone en position α par rapport à ONO_2 :

$$OH + CH_3CH_2CH_2ONO_2 \rightarrow CH_3CH_2C^{\bullet}HONO_2 + H_2O$$
$$\hookrightarrow CH_3CH_2CHO + NO_2 \qquad (16a)$$

Le nitrate de propyle est détecté sur la masse 76 ($CH_2ONO_2^+$) car ce pic est plus intense que le pic parent sur la masse 105 et le propanal est détecté sur la masse de son pic parent (m/z = 58).

Mesure de la constante de vitesse

Pour cette réaction, la constante de vitesse a été mesurée entre 263 et 500 K par méthode absolue en utilisant la même approche que celle utilisée pour la réaction de OH avec l'ETN. La constante de vitesse a été mesurée en excès de PNT avec une concentration initiale en OH d'environ 5×10^{11} molécules.cm^{-3} formés par la réaction (1). La concentration de nitrate de propyle varie de 0,2 à $4{,}0 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3} selon les expériences et la vitesse d'écoulement à l'intérieur du réacteur est comprise entre 660 et 1660 cm.s^{-1}.

Le possible impact de la chimie secondaire sur nos mesures de constante de vitesse a été exploré dans une série d'expériences, où la vitesse de réaction a été mesurée en fonction de la concentration initiale en radicaux OH. Cette concentration a varié de 0,4 à $4{,}4 \times 10^{12}$ molécules.cm^{-3} avec une concentration fixe de PNT, d'environ 10^{14} molécules.cm^{-3}. Les résultats sont visibles sur la Figure IV- 11.

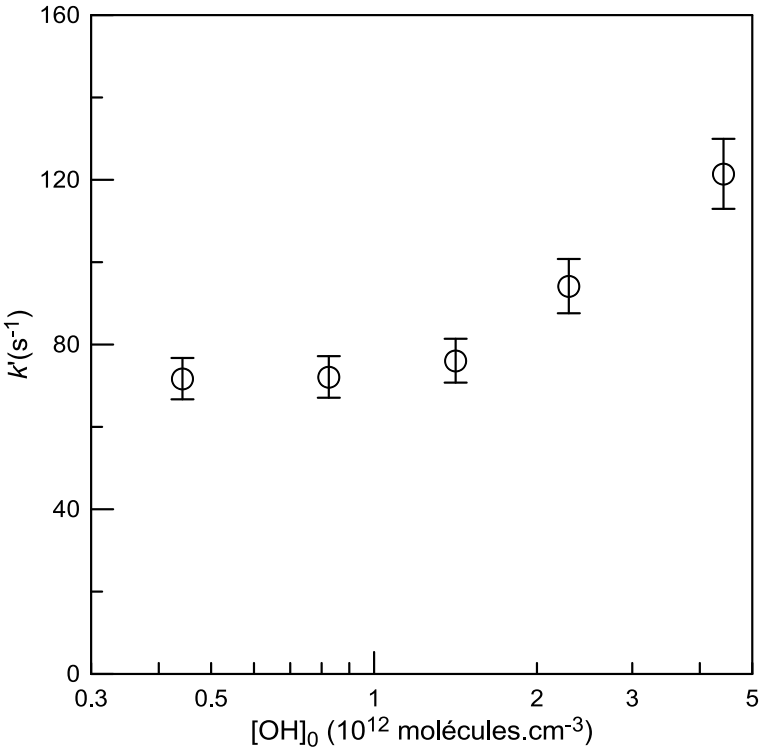


Figure IV- 11 : Constante de vitesse mesurée en fonction de $[OH]_0$ pour la réaction OH + PNT à 300 K.

On remarque que pour les concentrations de $[OH]_0$ inférieures à 10^{12} molécules.cm^{-3}, l'impact de la chimie secondaire sur k_{16}' est négligeable. Nos études étant réalisées avec une concentration d'environ 5×10^{11} molécules.cm^{-3}, la chimie secondaire n'a donc pas d'impact sur nos mesures. Des expériences similaires ont été réalisées pour tester la contribution possible de la chimie secondaire pour toutes les réactions de OH avec les nitrates.

Le Tableau IV- 6 regroupe les résultats obtenus pour la mesure de la constante de vitesse avec les deux réacteurs.

Tableau IV- 6 : Ensemble des résultats pour la constante PNT+OH en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_3H_7ONO_2]$ (10^{14} molécules.cm^{-3})	k_{16} (10^{-13} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
263	6	0,4-3,0	4,85	HW
276	6	0,6-4,0	5,18	HW
288	6	0,5-3,0	5,74	HW
298	7	0,2-2,3	6,09	HW
300	6	0,3-2,4	5,80	HW
320	6	0,4-2,7	6,94	HW
340	6	0,5-3,2	7,19	HW
355	6	0,5-3,2	8,13	HW
389	7	0,2-1,2	9,93	Q
415	7	0,2-2,3	11,32	Q
455	9	0,2-1,5	13,78	Q
500	8	0,2-1,9	16,26	Q

[a] *l'incertitude sur k est de l'ordre de 15%.*

[b] *HW: cire halogénée, Q: Quartz.*

L'ensemble de nos résultats expérimentaux et des études précédentes est présenté sur la Figure IV- 12.

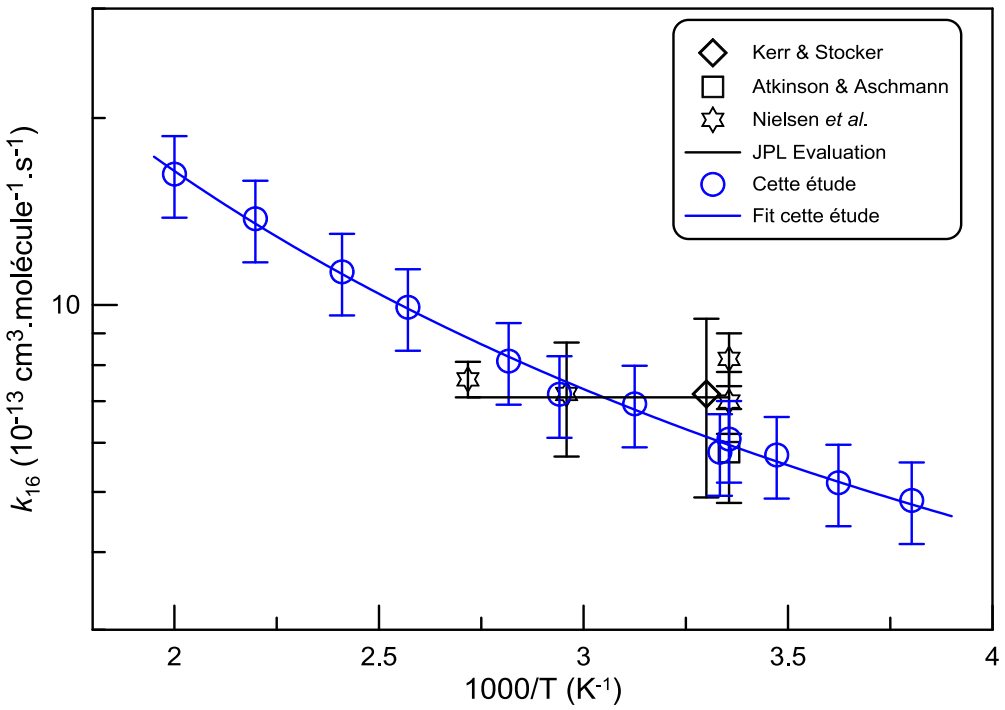


Figure IV- 12 : Ensemble des mesures pour la constante de vitesse PNT + OH. Les données proviennent de : ◇ Kerr & Stocker[64], □ Atkinson & Aschmann[59], ✡ Nielsen et al.[65], — JPL[69].

L'ensemble de nos résultats permet d'obtenir l'expression suivante pour la constante de vitesse de la réaction PNT + OH :

$$k_{16} = 3{,}00 \times 10^{-13} \times (T/298)^{2{,}50} \times \exp(205/T)\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}\ (T = 263\text{-}500\ \text{K})$$

Pour cette réaction, il y a très peu de données existantes. L'étude de Nielsen *et al*[65] est la seule qui a étudié la dépendance en température entre 298 et 368 K. L'expression qui en résulte est $k = 5{,}3 \times 10^{-13} \times \exp(140 \pm 144/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}. Dans notre cas, on obtient une dépendance positive en température, bien prononcée et très similaire à celle obtenue pour la réaction ETN + OH. Les valeurs précédentes sont en accord raisonnable avec celles du présent travail. La similarité des résultats obtenus précédemment à 760 Torr et dans notre travail à 1 Torr, semble indiquer que la constante de vitesse de la réaction (16) est indépendante de la pression.

Rapport de branchement du propanal

Les mesures du rapport de branchement de formation du propanal ont été réalisées à 300 K. La méthode utilisée pour déterminer la valeur du rapport de branchement est la même que celle utilisée précédemment. Les concentrations $[OH]_{\text{consommée}}$ et $[\text{propanal}]_{\text{formée}}$ ont été

suivies pour un temps de réaction d'environ 10 ms. La concentration initiale en OH a varié entre 0,2 et 2,5 × 10^{12} molécules.cm^{-3} et la concentration de nitrate entre 0,6 et 5,4 × 10^{14} molécules.cm^{-3}. La pente de la Figure IV- 13 correspond à la valeur du rapport de branchement pour la formation du propanal, il est de 0,22 ± 0,04 à 300 K.

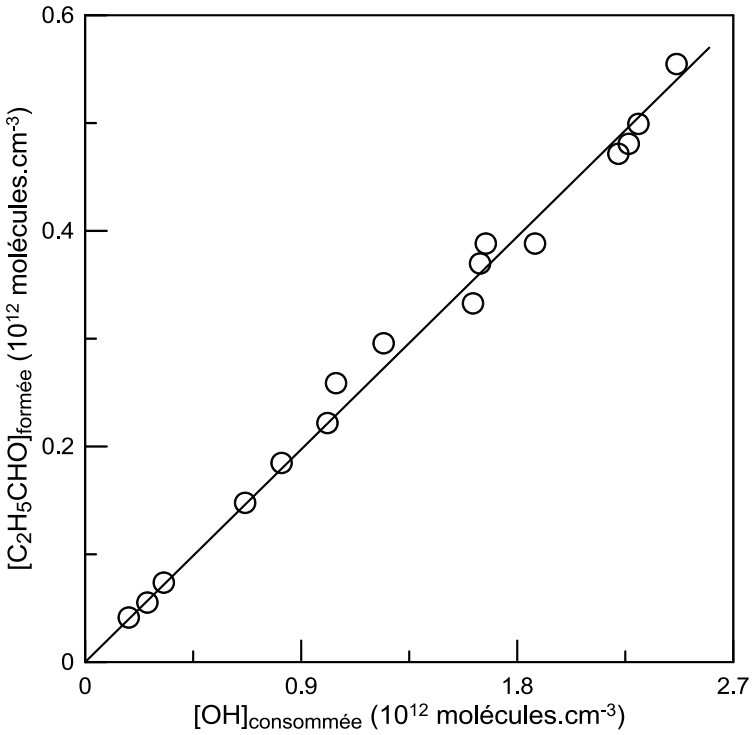


Figure IV- 13 : Concentration du propanal formé en fonction de la concentration de OH consommé à 300 K.

Au final, la mesure de la constante de vitesse PNT + OH a permis de voir que la dépendance en température est positive et est bien prononcée comme pour la réaction de ETN avec OH, alors que l'étude précédente de Nielsen *et al.*[65] montrait l'absence de dépendance. Cette étude est également la première qui étudie la réaction sur un si grand domaine de température (263-500 K). Le rapport de formation du propanal, 0,22 ± 0,04 à 300 K, a été mesuré pour la première fois.

E) Nitrate de 1-butyle (1-BNT) + OH

Ici, nous étudions la réaction du 1-BNT :

$$OH + CH_3CH_2CH_2CH_2ONO_2 \rightarrow \text{produits} \qquad (17)$$

Pour cette réaction, nous avons mesuré la constante de vitesse globale ainsi que le rapport de branchement pour la voie d'arrachement de H sur le carbone en position α :

$$OH + CH_3CH_2CH_2CH_2ONO_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2C^{\bullet}HONO_2 + H_2O \qquad (17a)$$

Le radical formé par cette voie est instable[55] et se décompose instantanément pour former NO_2 et le butanal ($CH_3CH_2CH_2CHO$) suivi lors de nos expériences.

Le nitrate de butyle est détecté sur la masse 76 ($CH_2ONO_2^+$) car ce pic est plus intense que son pic parent sur la masse 119 et le butanal est détecté sur la masse de son pic parent (m/z = 72).

Mesure de la constante de vitesse

Pour cette réaction, la constante de vitesse a été mesurée entre 288 et 500 K par méthode absolue en excès de nitrate par rapport à OH. Le protocole employé est le même que celui utilisé pour les mesures de constantes de vitesse pour les autres réactions nitrates + OH.

Pour la mesure de la constante de vitesse en excès de 1-BNT, nous avons travaillé en excès de 1-BNT avec une concentration initiale en OH d'environ 5×10^{11} molécules.cm^{-3}. La concentration du nitrate varie de 0,07 à $1,72 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3} selon les expériences. La vitesse d'écoulement à l'intérieur du réacteur est comprise entre 1160 et 2040 cm.s^{-1}. Le Tableau IV- 7 regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour la mesure de la constante de vitesse avec les deux réacteurs.

Tableau IV- 7 : Ensemble des résultats pour la constante 1-BNT+OH en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_4H_9ONO_2]$ (10^{14} molécules.cm^{-3})	k_{17} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
288	7	0,07-1,64	1,65	HW
298	7	0,07-1,45	1,67	HW
303	7	0,07-1,72	1,65	HW
323	7	0,11-1,67	1,79	HW
345	7	0,08-1,45	1,87	HW
455	8	0,04-0,68	2,54	Q
500	7	0,05-0,60	3,10	Q

[a] *l'incertitude sur k est de l'ordre de 15%.*

[b] *HW : cire halogénée, Q : Quartz.*

L'ensemble de nos résultats et des études précédentes est visible sur la Figure IV- 14.

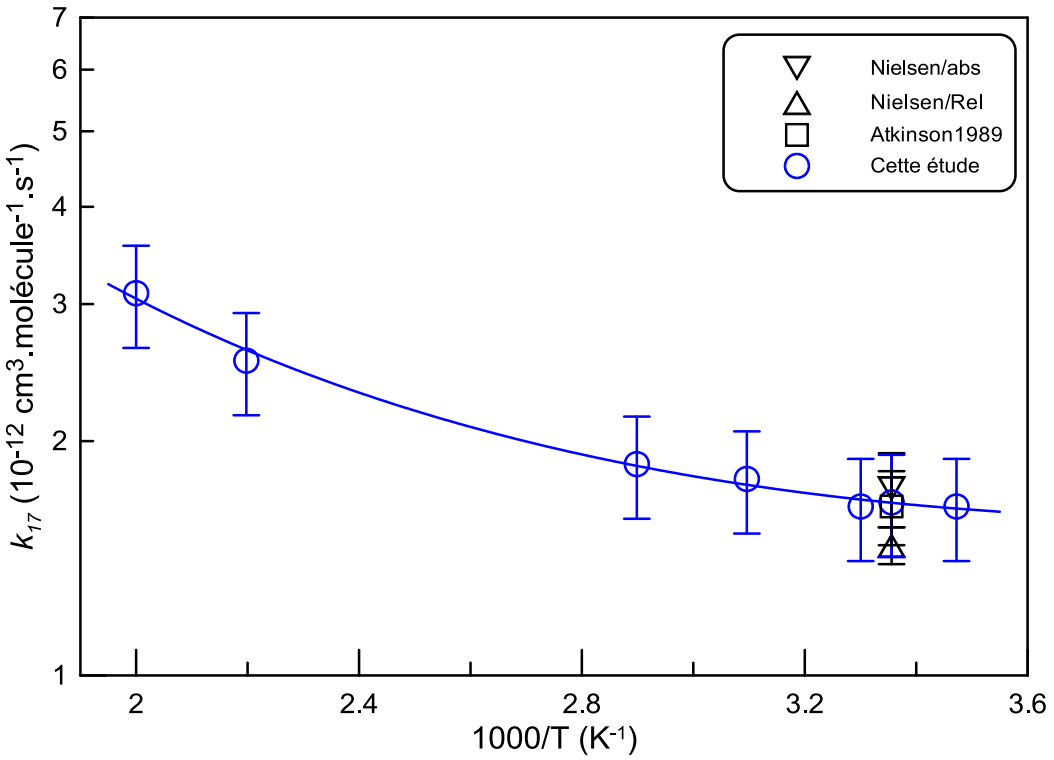


Figure IV- 14 : Ensemble des mesures pour la constante de vitesse 1-BNT + OH. Les données proviennent de : ▽ Nielsen et al.[65] méthode absolue, △ Nielsen et al.[65] méthode relative, □ Atkinson & Aschmann[59].

Comme pour les autres nitrates, la dépendance en température observée est de type non-Arrhenius. L'ensemble de nos résultats permet d'obtenir l'expression suivante :

$$k_{17} = 1{,}00 \times 10^{-13} \times (T/298)^{3{,}36} \times \exp(838/T)\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}\ (T = 288\text{-}500\ \text{K})$$

Pour cette réaction, il y a très peu de données dans la littérature. Les études de Nielsen *et al.*[65] ainsi que Atkinson & Aschmann[59] ont mesuré la constante de vitesse uniquement à température ambiante. Notre étude est donc la première à étudier la dépendance en température pour cette réaction.

A température ambiante, le bon accord entre nos résultats et les études précédentes réalisées à 760 Torr indique que la constante de vitesse ne dépend pas de la pression.

Rapport de branchement du butanal

Le rapport de formation du butanal a été déterminé pour une température de 300 K. La méthode employée est la même que celle utilisée précédemment. Les concentrations $[OH]_{\text{consommée}}$ et $[\text{butanal}]_{\text{formée}}$ ont été suivies pour un temps de réaction d'environ 30 ms. La

concentration initiale de OH a varié de 0,7 à 3,5 × 10^{12} molécules.cm^{-3} et la concentration de nitrate de 2,1 à 7,0 × 10^{13} molécules.cm^{-3}. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure IV- 15 et le rapport de branchement pour la formation du butanal est déterminé par la pente de la droite. Ici, la valeur est de 0,10 ± 0,02 pour une température de 300 K.

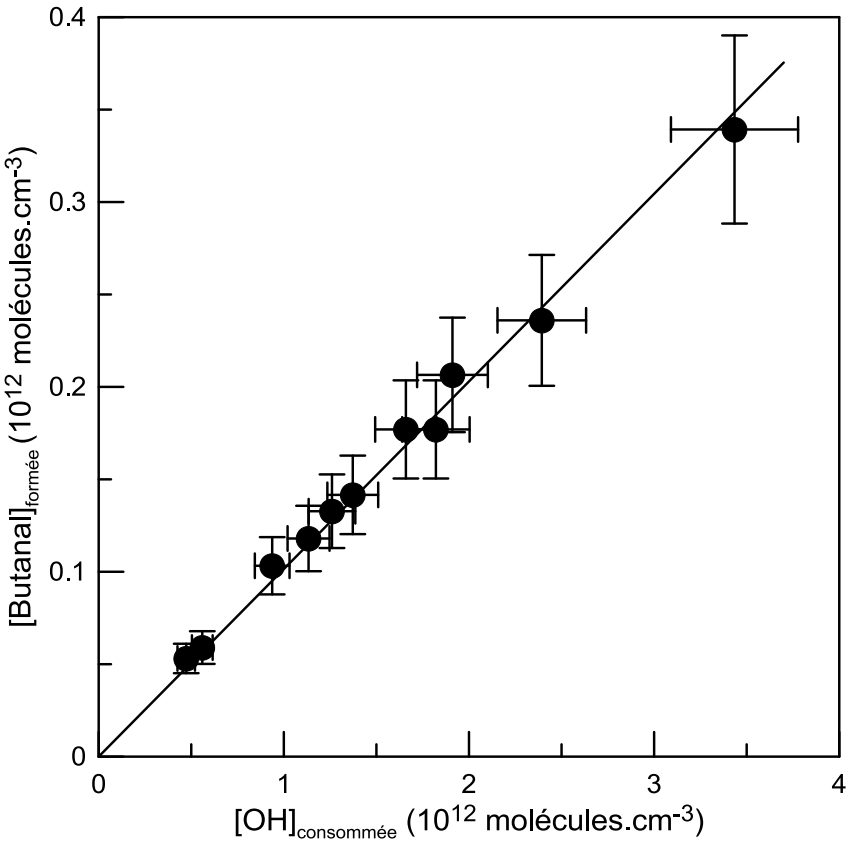


Figure IV- 15 : Concentration du butanal formé en fonction de la concentration de OH consommé à 300 K. Les barres d'erreurs correspondent à une incertitude de ± 15% sur les concentrations des composés. Cette incertitude est prise en compte pour le fit.

Cette étude est la première à s'intéresser à la dépendance en température de la réaction 1-BNT + OH et à mesurer le rapport de branchement pour l'arrachement de l'atome d'hydrogène en position α.

F) Nitrate d'isobutyle (IBNT) + OH

Ici, nous étudions la réaction de l'IBNT avec le radical OH :

$OH + (CH_3)_2CHCH_2ONO_2 \rightarrow$ produits (18)

$OH + (CH_3)_2CHCH_2ONO_2 \rightarrow (CH_3)_2CHC^{\bullet}HONO_2 + H_2O$ (18a)

Le radical formé par la voie (18a) est connu pour être très instable[55] et se décompose instantanément pour former l'isobutanal ($(CH_3)_2CHCHO$) et NO_2.

Le nitrate d'isobutyle est détecté sur la masse d'un fragment (m/z = 76) ($CH_2ONO_2^+$) car ce pic est plus intense que son pic parent sur la masse 119 et l'isobutanal est détecté sur la masse de son pic parent (m/z = 72).

Mesure de la constante de vitesse

La constante de vitesse a été mesurée entre 283 et 500 K par méthode absolue en excès de nitrate par rapport à OH. La même méthode que celle utilisée pour les précédentes réactions est appliquée.

Pour la mesure de la constante de vitesse k_{18}, la concentration initiale en OH est comprise entre 3 et 5 × 10^{11} molécules.cm^{-3} et la concentration du nitrate varie de 0,09 à 2,98 × 10^{14} molécules.cm^{-3} selon les expériences. La vitesse d'écoulement à l'intérieur du réacteur est comprise entre 1150 et 2300 cm.s^{-1}. Le Tableau IV- 8 regroupe l'ensemble de nos résultats pour la constante de vitesse en fonction de la température.

Tableau IV- 8: Ensemble des résultats pour la constante IBNT+OH en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_4H_9ONO_2]$ (10^{14} molécules.cm^{-3})	k_{18} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
283	6	0,24-2,71	1,18	HW
288	5	0,22-1,58	1,23	HW
298	7	0,22-2,22	1,24	HW
300	5	0,19-1,53	1,25	HW
303	7	0,09-2,98	1,23	HW
323	6	0,22-2,76	1,30	HW
343	6	0,30-2,54	1,34	HW
358	6	0,20-2,45	1,39	HW
393	8	0,11-1,26	1,53	Q
423	6	0,08-0,59	1,69	Q
458	6	0,12-1,04	1,86	Q
500	8	0,09-0,71	2,25	Q

[a] *l'incertitude sur k est de l'ordre de 15%.*

[b] *HW : cire halogénée, Q : Quartz.*

L'ensemble de nos résultats et des études précédentes est visible sur la Figure IV- 16.

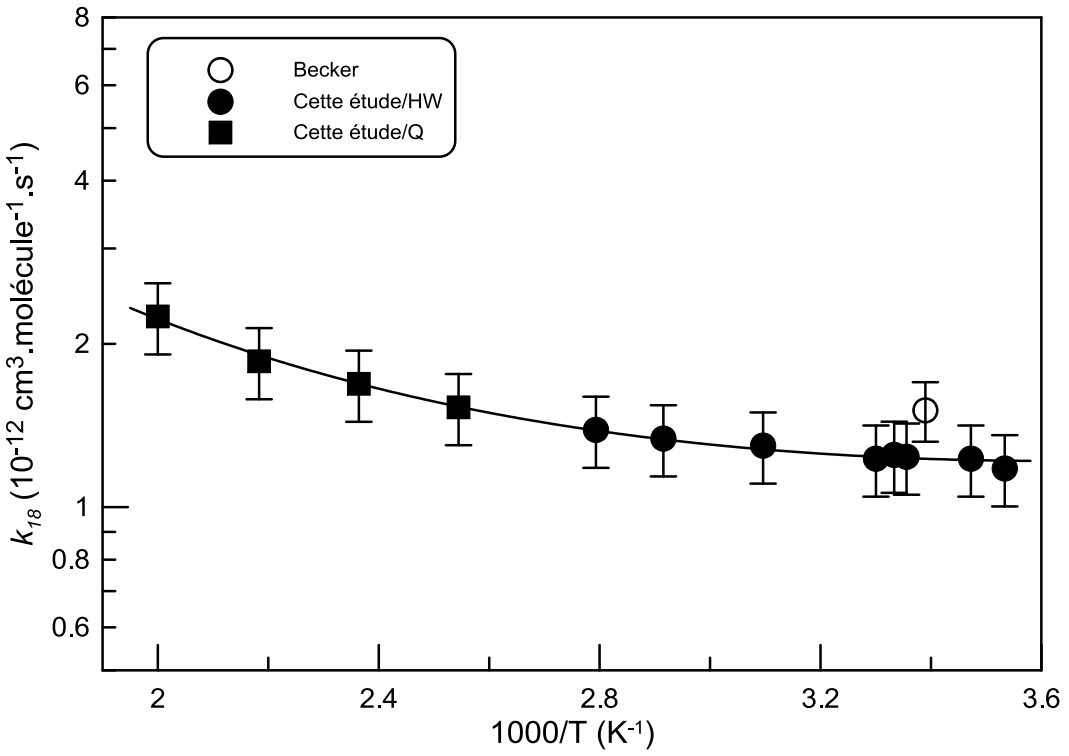


Figure IV- 16 : Ensemble des mesures pour la constante de vitesse IBNT + OH. Les données proviennent de : ○ Becker & Wirtz[58].

Les résultats de la présente étude fournissent l'expression suivante pour la constante de vitesse de la réaction 18 :

$$k_{18} = 2{,}80 \times 10^{-14} \times (T/298)^{4{,}09} \times \exp(1127/T)\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}\ (T = 283\text{-}500\ \text{K})$$

Ce travail est la première étude de la dépendance en température pour la réaction IBNT + OH. L'étude de Becker & Wirtz[58] mesure la constante de vitesse uniquement à température ambiante. Ils donnent la valeur suivante pour la constante de vitesse : $1{,}51 \times 10^{-12}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}. Nos résultats à température ambiante sont en bon accord avec la valeur de l'étude de Becker & Wirtz[58]. La valeur à température ambiante est donc d'environ $(1{,}40 \pm 0{,}20) \times 10^{-12}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}. On peut remarquer une légère dépendance positive en température entre 283 et 500 K.

A température ambiante, le bon accord entre nos résultats et l'étude de Becker & Wirtz[58] réalisée à 750 Torr indique que la constante de vitesse ne dépend pas de la pression.

Rapport de branchement de l'isobutanal

Les mesures ont été réalisées à 300 K et le rapport de branchement pour la formation de l'isobutanal via la réaction (18a) a été déterminé.

$$OH + (CH_3)_2CHCH_2ONO_2 \rightarrow (CH_3)_2CHC^{\bullet}HONO_2 + H_2O$$
$$\hookrightarrow (CH_3)_2CHCHO + NO_2 \qquad (18a)$$

Les concentrations $[OH]_{consommée}$ et $[isobutanal]_{formée}$ ont été suivies pour un temps de réaction compris entre 6 et 30 ms. La concentration initiale de OH a varié de 0,5 à $5{,}0 \times 10^{12}$ molécules.cm^{-3} et la concentration de nitrate de 0,2 à $1{,}9 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3}. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la Figure IV- 17 où la pente de la droite correspond à la valeur du rapport de branchement de formation de l'isobutanal : 0,15 ± 0,03 pour T = 300 K.

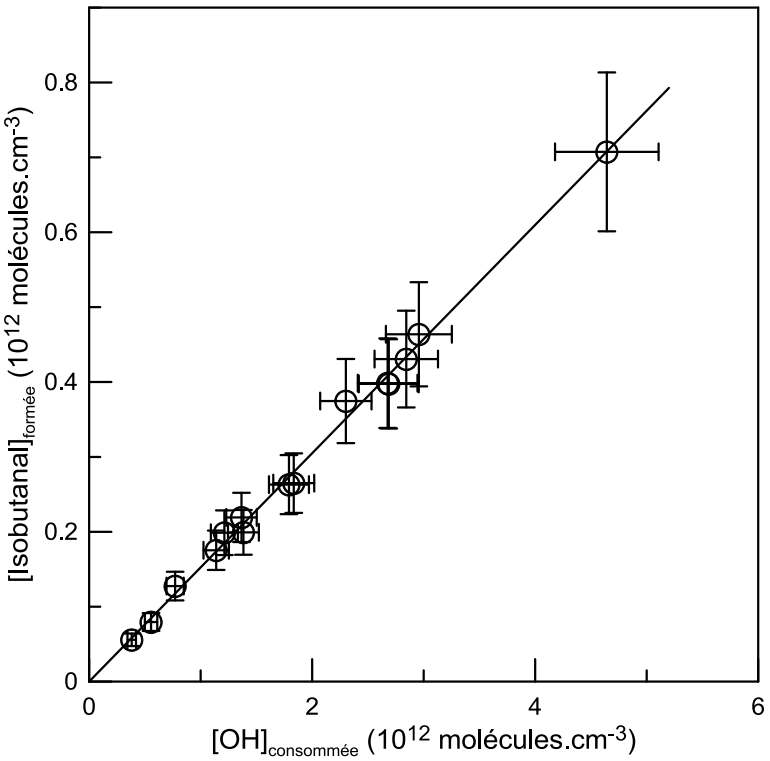


Figure IV- 17: Concentration de l'isobutanal formé en fonction de la concentration de OH consommé à 300 K. Les barres d'erreurs correspondent à une incertitude de ± 15% sur les concentrations des composés. Cette incertitude est prise en compte pour le fit.

Au final, cette étude est la première à mesurer la dépendance en température de la réaction IBNT + OH ainsi que le rapport de formation de l'isobutanal provenant de

l'arrachement de l'atome d'hydrogène sur le carbone en position α par rapport au groupement ONO_2.

G) Nitrate de néopentyle (néo-PNT) +OH

Pour la réaction du néo-PNT avec le radical OH :

$$OH + (CH_3)_3CCH_2ONO_2 \rightarrow \text{produits} \qquad (19)$$

nous avons mesuré la constante de vitesse globale en fonction de la température ainsi que le rapport de branchement pour la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le carbone en position α :

$$OH + (CH_3)_3CCH_2ONO_2 \rightarrow (CH_3)_3CC^{\bullet}HONO_2 + H_2O$$

$$\hookrightarrow (CH_3)_3CCHO + NO_2 \qquad (19a)$$

Le nitrate de néopentyle est détecté sur la masse 72 ($(CH_3)_3CCH_2^+$) car ce pic est plus intense que son pic parent sur la masse 133 et le néopentanal est détecté sur la masse de son pic parent (m/z = 86).

Mesure de la constante de vitesse

Pour cette réaction, la constante de vitesse a été mesurée entre 278 et 500 K par méthode absolue en excès de nitrate par rapport à OH, la concentration initiale en OH est inférieure à 5×10^{11} molécules.cm^{-3}. La concentration du nitrate varie de 0,08 à $2,58 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3} selon les expériences. La vitesse d'écoulement à l'intérieur du réacteur est comprise entre 840 et 1650 cm.s^{-1}. Le Tableau IV- 9 regroupe la totalité des résultats obtenus pour la mesure de la constante de vitesse.

Tableau IV- 9 : Ensemble des résultats pour la constante néo-PNT + OH en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_5H_{11}ONO_2]$ (10^{14} molécules.cm^{-3})	k_{19} (10^{-13} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
278	6	0,32-1,54	7,00	HW
288	8	0,51-2,56	7,19	HW
298	6	0,24-1,69	7,73	HW
318	9	0,26-2,58	8,06	HW
345	9	0,31-2,39	8,93	HW
455	5	0,25-1,29	14,9	Q
500	8	0,08-1,08	18,9	Q

[a] *l'incertitude sur k est de l'ordre de 15%.*

[b] *HW : cire halogénée, Q : Quartz.*

Les études précédentes ainsi que nos résultats sont compilés sur la Figure IV- 18.

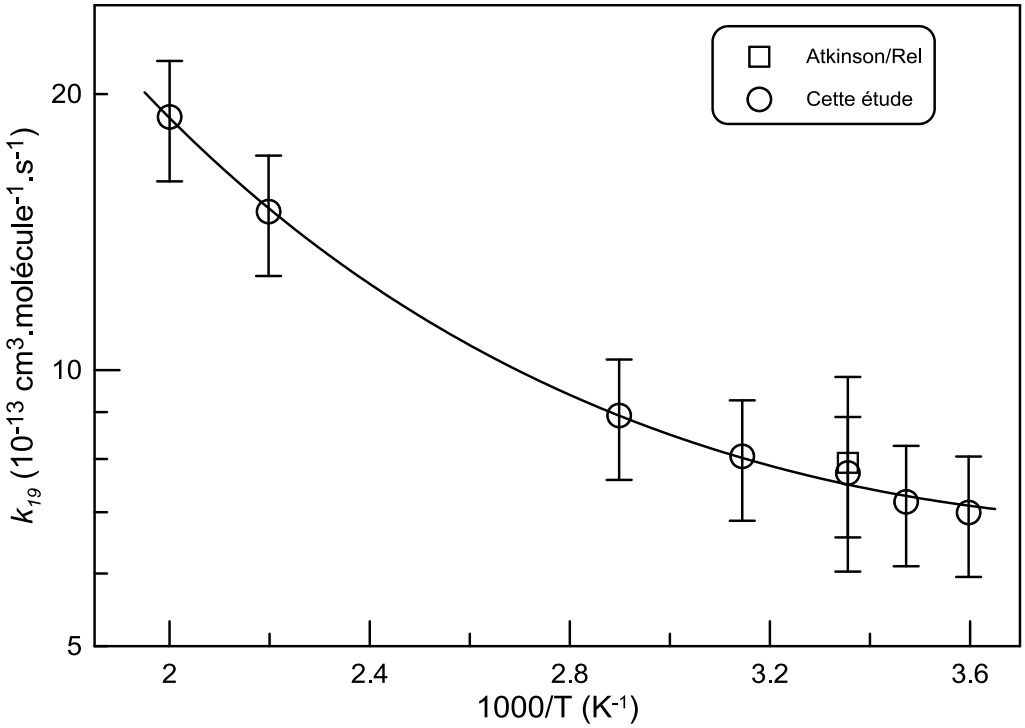


Figure IV- 18 : Ensemble des mesures pour la constante de vitesse du néo-PNT + OH. Les données proviennent de : ☐ Atkinson et al.[70].

L'ensemble de nos résultats permet d'obtenir l'expression suivante pour la constante de vitesse de la réaction du nitrate de néopentyle avec le radical hydroxyle :

$$k_{19} = 1{,}38 \times 10^{-14} \times (T/298)^{4{,}89} \times \exp(1189/T)\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}\ (T = 278\text{-}500\ \text{K})$$

Pour cette réaction, il n'y a qu'une seule étude existante. Il s'agit de l'étude de Atkinson *et al.*[70] dans laquelle la constante de vitesse est mesurée à température ambiante et une pression de 760 Torr. Ses résultats et les nôtres sont en excellent accord pour cette température. La valeur à température ambiante est donc d'environ $(8{,}2 \pm 0{,}5) \times 10^{-13}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}. De plus, notre étude est la première à étudier la dépendance en température pour cette réaction. On peut remarquer une dépendance positive en température entre 278 et 500 K.

A température ambiante, le bon accord entre nos résultats et l'étude d'Atkinson *et al.*[70] indique que la constante de vitesse ne dépend pas de la pression.

Rapport de branchement du néopentanal

Les mesures du rapport de formation du néopentanal, résultant de la réaction (19a), ont été réalisées à 300 K. La méthode utilisée pour mesurer la valeur du rapport de branchement est la même que celle utilisée précédemment pour les réactions des autres nitrates avec OH. Les concentrations $[OH]_{consommée}$ et $[néopentanal]_{formée}$ ont été suivies pour un temps de réaction compris entre 7 et 28 ms. La concentration initiale de OH a varié de 0,3 à $2,7 \times 10^{12}$ molécules.cm^{-3} et la concentration de nitrate est fixée à $1,35 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3}. Le rapport de branchement pour la formation du néopentanal déterminé à partir des données expérimentales présentées sur la Figure IV- 19 est de 0,31 ± 0,06 pour une température de 300 K.

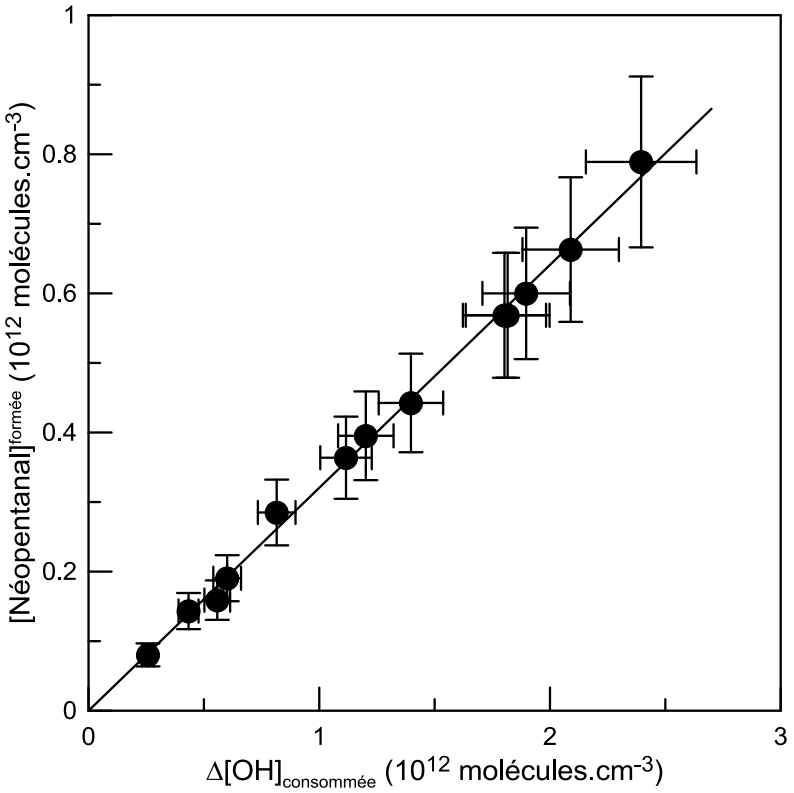


Figure IV- 19 : Concentration du néopentanal formé en fonction de la concentration de OH consommé à 300 K. Les barres d'erreurs correspondent à une incertitude de ± 15% sur les concentrations des composés. Cette incertitude est prise en compte pour le fit.

Au final, cette étude est la première à s'intéresser à la dépendance en température de la réaction néo-PNT + OH. La dépendance obtenue est positive comme pour les autres études de réaction des nitrates avec OH. Le rapport de formation du néopentanal a été mesuré pour la première fois et sa valeur, 0,31 ± 0,06 à 300 K.

II- Etudes cinétiques pour quatre nitrates différents

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats des études cinétiques des réactions des radicaux OH avec quatre nitrates d'alkyles : le nitrate de 1-pentyle (1-PTNT), le nitrate d'isopentyle (iso-PTNT), le nitrate de 1-butyle 2-méthyle (2-MBNT) et le nitrate de 1-hexyle (1-HXNT). Pour ces composés, seule la constante de vitesse totale a été mesurée.

$OH + CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2ONO_2 \rightarrow$ produits (20)

$OH + (CH3)_2CHCH_2CH_2CH_2ONO_2 \rightarrow$ produits (21)

$OH + CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2ONO_2 \rightarrow$ produits (22)

$OH + CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2ONO_2 \rightarrow$ produits (23)

Mesure de la constante de vitesse

L'approche utilisée pour mesurer les constantes de vitesse est similaire à celle décrite précédemment pour les réactions des autres nitrates avec les radicaux OH. Les mesures ont été effectuées dans des conditions de pseudo-premier-ordre avec un large excès de nitrate par rapport aux radicaux hydroxyles. Les concentrations initiales en OH, formé via la réaction entre H et NO_2 (réaction 1), sont comprises entre 3 et 5×10^{11} molécules.cm^{-3}. Les concentrations des nitrates lors des différentes expériences sont présentées dans les tableaux ci-dessous. Les vitesses d'écoulement dans le réacteur ont varié entre 1370 et 1630 cm.s^{-1} pour le 1-PTNT, 1415 et 1840 cm.s^{-1} pour l'iso-PTNT, 980 et 1890 cm.s^{-1} pour le 2-MBNT et entre 950 et 1850 cm.s^{-1} pour le 1-HXNT.

Tous les nitrates ont été détectés sur la masse 76 ($CH_2ONO_2^+$) car ce pic est beaucoup plus intense que leur pic parent respectif.

Les conditions expérimentales et les résultats des mesures de constantes de vitesse pour les quatre nitrates sont présentés dans les

Tableau IV- ***10*** à Tableau IV- 13.

Tableau IV- 10 : Ensemble des résultats pour la constante de vitesse de la réaction 1-PTNT + OH en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_5H_{11}ONO_2]$ (10^{14} molécules.cm^{-3})	k_{20} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
298	7	1,97-14,4	3,02	HW
303	7	0,63-9,23	3,17	HW
323	7	0,69-9,35	3,21	HW
348	7	0,34-10,9	3,49	HW
455	8	0,19-3,27	4,87	Q
496	7	0,33-2,97	5,88	Q

[a] *l'incertitude sur k est de l'ordre de 15%.*

[b] *HW : cire halogénée, Q : Quartz.*

Tableau IV- 11 : Ensemble des résultats pour la constante de vitesse de la réaction iso-PTNT + OH en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_5H_{11}ONO_2]$ (10^{13} molécules.cm^{-3})	k_{21} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
288	7	1,18-11,9	3,05	HW
298	7	0,84-18,1	3,09	HW
323	7	1,77-11,6	3,11	HW
348	7	0,84-11,1	3,13	HW
415	8	0,24-4,19	3,59	Q
455	9	0,33-4,38	3,94	Q
500	8	0,30-4,21	4,49	Q
538	8	0,21-3,85	4,96	Q

[a] *l'incertitude sur k est de l'ordre de 15%.*

[b] *HW : cire halogénée, Q : Quartz.*

Tableau IV- 12 : Ensemble des résultats pour la constante de vitesse de la réaction 2-MBNT + OH en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_5H_{11}ONO_2]$ (10^{13} molécules.cm^{-3})	k_{22} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
278	6	3,56-13,8	2,08	HW
288	9	1,98-14,5	2,09	HW
298	8	1,71-8,14	2,12	HW
318	8	1,50-9,55	2,14	HW
345	8	1,22-11,1	2,19	HW
455	8	0,69-7,43	2,98	Q
500	9	1,14-8,69	3,47	Q
538	9	0,50-5,82	4,15	Q

[a] *l'incertitude sur k est de l'ordre de 15%.*

[b] *HW : cire halogénée, Q : Quartz.*

Tableau IV- 13 : Ensemble des résultats pour la constante de vitesse de la réaction 1-HXNT + OH en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	$[C_6H_{13}ONO_2]$ (10^{13} molécules.cm^{-3})	k_{23} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[a]	Surface du réacteur [b]
306	8	0,42-1,63	3,89	HW
315	8	0,40-2,94	3,90	HW
318	8	0,70-2,64	3,83	HW
331	7	0,36-2,21	4,03	HW
335	8	0,51-2,84	3,92	HW
345	8	0,55-2,67	4,08	HW
455	7	0,20-2,19	4,88	Q
500	8	0,22-2,83	5,08	Q
538	9	0,12-2,16	5,91	Q

[a] *l'incertitude sur k est de l'ordre de 15%.*

[b] *HW : cire halogénée, Q : Quartz.*

Les dépendances en température des constantes de vitesses mesurées pour les réactions 20 à 23 sont représentées sur les Figure IV- 20 à Figure IV- 23 avec les données disponibles dans la littérature.

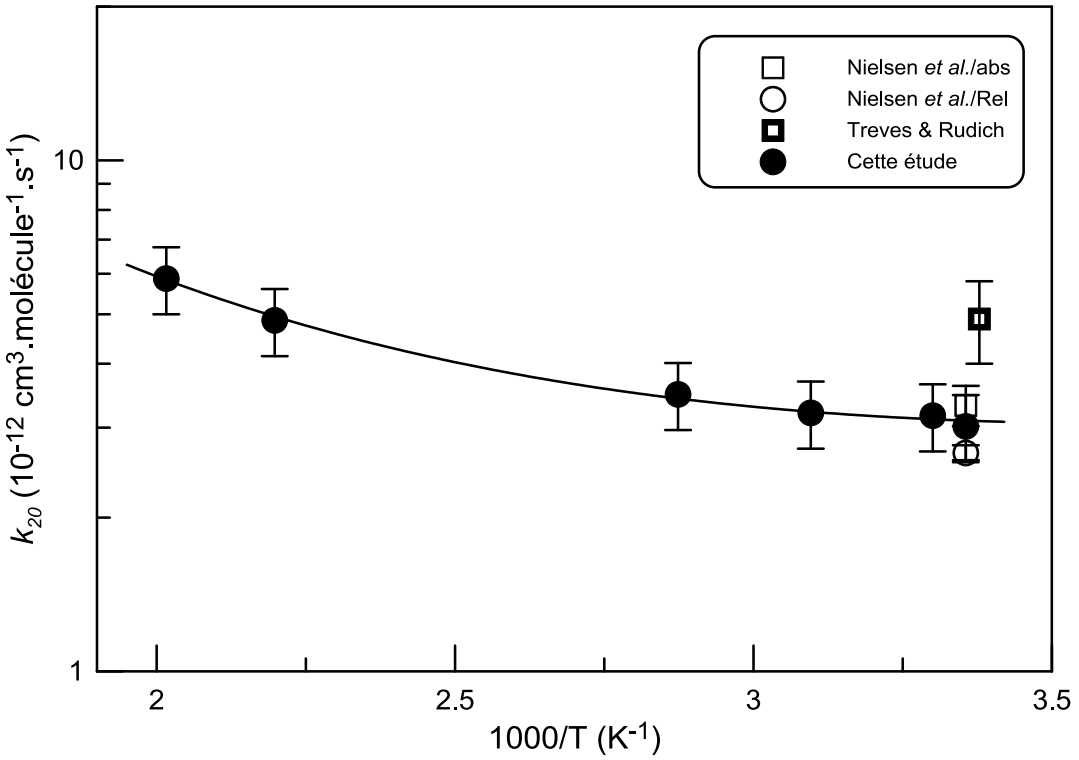


Figure IV- 20 : Ensemble des mesures pour la constante de vitesse du 1-PTNT + OH. Les données proviennent de : □ Nielsen et al.[65] méthode absolue, ○ Nielsen et al.[65] méthode relative, ◘ Treves & Rudich[71].

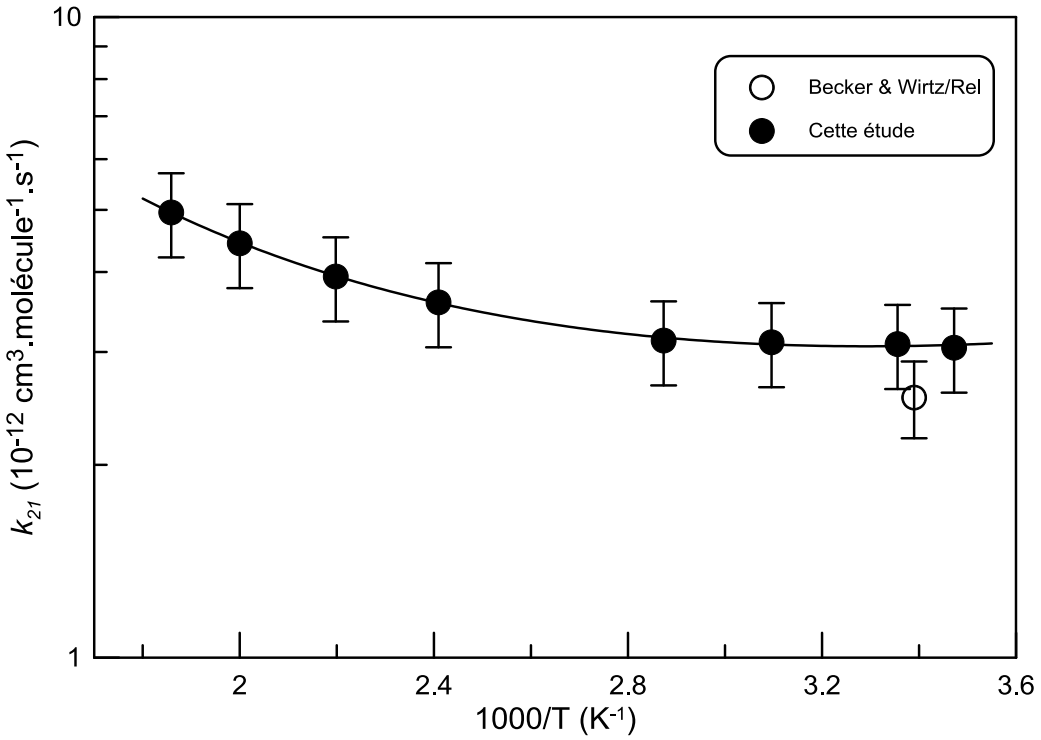


Figure IV- 21 : Ensemble des mesures pour la constante de vitesse du iso-PTNT + OH. Les données proviennent de : ○ Becker & Wirtz[58].

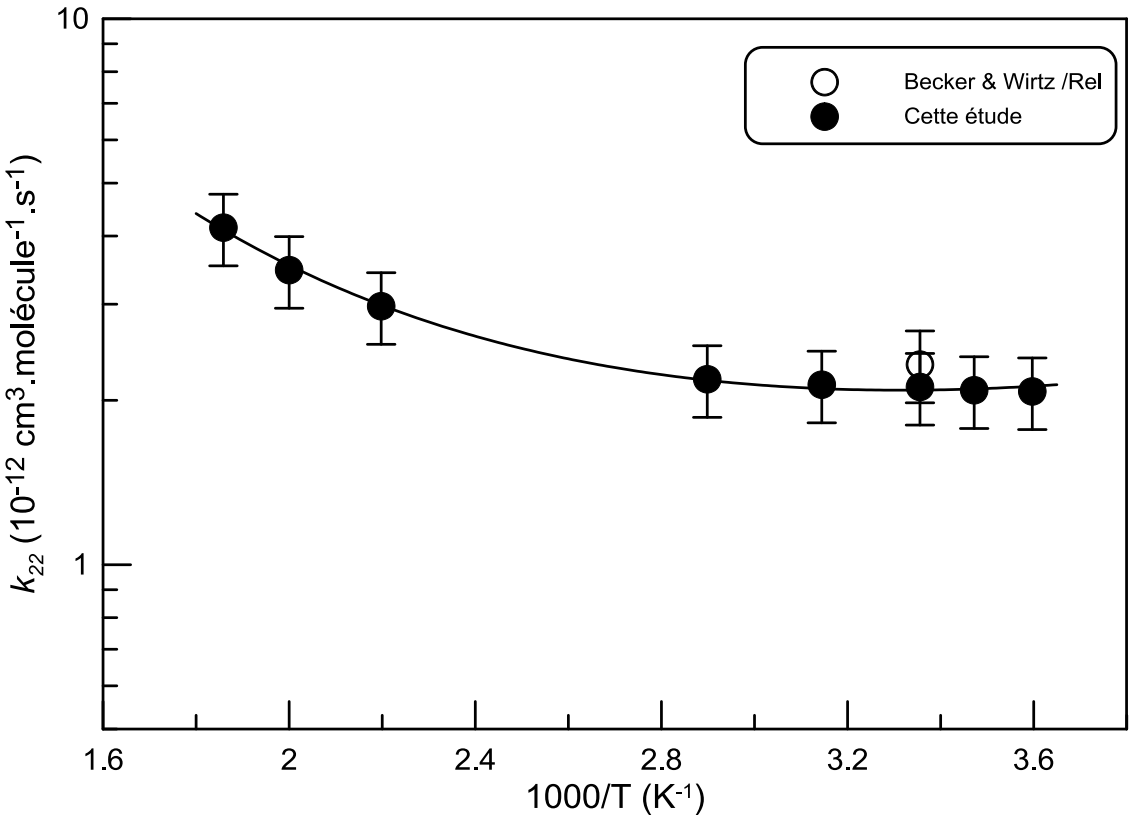


Figure IV- 22 : Ensemble des mesures pour la constante de vitesse du 2-MBNT + OH. Les données proviennent de : ○ Becker & Wirtz[58].

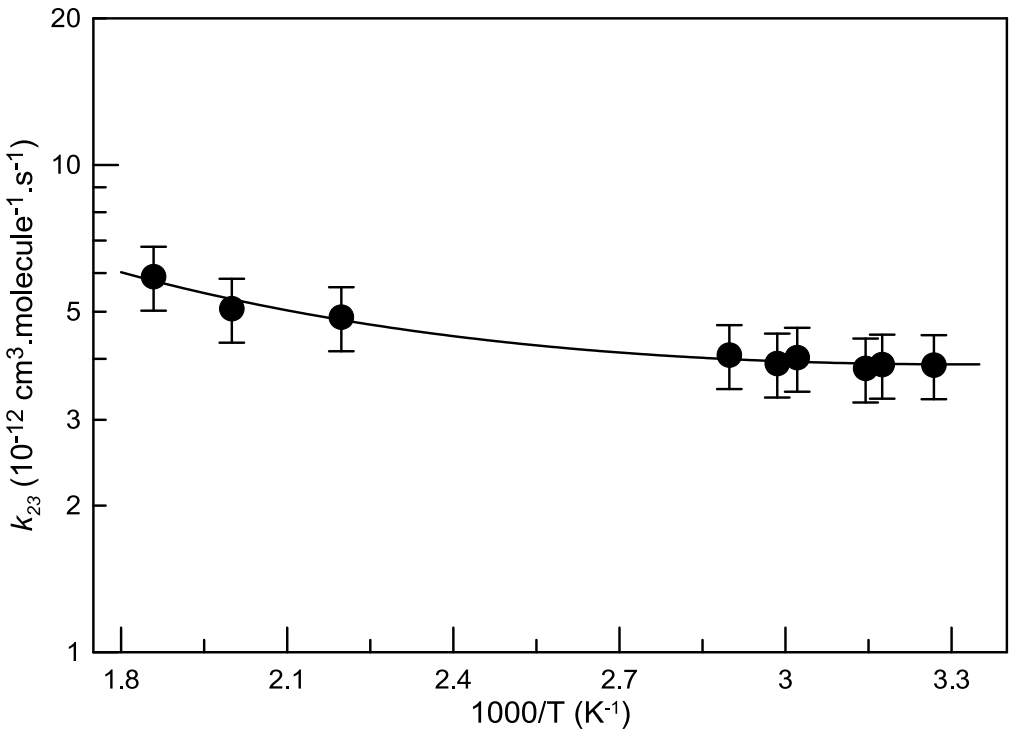


Figure IV- 23 : Ensemble des mesures pour la constante de vitesse du 1-HXNT + OH.

La simulation de nos données expérimentales avec une équation à trois paramètres, lignes noires sur les figures, fournit les expressions suivantes pour les constantes de vitesse des réactions 20 à 23 :

$k_{20} = 4{,}51 \times 10^{-14} \times (T/298)^{4{,}56} \times \exp(1260/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 298-496 K)

$k_{21} = 8{,}47 \times 10^{-14} \times (T/298)^{3{,}52} \times \exp(1069/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 288-538 K)

$k_{22} = 1{,}54 \times 10^{-14} \times (T/298)^{4{,}85} \times \exp(1463/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 278-538 K)

$k_{23} = 2{,}23 \times 10^{-13} \times (T/298)^{2{,}83} \times \exp(852/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 306-538 K)

On peut noter que pour ces quatre réactions, comme pour les autres réactions étudiées dans ce travail entre OH et les nitrates, la constante de vitesse augmente avec la température montrant un comportement non-Arrhenius.

Comparaison avec les données antérieures

La dépendance en température de la constante de vitesse pour les réactions du nitrate de 1-pentyle, du nitrate d'isopentyle, du nitrate de 1-butyle 2-méthyle et du nitrate de 1-hexyle avec les radicaux OH est étudiée pour la première fois et ne peut donc pas être comparée avec les données de la littérature. A notre connaissance, il n'y a aucune donnée existante pour la réaction de 1-HXNT avec OH, même à température ambiante. La réaction (20) a été étudiée précédemment par Nielsen *et al.*[65] ainsi que Treves & Rudich[71]. Pour ces deux études, la constante de vitesse a été mesurée à température ambiante et nos résultats sont en excellent accord avec les résultats de Nielsen *et al.*[65] obtenus de façons absolue et relative. Par contre la valeur de Treves & Rudich[71] est supérieure à celles des deux autres études. Enfin pour les réactions de l'iso-PTNT et 2-MBNT, il n'existe qu'une seule étude. Il s'agit d'une étude de Becker & Wirtz[58] dans laquelle la constante de vitesse est mesurée à température ambiante avec une pression de 750 Torr. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de cette étude obtenus de façon relative.

III- Réaction OH + nitrates d'alkyles : Tendances et mise à jour du SAR

Les constantes de vitesse et les rapports de branchement mesurés lors de nos travaux pour les réactions des nitrates d'alkyles avec les radicaux OH à 298 K ainsi que les données existantes dans la littérature pour d'autres nitrates d'alkyles sont compilées dans le Tableau IV- 14. Les résultats de cette étude soutiennent les conclusions précédentes[72] sur les tendances de la réactivité des nitrates d'alkyles :

- les réactions procèdent via l'arrachement d'un atome H ;
- la réactivité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, cela est due à l'augmentation des groupements CH_2 et à l'augmentation de leur distance par rapport au groupement $–ONO_2$ désactivant ;
- le n-alkyl nitrate est plus réactif que l'iso-alkyl nitrate associé, ce qui peut s'expliquer par la plus grande réactivité de CH par rapport à CH_2 et de CH_2 par rapport à CH_3 ;
- les courbes de dépendance en température obtenues lors de nos expériences semblent refléter la présence simultanée des voies d'arrachement des atomes H primaires, secondaires et tertiaires.

En utilisant les constantes de vitesse mesurées lors de ce travail et celles disponibles dans la littérature pour d'autres nitrates d'alkyles, nous avons essayé de mettre à jour la relation structure-réactivité (SAR) pour les réactions des nitrates d'alkyles avec OH pour une température de 298 K. La procédure utilisée est la même que celle utilisée par Kwok & Atkinson[16]. Une analyse non-linéaire des moindres carrés, pour les constantes de vitesse, est réalisée avec deux paramètres variables. Il s'agit de $F(\text{-}ONO_2)$ et $F(\text{-}CH_2ONO_2) = F(\text{>}CHONO_2) = F(\equiv C\text{-}ONO_2)$. L'objectif est de minimiser $\{(k_{exp} - k_{calc})/k_{exp}\}^2$, avec k_{exp}, constante de vitesse expérimentale et k_{calc} valeur calculée avec SAR. Dans cette analyse, les rapports de branchement de l'arrachement de l'atome H sur le carbone en position α ont également été considérés. Les constantes de vitesse pour l'arrachement des atomes H primaires, secondaires et tertiaires et les facteurs substituants utilisés sont ceux de la publication de Kwok & Atkinson[16] : $k(\text{-}CH_3) = 0{,}136$, $k(\text{-}CH_2\text{-}) = 0{,}934$ et $k(\text{>}CH\text{-}) = 1{,}94 \times 10^{-12}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$; $F(\text{-}CH_3) = 1$, $F(\text{-}CH_2\text{-}) = F(\text{>}CH\text{-}) = F(\text{>}C\text{<}) = 0{,}23$. Dans cette publication, les valeurs des paramètres que l'on souhaite optimiser sont : $F(\text{-}ONO_2) = 0{,}04$ et $F(\text{-}CH_2ONO_2) = F(\text{>}CHONO_2) = F(\equiv C\text{-}ONO_2) = 0{,}20$. Les valeurs des constantes de

vitesse calculées avec ces facteurs substituants sont dans la troisième colonne des tableaux. Nous avons constaté que le meilleur accord, entre les constantes de vitesse mesurées et les constantes calculées, est obtenu avec les facteurs de substitution suivants : $F(\text{-ONO}_2) = 0{,}14$ et $F(\text{-CH}_2\text{ONO}_2) = F(\text{>CHONO}_2) = F(\equiv\text{C-ONO}_2) = 0{,}28$ (5ème colonne des tableaux). Les valeurs calculées avec ces facteurs sont dans les Tableau IV- 14 et Tableau IV- 15.

Tableau IV- 14 : Comparaison entre les constantes de vitesse mesurées expérimentalement et les valeurs calculées avec SAR à 298 K pour les réactions nitrates d'alkyles + OH.

Composés	$^a k_{exp}$	$^a k_{calc}$ [e]	k_{calc}/k_{exp}	$^a k_{calc}$ [e] (cette étude)	k_{calc}/k_{exp} (cette etude)
Nitrate de méthyle	[b]0,23	0,05	0,22	0,19	0,83
Nitrate d'éthyle	[c]2,01	0,65	0,32	1,69	0,84
Nitrate de 1-propyle	[c]5,98	4,00	0,67	5,90	0,99
Nitrate d'isopropyle	[c]3,02	1,32	0,44	3,48	1,15
Nitrate de 1-butyle	[c]16,6	15,9	0,96	18,0	1,08
Nitrate d'isobutyle	[c]12,3	7,69	0,63	10,4	0,85
Nitrate de 1-pentyle	[c]30,9	30,0	0,97	32,1	1,04
Nitrate d'isopentyle	[c]30,6	30,0	0,98	32,0	1,05
Nitrate de néopentyle	[c]7,51	5,48	0,73	6,63	0,88
Nitrate de 1-butyle 2-méthyle	[c]20,9	20,1	0,96	23,1	1,11
Nitrate de 1-hexyle	[c]39,0	44,2	1,13	46,2	1,18
Nitrate de 2-butyle	[b]8,60	4,77	0,55	8,01	0,93
Nitrate de 2-pentyle	[d]17,2	16,7	0,97	20,1	1,17
Nitrate de 3-pentyle	[d]10,4	8,26	0,79	12,7	1,22
Nitrate de 2-butyle 3-méthyle	[d]17,0	8,45	0,50	12,5	0,74
Nitrate de 2-hexyle	[d]29,4	30,8	1,05	34,2	1,16
Nitrate de 3-hexyle	[d]25,0	20,2	0,81	24,8	0,99
Nitrate de 2-pentyle 2-méthyle	[d]15,9	16,0	1,01	17,1	1,08
Nitrate de 2-pentyle 3-méthyle	[d]28,0	20,8	0,74	25,2	0,90
Nitrate de 3-heptyle	[d]34,2	34,3	1,00	38,9	1,14
Nitrate de 3-octyle	[d]36,0	48,4	1,34	53,0	1,47

[a] *unités en 10^{-13} $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$*

[b] *données provenant de Atkinson et al.[60].*

[c] *données provenant de nos expériences*

[d] *données provenant de Becker & Wirtz[58], Atkinson et al.[70] et Atkinson et al.[73] mises à jour par Calvert et al.[72].*

[e] *calculé avec les facteurs substituants de l'étude de Kwok & Atkinson[16]*

Les données expérimentales et calculées pour les constantes de vitesse sont compilées sur la Figure IV- 24.

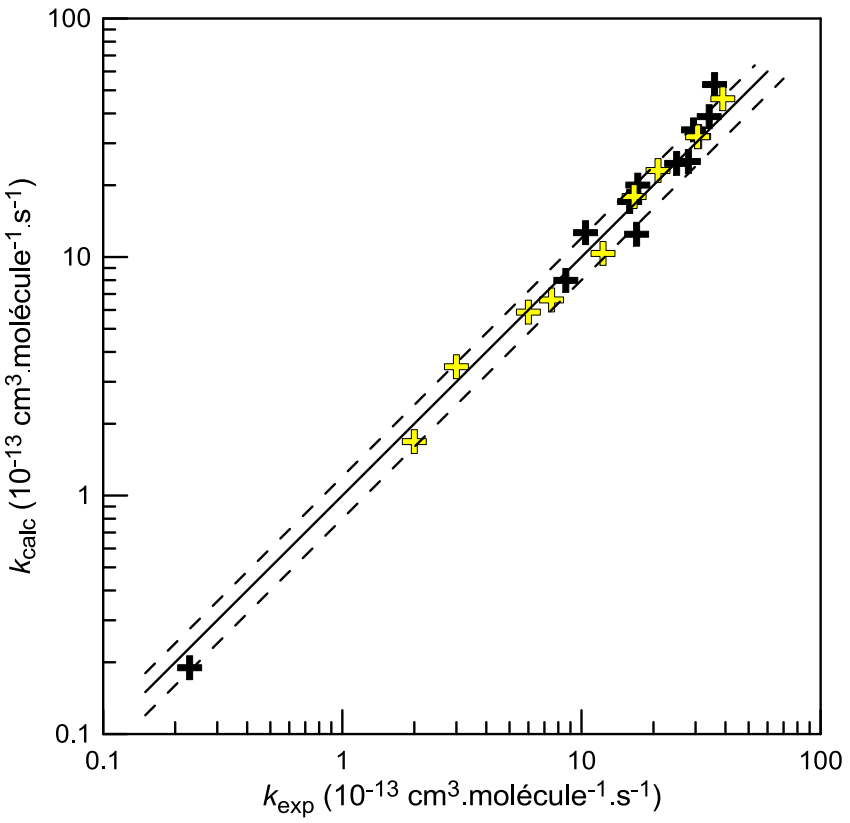


Figure IV- 24: Comparaison entre les constantes de vitesse mesurées et calculées pour les réactions de nitrates d'alkyles avec OH. La ligne continue correspond à une corrélation 1:1 et les lignes en pointillé (1 ± 0,2):1. Les croix jaunes correspondent à nos valeurs expérimentales.

On constate un excellent accord entre les valeurs de constante de vitesse totale calculées avec les nouveaux facteurs et les valeurs mesurées expérimentalement. L'écart est inférieur à 20% pour toutes les données expérimentales disponibles sauf pour deux composés : le nitrate de 2-butyle 3-méthyle et le nitrate de 3-octyle. Les rapports de branchement calculés pour l'arrachement de l'atome H du carbone α avec les nouveaux facteurs sont en excellent accord avec les valeurs mesurées expérimentalement. Les constantes de vitesse calculées avec les anciens facteurs sont très éloignées des valeurs expérimentales, en particulier pour les nitrates de petite taille. De plus, les rapports de branchement calculés avec les anciens facteurs de substitution sont en désaccord avec les valeurs expérimentales.

Tableau IV- 15 : Comparaison entre les rapports de branchement calculés avec SAR et mesurés expérimentalement pour les réactions de nitrates d'alkyles avec OH à 298 K .

Composés	Exp	Calc[a]	Calc/Exp[a]	Calc (cette étude)	Calc/Exp (cette etude)
Nitrate d'éthyle	0,77	0,58	0,75	0,77	1,00
Nitrate de 1-propyle	0,22	0,11	0,50	0,27	1,23
Nitrate d'isopropyle	0,82	0,59	0,72	0,87	0,95
Nitrate de 1-butyle	0,10	0,03	0,30	0,09	0,90
Nitrate d'isobutyle	0,15	0,06	0,40	0,15	1,00
Nitrate de néopentyle	0,31	0,08	0,26	0,24	0,77

[a] *calculé avec les facteurs substituants de l'étude de Kwok & Atkinson*[16]

En considérant l'excellent accord entre les données expérimentales et celles calculées avec le SAR mis à jour dans cette thèse, il semble que ces nouveaux facteurs peuvent être recommandés pour les calculs de constantes de vitesse et de rapports de branchement dans le cadre des réactions entre les radicaux OH et les nitrates d'alkyles à température ambiante. Une des perspectives futures est d'appliquer ces nouvelles valeurs de SAR pour les nitrates polyfonctionnels.

III- Temps de vie des nitrates dans l'atmosphère

Nous avons également calculé les temps de vie troposphérique des nitrates organiques étudiés. Ce temps de vie est calculé par rapport à la consommation des nitrates lors de leur réaction avec les radicaux OH en utilisant les constantes de vitesse et une concentration moyenne en OH d'environ 10^6 molécules.cm^{-3}. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau IV- 16. Dans ce tableau est également visible le temps de vie des nitrates par rapport à la photodissociation, reporté par Clemitshaw *et al.*[13], pour les conditions de l'été. Le temps de vie dépend de l'altitude (0-10 km) et de la latitude (0-60°N). La valeur minimale correspond à la photodissociation à 0° et une altitude de 20 km et la valeur maximale correspond à 65°N et une altitude de 0 km.

Tableau IV- 16 : Tableau récapitulatif des temps de vie troposphérique des nitrates. Calculs réalisés avec une concentration de OH de 10^6 molécules cm^{-3}et une température de 298 K, pour OH, et obtenus avec les valeurs de Clemitshaw et al.[13], pour l a photodissociation.

Composé	Temps de vie avec OH (jours)	Temps de vie photodissociation (jours)
Nitrate d'éthyle	52,6	3,4-17,1
Nitrate de propyle	19,2	3,2-15,1
Nitrate d'isopropyle	39,1	2,4-10,9
Nitrate de butyle	6,9	3,1-12,8
Nitrate d'isobutyle	9,4	2,9-11,9
Nitrate de néopentyle	15,3	
Nitrate de pentyle	3,8	2,7-11,6
Nitrate d'isopentyle	3,8	
Nitrate de 1-butyle 2-méthyle	5,5	
Nitrate de 1-hexyle	3,0	

La comparaison des données du Tableau IV- 16 indique que la photolyse et la réaction avec OH sont des puits atmosphériques de nitrates avec des vitesses comparables, et que la contribution relative des réactions avec OH est appréciable même pour les petits nitrates moins réactifs.

Conclusion

L'étude des réactions des nitrates avec OH a permis, pour de nombreux composés, d'étudier pour la première fois la dépendance en température de ces réactions entre 238 et 500 K. De plus, une étude systématique des produits formés suite à l'arrachement d'un atome d'hydrogène en position α a été réalisée permettant de mesurer les rapports de branchement des voies de relargage direct de NO_2 pour la première fois. L'ensemble de nos résultats est compilé dans le tableau ci-dessous (Tableau IV- 17). Ces données ont également permis de calculer le temps de vie des nitrates dans l'atmosphère. Enfin, une amélioration du SAR a été réalisée permettant de suggérer de nouvelles valeurs pour les facteurs suivants : $F(\text{-ONO}_2)$ = 0,14 et $F(\text{-CH}_2\text{ONO}_2) = F(\text{>CHONO}_2) = F(\equiv\text{C-ONO}_2)$ = 0,28. Les constantes de vitesse calculées avec ces facteurs sont en excellent accord avec nos résultats expérimentaux. L'expression des constantes de vitesse est sous cette forme : $k = A \times (T/298)^n \times \exp(E_a/T)$.

Tableau IV- 17 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les réactions des nitrates avec OH.

Composés	**A (10^{-13})[a]**	**n**	**E_a (K)**	**k (298 K) ($10^{-12}cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$)**	**Produits formés (% formation)**
Nitrate d'éthyle	1,14	2,45	193	0,22	Acétaldéhyde (77%)
Nitrate de propyle	3,00	2,50	205	0,60	Propanal (22%)
Nitrate d'isopropyle	6,60		233	0,30	Acétone (82%)
Nitrate de butyle	1,00	3,36	838	1,66	Butanal (10%°
Nitrate d'isobutyle	0,28	4,09	1127	1,23	Isobutanal (15%)
Nitrate de néopentyle	0,14	4,89	1189	0,76	Néopentanal (31%)
Nitrate de pentyle	0,45	4,56	1260	3,09	
Nitrate d'isopentyle	0,85	3,52	1069	3,07	
Nitrate de 1-butyle 2-méthyle	0,15	4,85	1463	2,03	
Nitrate de 1-hexyle	2,23	2,83	852	3,89	

[a] *en $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$*

Chapitre 5 : Réactions des oléfines avec l'atome O(^{3}P)

Les oléfines, également appelées alcènes, se forment lors de la dégradation des chaînes hydrocarbonées et sont des composés-clés dans les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. L'étude des réactions oléfines + O(^{3}P) est nécessaire car elles jouent un rôle très important dans le domaine de la combustion. En effet, elles influent fortement sur les profils d'intermédiaires et les vitesses de flamme. Depuis le milieu des années 1950, elles font l'objet de nombreuses études à l'aide de diverses méthodes expérimentales. Ces études ont permis d'avoir une bonne connaissance des constantes de vitesse globale mais les rapports de branchement des différentes voies réactionnelles sont très mal connus. Dans cette partie, les constantes de vitesse et les rapports de branchement pour chacune des voies réactionnelles sont déterminés pour les réactions de l'éthylène (C_2H_4) et du propène (C_3H_6) avec l'atome d'oxygène en fonction de la température. Ces études ont été réalisées dans le cadre du Labex CAPRYSSES (Cinétique chimique et aérothermodynamique pour des propulsions et des systèmes énergétiques propres et sûrs).

I- Etudes cinétiques et mécanistiques de C_2H_4 avec O(^{3}P)

L'éthylène étant le plus petit des alcènes, sa réaction avec l'atome d'oxygène à l'état fondamental a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Cela a permis de déterminer de façon précise sa constante de vitesse globale sur un large domaine de température mais les valeurs des différentes voies réactionnelles sont mal connues. Les données thermodynamiques proviennent de l'étude de Casavecchia *et al.*[74] :

$O + C_2H_4$	$\rightarrow H + CH_2CHO$	$\Delta H_0^o = -71$ kJ.mol^{-1}	(24a)
	$\rightarrow H + CH_3CO$	$\Delta H_0^o = -114$ kJ.mol^{-1}	(24b)
	$\rightarrow CH_3 + HCO$	$\Delta H_0^o = -113$ kJ.mol^{-1}	(24c)
	$\rightarrow CH_2 + HCHO$	$\Delta H_0^o = -29$ kJ.mol^{-1}	(24d)
	$\rightarrow CH_2CO + H_2$	$\Delta H_0^o = -356$ kJ.mol^{-1}	(24e)
	$\rightarrow CH_4 + CO$	$\Delta H_0^o = -488$ kJ.mol^{-1}	(24f)
	$\rightarrow CH_3CHO + M$		(24g)
	$\rightarrow C_2H_4O + M$		(24h)

Des études cinétiques et mécanistiques sont donc réalisées afin d'améliorer les connaissances sur cette réaction.

A) Etudes bibliographiques

L'éthylène étant la plus petite des oléfines, il est donc le plus facile à étudier. Depuis les années 1950, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été réalisées sur la réaction O + C_2H_4 afin de mesurer la constante de vitesse et les rapports de branchement de chacune des voies réactionnelles. Ces études ont permis de bien définir la constante de vitesse globale de la réaction, environ $7{,}3 \times 10^{-13}$ cm^3.molécule^{-1} s^{-1} à 298 K. Certaines équipes ont également étudié cette constante en fonction de la température, ce qui a permis d'avoir une bonne connaissance de sa dépendance en température. L'expression recommandée pour k_{23} par Baulch *et al.*[21] est de $1{,}01 \times 10^{-12} \times (T/298)^{1,88} \times \exp(-760/RT)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} entre 300 et 2000 K. Cette recommandation se base sur l'ensemble des données existantes pour cette réaction.

Si la constante de vitesse est bien connue, ce n'est pas le cas pour les rapports de branchement de chacune des voies réactionnelles. Ceux-ci restent assez mal déterminés malgré de nombreux travaux expérimentaux et théoriques.

Le Tableau V- 1 montre les différentes techniques utilisées pour la détection des différents produits de la réaction et la mesure des rapports de branchement. Le Tableau V- 2 compile quant à lui l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques obtenus pour les différentes voies réactionnelles à l'aide de diverses méthodes.

Tableau V- 1 : Techniques expérimentales et théoriques utilisées lors des différentes études.

Références	Techniques
Cvetanovic[75]	Spectrométrie de masse
Kanofsky & Gutman[76]	Faisceaux moléculaires croisés avec détection par spectrométrie de masse par photo ionisation
Blumenberg *et al.*[77]	Réacteurs basse pression à jets croisés et tuyère de Laval. Détection par spectrométrie de masse
Hunziker *et al.*[78]	Réacteur à écoulement couplé à de la spectroscopie par modulation photochimique
Sridharan & Kaufman[79]	Réacteur à écoulement couplé à fluorescence par résonnance Lyman-α
Smalley *et al.*[80]	Flash photolyse couplée à de la fluorescence par résonnance
Endo *et al.*[81]	Spectroscopie micro-ondes
Peeters & Maes[82]	Réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse
Bley *et al.*[83]	Réacteur à écoulement couplé avec de la résonnance électron spin et de la résonnance magnétique laser dans l'infrarouge lointain
Koda *et al.*[84]	Spectroscopie micro-ondes
Knyazev *et al.*[85]	Réacteur à écoulement couplé à de la fluorescence par résonnance
Anastasi *et al.*[86]	Chambre de simulation couplée à spectromètre UV
Miyoshi *et al.*[87]	Photolyse laser couplé à de la spectrométrie de masse par photo ionisation
Baulch *et al.*[21]	Compilation de données et valeurs recommandées
Nguyen *et al.*[88]	Théorie avec calcul RRKM
Li *et al.*[89]	Théorie avec calcul de l'état de transition ab initio basé sur l'approche master équation (AITSTME)
Schmoltner *et al.*[90]	Faisceaux moléculaires croisés (CMB) avec détection par spectrométrie de masse et temps de vol
Morton *et al.*[91]	Faisceaux moléculaires croisés avec détection par spectrométrie de masse et temps de vol
Fu *et al.*[92,93]	Faisceaux moléculaires croisés avec détection par spectrométrie de masse et temps de vol. Expérience et théorie
Casavecchia *et al.*[94]	Faisceaux moléculaires croisés avec détection par spectrométrie de masse et temps de vol
Hu *et al.*[95]	Théorie à partir des résultats des faisceaux moléculaires croisés (QST-SO)
Balucani *et al.*[96]	Faisceaux moléculaires croisés avec détection par spectrométrie de masse et temps de vol

Tableau V- 2 : Tableau récapitulatif des différentes valeurs de rapports de branchement présentes dans la littérature pour la réaction C_2H_4 + O.

Références	Conditions	Produits				
		CH_2CHO	CH_3CO vinoxy	CH_3 méthyle	CH_2 méthylène	CH_2CO cétène
Cvetanovic[75]	298 -396 K	0,1	…	…	…	0,04
Kanofsky & Gutman[76]	298 K	< 0,1	…	> 0,15	…	> 0,15
Blumenberg *et al.*[77]	298 Ket 3 Torr	…	…	0,95	…	0,05
Hunziker *et al.*[78]	298 K et 40-760 Torr	0,36 ± 0,04	…	0,52 ± 0,06	…	…
Sridharan & Kaufman[79]	298 K et 0,4-6 Torr	0,79	…	…	…	…
Smalley *et al.*[80]	300-769 K et 50-100 Torr	0,27-0,35 ± 0,05	…	…	…	…
Endo *et al.*[81]	290 K et 30 mTorr	0,40 ± 0,10	…	0,50 ± 0,10	0,10 ± 0,05	< 0,024
Peeters & Maes[82]	287-607 K et 0,7-5 Torr	0,30-0,45	…	0,40-0,50	0,10-0,15	0,05
Bley *et al.*[83]	290 K et 0,75-3 Torr	0,50 ± 0,10	…	0,44 ± 0,15	0,06 ± 0,03	…
Koda *et al.*[84]	298 K et 30 mTorr	0,46 ± 0,15	…	0,54 ± 0,15	…	…
Knyazev *et al.*[85]	298 K et 1-12 Torr	0,73-0,49	…	…	…	…
Anastasi *et al.*[86]	298 K et 760 Torr	…	…	0,70 ± 0,05	…	…
Miyoshi *et al.*[87]	295 K et 1-4 Torr	…	…	0,53 ± 0,04	…	0,019 ± 0,001
Baulch *et al.*[21]	298 K et < 750 Torr	0,35 ± 0,05	…	0,60 ± 0,1	…	0,05 ± 0,1
Nguyen *et al.*[88]	298 K-2000 K théorie	0,40 -0,19	0,02-0,057	0,48 -0,37	0,05 -0,29	0,025-0,054
Li *et al.*[89]	300-1750 K théorie	0,27-0,42	0,046-0,01	0,60-0,04	0,01-0,50	0,04-0,01
Schmoltner *et al.*[90]	6 kcal/mol	0,29 ± 0,11	…	0,71 ± 0,26	…	…
Morton *et al.*[91]	6 kcal/mol	0,62 ± 0,05	…	0,38 ± 0,05	…	…
Fu *et al.*[92]	8,4 kcal/mol	0,30 ± 0,06	0,03 ± 0,01	0,34 ± 0,09	0,20 ± 0,05	0,13 ± 0,04
Fu *et al.*[93]	8,4 kcal/mol théorie	0,28	0,1	0,49	0,08	0,05
Casavecchia *et al.*[94]	12,9 kcal/mol	0,27 ± 0,06	0,01 ± 0,005	0,43 ± 0,09	$0,16^{+0}_{-0,08}$	0,13 ± 0,03
Hu *et al.*[95]	12,9 kcal/mol théorie	0,14 ± 0,06	…	0,62 ± 0,27	0,03 ± 0,02	>0,01 et <0,20
Fu *et al.*[93]	13,7 kcal/mol	0,33 ± 0,07	0,02 ± 0,01	0,31 ± 0,08	$0,22^{+0,02}_{-0,08}$	0,13 ± 0,03
Balucani *et al.*[96]	13,7 kcal/mol théorie	0,33	0,07	0,45	0,11	0,04

On peut remarquer que les rapports de branchement des voies (24a) et (24c) font consensus parmi toutes les études, tandis qu'une plus grande variabilité est observée pour les autres voies. Selon les études, certains produits ne sont d'ailleurs pas détectés. Les voies (24a) et (24c) sont les principales voies réactionnelles, elles représentent environ 80% des produits formés à température ambiante. Les rapports de branchement sont d'environ 0,45 ± 0,10 pour la voie (24c) et 0,35 ± 0,10 pour la voie (24a)[21]. La troisième voie d'importance est la voie (24d) qui représente entre 10 et 20% selon les études. Les autres voies sont très minoritaires, inférieures à 5%. En ce qui concerne les voies (24g) et (24h), il n'y a pas de valeurs dans les tableaux car ils ne sont visibles que pour des pressions supérieures à 5 bars (Bley *et al.*)[83]. Aucune valeur exacte n'existe pour le rapport de branchement de ces deux voies mais on observe une augmentation des rapports avec la pression (Figure V- 1). Le ratio [CH_3CHO]/[C_2H_4O] passe de 6 à 2,2 pour des pressions respectives de 5 et 70 bars. La voie (24g) est toujours majoritaire par rapport à la voie (24h) quelle que soit la pression. Travaillant à des pressions de quelques Torr, ces deux voies ne sont pas observables dans nos conditions expérimentales.

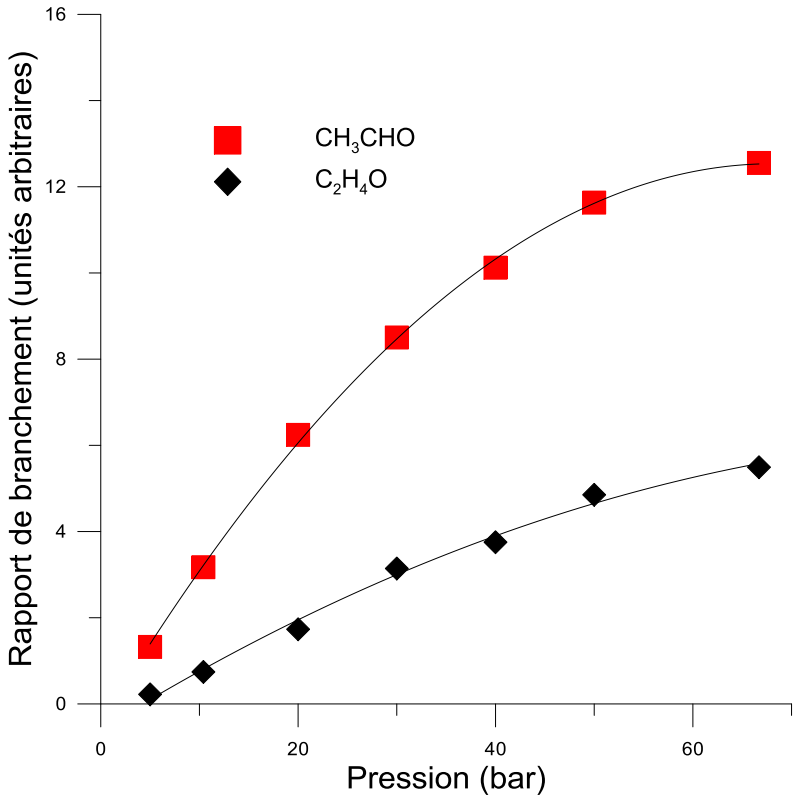


Figure V- 1 : Evolution du rapport de formation des produits pour les voies 24g (CH_3CO) et 24h (C_2H_4O) en fonction de la pression, entre 5 et 70 bars, d'après les valeurs de Bley et al.[83]

En ce qui concerne les autres voies réactionnelles, la plupart des différentes études expérimentales n'ont pas montré de dépendance en pression. Les voies (24a) et (24c) ont été étudiées par Hunziker *et al.*[78] entre 40 et 760 Torr. Le rapport de branchement pour la voie (24a) est d'environ 35% et est indépendant de la pression. Les rapports de branchement de la voie (24c) sont de 0,58 à 80 Torr et 0,52 ± 0,06 à 760 Torr, cela indique qu'il n'y a pas non plus de dépendance en pression pour cette voie. L'étude de Smalley *et al.*[80] montre également une absence d'influence de la pression sur la voie (24a) entre 50 et 100 Torr alors que Knyazev *et al.*[85] observent une légère dépendance entre 1 et 12 Torr. En effet pour ce dernier, le rapport de branchement de la voie (24a) passe de 0,73 à 0,49. Pour les pressions supérieures à 5 bars, l'influence sur les rapports de branchement est visible pour les voies (24g) et (24h). A des pressions élevées, la dépendance en pression peut être attendue pour les autres voies réactionnelles mais aucune donnée n'existe actuellement sur la dépendance à haute pression pour les voies (24a) à (24e). A première vue, la pression a un impact limité sur les valeurs entre 1 et 760 Torr mais peut avoir un impact significatif pour des pressions supérieures à 5 bars.

Pour la dépendance en température, Nguyen *et al.*[88] ainsi que Li *et al.*[89] ont réalisé des études théoriques sur l'évolution des rapports de branchement des différentes voies réactionnelles en fonction de la température. Les données théoriques et expérimentales pour l'étude de Nguyen se trouvent dans le Tableau V- 3.

Tableau V- 3 : Valeurs des rapports de branchement en fonction de la température. Entre parenthèses les valeurs expérimentales de Peeters & Maes[82], T = 287-607 K et P = 0,7-5 Torr, et sans parenthèses les calculs théoriques de Nguyen et al.[88]; la température varie entre 287 et 2000 K. En bleu, les valeurs de Li et al.[89].

T (K)	H + CH_2CHO	CH_3CO + H	CH_3 + CHO	$CH_2(X^3B_1)$ + H_2CO	H_2 + H_2CCO	CH_4 + CO
287	40,3	2,2	47,8	5,1	2,4	2,3
	(39 ± 10)		(46 ± 10)	(10 ± 5)	(5)	
298	40,1	2,2	47,7	5,2	2,4	2,3
	(40 ± 10)		(50 ± 10)	(10 ± 5)		
	27	5	60	0	4	
500	37,1	2,5	47,0	8,3	2,6	2,5
	38	4,2	49	4,6	3,3	
607	35,2	2,7	46,4	10,3	2,7	2,6
	(38 ± 10)		(44 ± 10)	(13 ± 5)	(5)	
	44	3,7	41	8,1	2,8	
1000	28,0	3,5	44,1	17,8	3,4	3,1
	50	2,2	19	25	1,4	
1500	21,7	4,7	40,5	24,8	4,3	3,6
	47	0	43	6,5	0	
2000	18,5	5,7	36,9	29,1	5,4	4,0

D'après les données du tableau, on observe que la température n'a qu'un très faible impact sur les rapports de branchement jusqu'à 607 K. Cette observation est aussi vraie pour les données expérimentales ainsi que pour les calculs théoriques. A partir d'une température de 1000 K, cet impact devient important et on observe une diminution des rapports de branchement pour les voies (24a), passage de 40 à 20% pour des températures respectives de 287 et 2000 K, et (24c), passage de 48 à 37%. Pour les autres voies, il y a augmentation du rapport de branchement surtout pour la voie (24d) qui passe de 5 à 29%. Une autre étude expérimentale réalisée par Smalley *et al.*[80], entre 300 et 769 K, montre l'absence d'influence de la température sur les rapports de branchement de la voie (24a). Pour la réaction O + C_2H_4, la température semble ne pas avoir d'impact sur les rapports de branchement entre 287 et 770 K. Cette affirmation n'est pas en accord avec l'étude récente de *Li et al.*[89]. En effet, dans cette étude théorique, la température a un fort impact dès 300 K. Les rapports de branchement des voies (24a) et (24d) augmentent, passant de 0,30 à 0,50 et de 0,01 à 0,50 respectivement. Pour les autres voies, les valeurs chutent surtout pour la voie (24c) passant de 0,60 à 0,04. Ces observations ne sont pas en accord avec les études expérimentales et théoriques précédentes.

Au vu des variations des valeurs des différentes voies réactionnelles et du peu de données en fonction de la température pour ces rapports de branchement, il s'avère nécessaire de réaliser de nouvelles études pour la réaction éthylène + O en fonction de la température.

B) Etudes cinétiques

1- Conditions expérimentales

La constante de vitesse de la réaction C_2H_4 + O(^{3}P) → produits (24) a été mesurée à l'aide d'un réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse avec ionisation par impact électronique. Les études ont été réalisées à une pression de 1 Torr et sur une plage de température allant de 230 à 902 K. Pour l'ensemble des expériences deux réacteurs à écoulement différents ont été utilisés. Le premier, en pyrex recouvert de cire halogénée, est utilisé pour les températures allant de 230 à 300 K (Figure V- 2) et le second, en quartz, pour des températures comprises entre 339 et 902 K (Figure V- 3). La vitesse d'écoulement dans les réacteurs est comprise entre 1070 et 2650 cm.s^{-1}. Les constantes de vitesse ont été mesurées avec deux approches différentes. La première consiste en un excès d'éthylène par rapport à l'oxygène, afin d'être dans des conditions de pseudo-premier ordre ; dans ces conditions la consommation de l'atome d'oxygène est suivie. La seconde consiste en un excès

de l'atome O par rapport à l'éthylène ; dans ces conditions la consommation de l'éthylène est suivie.

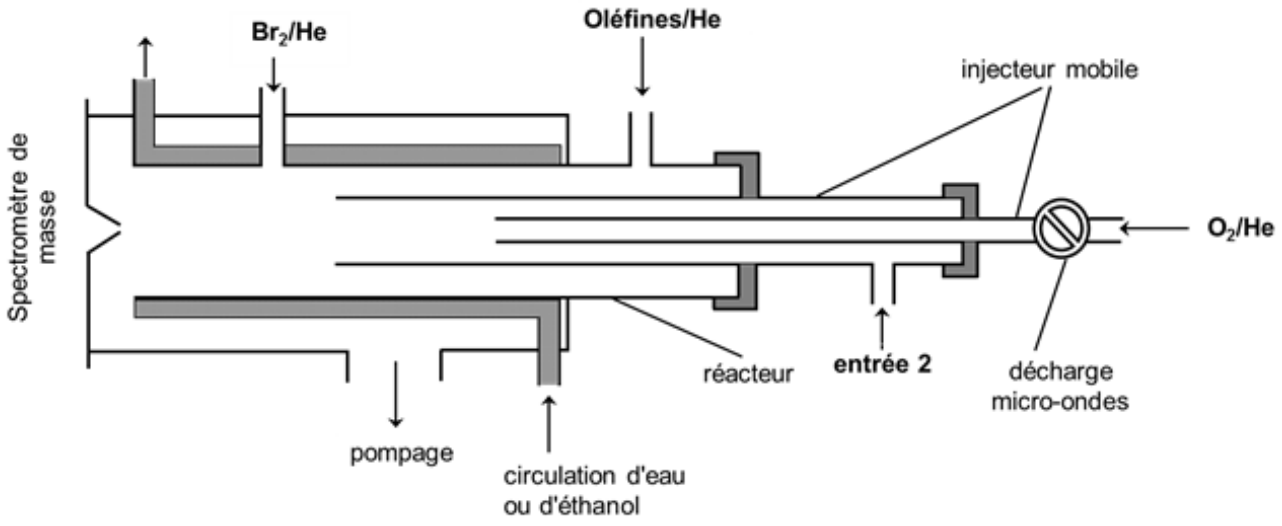


Figure V- 2 : Dispositif expérimental pour les réactions oléfines + O (^{3}P) pour les températures entre 230 et 350 K.

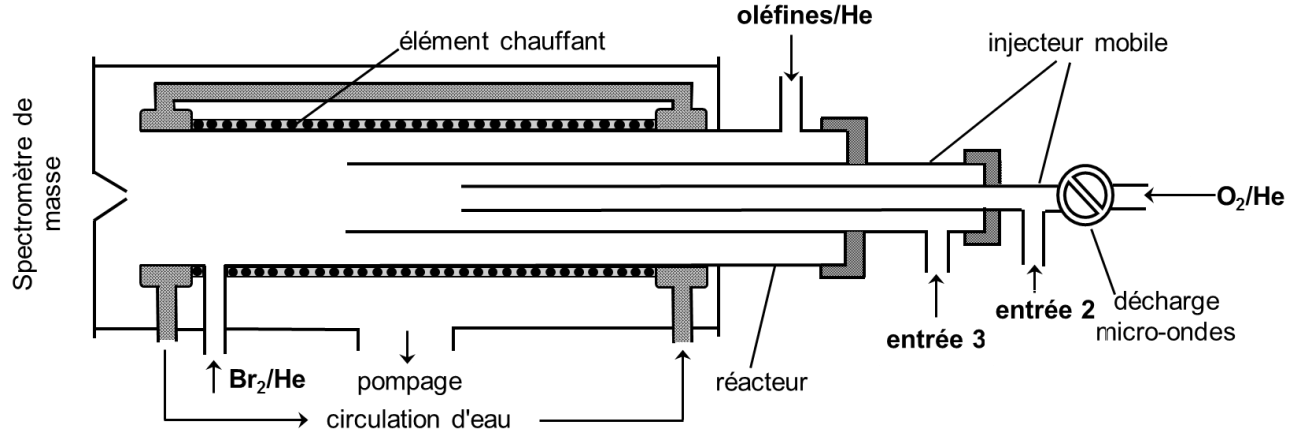


Figure V- 3 : Dispositif expérimental pour les réactions oléfines+ O(^{3}P) pour les températures entre 298 à 902 K.

L'atome d'oxygène a été formé par dissociation de O_2 lors de son passage dans la décharge micro-ondes. La détection de O(^{3}P) se fait de deux manières différentes. Lors des études en excès d'oxygène, nous avons des concentrations d'oxygène comprises entre 0,6 et 11,2 × 10^{13} molécules.cm^{-3}. Dans cette configuration, le pic parent de l'oxygène (m/z = 16) est détecté. La concentration absolue de l'atome est déterminée à partir de la fraction dissociée de O_2 dans la décharge micro-ondes ($\Delta[O_2] = 2[O]$). Pour les études en excès de

C_2H_4, expériences à faible concentration de O, le signal résiduel sur la masse 16 est relativement très élevé. Cette interférence provient du bruit de fond et des traces d'oxygène présentes dans notre système. La mesure des concentrations de manière directe devient donc très difficile et une seconde approche est mise en place. Pour la seconde approche, Br_2 est ajouté à la fin du réacteur, environ à 5 cm du cône de prélèvement, afin de transformer O en BrO avec détection sur les masses 95 ou 97. BrO est formé de la manière suivante :

$$O + Br_2 \rightarrow BrO + Br \qquad (3)$$

$k_3 = 1{,}8 \times 10^{-11} \exp(40/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 255-350 K) (Nicovich *et al.*)[28]

Les concentrations de Br_2 utilisées, (5-10) × 10^{13} molécules cm^{-3}, sont suffisantes pour capter instantanément les atomes d'oxygène présents dans le système.

La calibration de BrO est réalisée en faisant réagir BrO avec NO :

$$BrO + NO \rightarrow Br + NO_2 \qquad (6)$$

$k_6 = 8{,}7 \times 10^{-12} \times \exp(260/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 220-430 K) (Atkinson *et al.*)[38]

dans ce cas on a $\Delta[BrO] = [NO_2]_{formée}$. Le radical BrO est formé à l'aide de la réaction (3).

Certaines espèces sont détectées en utilisant leur pic parent : Br_2^+ (m/z = 160), BrO^+ (m/z = 95/97), NO^+ (m/z = 30), NO_2^+ (m/z = 46) et O (m/z = 16). L'éthylène est détecté sur la masse 26 car le signal sur son pic parent (m/z = 28) est fortement interféré par le N_2 présent dans le système.

2- Mesure de la constante de vitesse globale

La constante de vitesse a été mesurée de façon absolue avec deux méthodes différentes. Les études ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre soit avec un excès d'oxygène, soit en excès d'éthylène.

Excès de C_2H_4

Les mesures de constantes de vitesse ont été réalisées entre 230 et 902 K avec des concentrations initiales d'oxygène comprises entre 2 et 4 × 10^{11} molécules.cm^{-3} et des concentrations d'éthylène comprises 0,05 et 8,16 × 10^{14} molécules.cm^{-3}. La consommation de O en fonction du temps de réaction a été suivie en regardant la masse 97. Des exemples de consommation d'oxygène à différentes concentrations d'éthylène sont visibles ci-dessous (Figure V- 4).

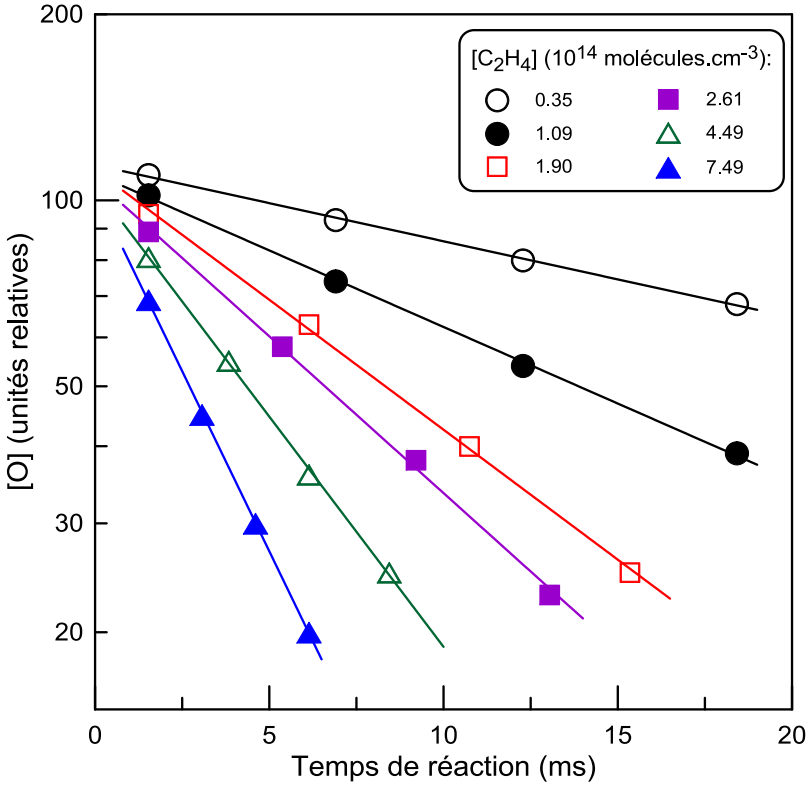


Figure V- 4 : Exemple de cinétique de consommation de O en excès d'éthylène à 230 K et 1 Torr.

Les pentes des droites obtenues vont permettre de déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{24}' en fonction de la concentration de C_2H_4. Ces valeurs sont ensuite corrigées pour les effets de diffusion de O(^{3}P) dans l'hélium.

Les corrections ne dépassent pas 10%, même pour les valeurs de k_{24}' élevées. La Figure V- 5 représente les constantes de vitesse apparente $k_{24}' = k_{24}[C_2H_4] + k_p$ en fonction de la concentration d'éthylène. k_p correspond aux pertes sur les parois de l'atome d'oxygène en l'absence d'éthylène, ici (25 ± 15) s^{-1} ce qui est en bon accord avec les mesures réalisées expérimentalement en l'absence d'éthylène.

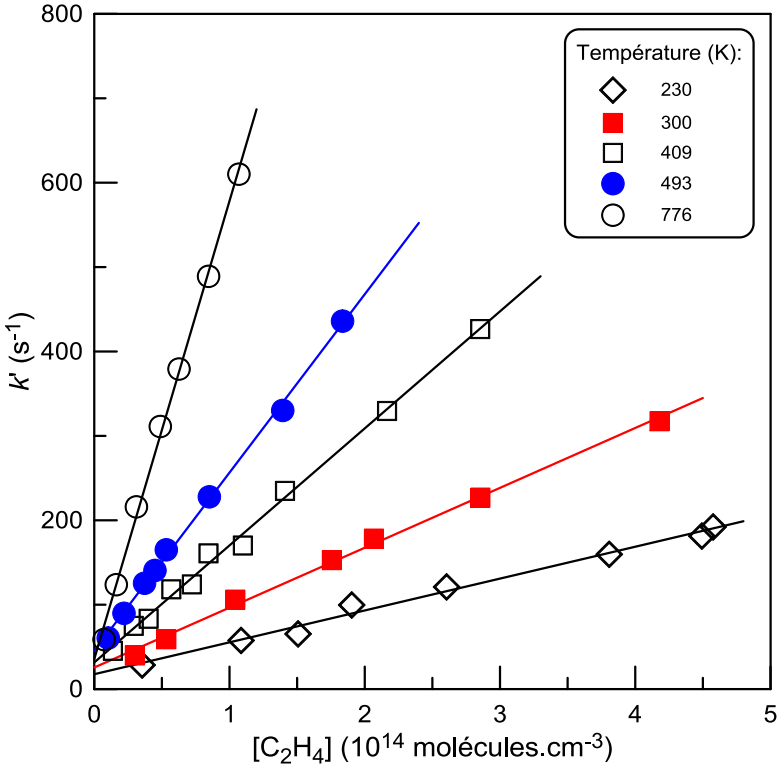


Figure V- 5 : Réaction O + C_2H_4 : Constante de vitesse apparente en fonction de l'éthylène pour cinq températures différentes : 230, 300, 409, 493 et 776 K à 1 Torr.

Les résultats obtenus pour k_{24} lors de cette étude se trouvent dans le Tableau V- 4.

Excès de O

Les mesures de constantes de vitesse, en excès de O, ont été réalisées pour trois températures différentes : 375, 522 et 623 K à une pression de 1 Torr. Avec cette seconde approche, la consommation de C_2H_4 est suivie en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations d'oxygène. L'oxygène est détecté sur son pic parent (m/z=16) et l'éthylène sur la masse 26. Les concentrations initiales de O sont comprises entre 0,6 et $7,7 \times 10^{13}$ molécules.cm^{-3} et pour l'éthylène entre 0,5 et $1,0 \times 10^{12}$ molécules.cm^{-3}. La consommation de O observée est de l'ordre de 10%, cela étant principalement dû aux pertes sur les parois. Cette consommation est prise en compte lors des calculs de k_{24}.

Les valeurs de constante de vitesse apparente k_{24}' déterminées sont corrigées pour le coefficient de diffusion de C_2H_4.

Ces corrections ne dépassent pas 6%. La Figure V- 6 représente les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre $k_{24}' = k_{24}[O]$ en fonction de la concentration en atome

d'oxygène. Avec cette méthode, nous suivons la consommation de C_2H_4 qui est un composé stable. Cette stabilité a été vérifiée expérimentalement. En suivant la cinétique de consommation de C_2H_4 en absence de O, nous n'observons aucune modification du signal. Il n'y a donc pas de perte en paroi avec cette approche.

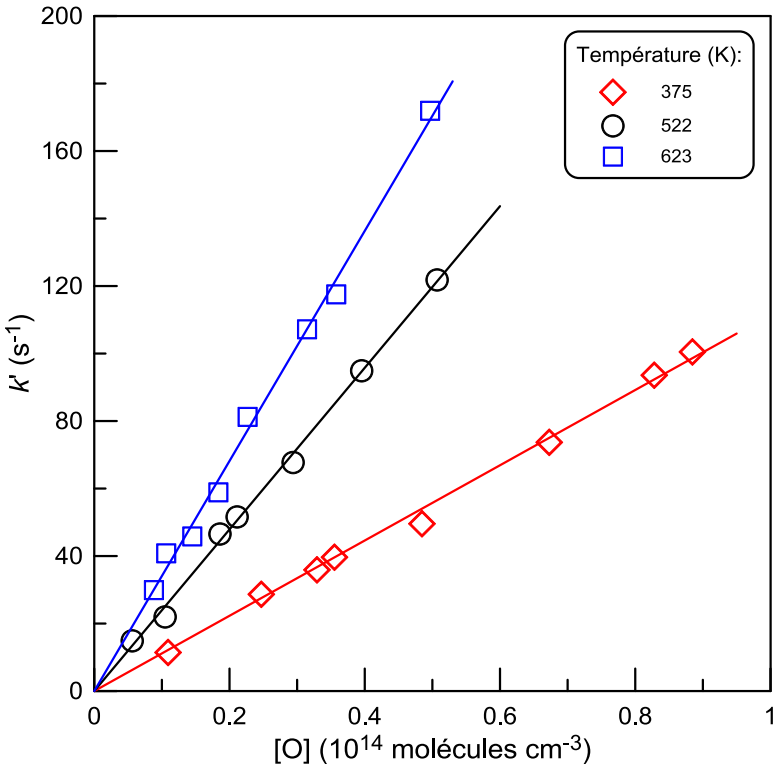


Figure V- 6 : Réaction O+ C_2H_4 : Constante de vitesse apparente en fonction de l'atome O pour trois températures différentes : 375, 522 et 623 K à 1 Torr.

L'ensemble des résultats obtenus pour k_{24} se trouve dans le Tableau V- 4.

Résultats

Les constantes de vitesse mesurées avec les différentes approches se trouvent dans le tableau ci-dessous (Tableau V- 4).

Tableau V- 4 : Réaction O + C_2H_4 : constante de vitesse en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	[réactif en excès] (10^{14} molécules.cm^{-3})[a]	k_{24} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[b]	Surface du réacteur [c]
230	9	0,35-7,38	0,37	HW
240	7	0,30-3,98	0,43	HW
265	9	0,36-4,34	0,52	HW
300	9	0,30-4,18	0,71	HW
339	10	0,38-8,16	0,95	Q
375	8	0,06-0,51 [a]	1,12	Q
409	10	0,14-2,85	1,38	Q
425	6	0,25-1,38	1,59	Q
493	8	0,10-1,84	2,11	Q
522	7	0,08-0,77 [a]	2,39	Q
579	10	0,07-1,45	3,11	Q
623	8	0,09-0,50 [a]	3,41	Q
673	7	0,08-1,12	4,23	Q
776	7	0,07-1,07	5,42	Q
829	7	0,05-0,64	6,18	Q
902	8	0,10-1,51	7,20	Q

[a] *Les expériences à 375, 522 et 623 K sont réalisées en excès de O, le reste en excès de C_2H_4*

[b] *l'incertitude sur k est d'environ 15%*

[c] *HW : cire halogénée et Q : Quartz*

Ces valeurs sont présentées aussi sur la Figure V- 7 avec la totalité des études précédentes mesurant la constante de vitesse globale pour cette réaction.

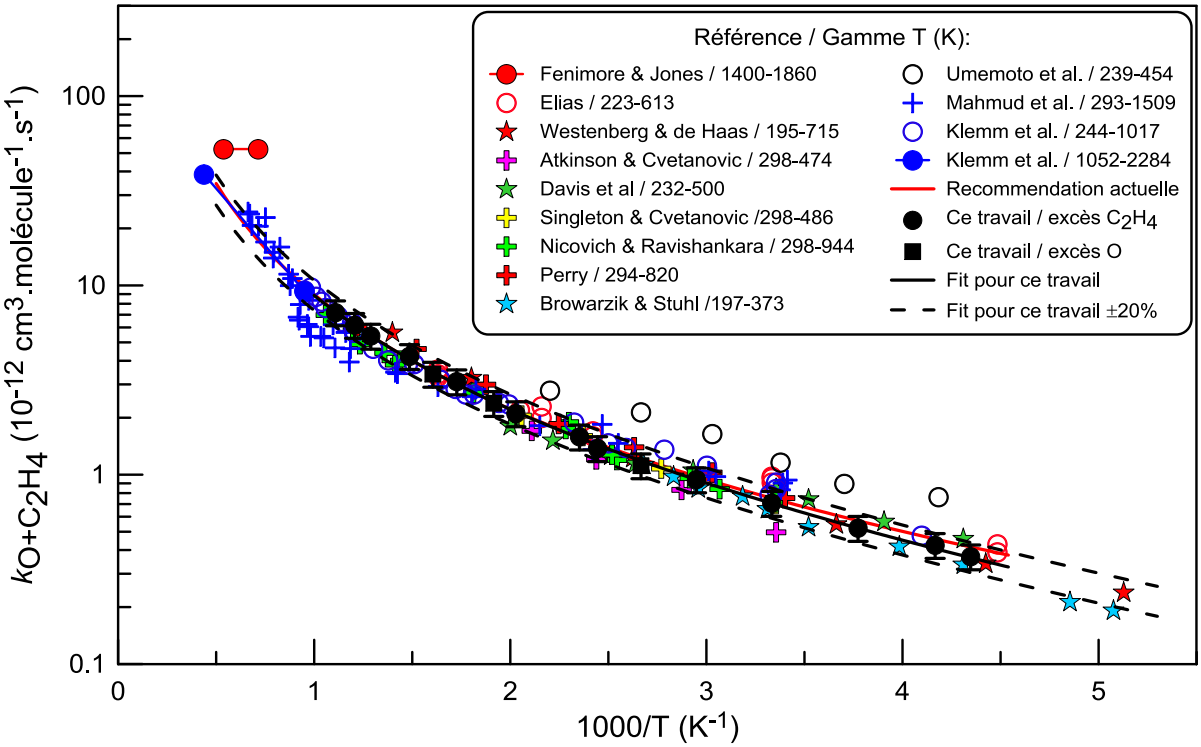


Figure V- 7 : Réaction C_2H_4 + O : ensemble des données de la constante de vitesse en fonction de la température. Les données proviennent de : ● Fenimore & Jones[97], ○ Elias[98], ★ Westenberg & de Hass[99], ✚ Atkinson & Cvetanovic[100] ,★ Davis et al.[101] ,✚ Singuleton & Cvetanovic[102], ✚ Nicovich & Ravishankara[103], ✚ Perry[104], ★ Browarzik & Stuhl[105], ○ Umemoto et al.[106], + Mahmud et al.[107], ○ Klemm et al.[108], ● Klemm et al.[109], —— Baulch et al.[21].

Les résultats obtenus en excès de C_2H_4 (carrés noirs) et en excès de O (ronds noirs) sont en bon accord les uns avec les autres ce qui prouve que l'impact de la chimie secondaire lors de nos expériences est négligeable. En prenant en considération nos résultats, l'expression suivante est obtenue :

$$k_{24} = 8{,}64 \times 10^{-17} \times T^{1{,}70} \times \exp(-206/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}\ (T = 230–902\ K)$$

Les lignes en pointillé correspondent aux valeurs obtenues à l'aide de notre expression ± 20%. La majorité des expériences se trouve dans cette zone ce qui indique que nos résultats sont en excellent accord avec l'ensemble des études précédentes. L'expression obtenue avec nos résultats est en bon accord avec la recommandation actuelle[21] :

$$k = 2{,}25 \times 10^{-17} \times T^{1{,}88} \times \exp(-92/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}\ (T = 220–2000\ K)$$

Les deux expressions donnent des valeurs très proches pour les températures supérieures à 300 K mais pour celles inférieures à 300 K, il y a un léger écart entre nos valeurs et celles recommandées. Cet écart se situe toujours dans le domaine d'incertitude de

± 20%. Le bon accord entre notre étude et les études précédentes montre que l'approche utilisée dans notre travail pour la détection de faibles concentrations d'atome d'oxygène sous forme de BrO est correcte.

Enfin, la comparaison des données actuelles avec les travaux antérieurs semble montrer que l'expression obtenue pour k_{24}, dans la présente étude, peut être recommandée pour une utilisation dans la gamme de température 195-2300 K avec une incertitude de 20%.

C) Etudes mécanistiques

La réaction de O(^{3}P) avec l'éthylène est une réaction multivoies qui, dans nos conditions expérimentales, possède six chemins réactionnels différents :

$$O + C_2H_4 \rightarrow H + CH_2CHO \quad (24a)$$
$$\rightarrow H + CH_3CO \quad (24b)$$
$$\rightarrow CH_3 + HCO \quad (24c)$$
$$\rightarrow CH_2 + HCHO \quad (24d)$$
$$\rightarrow CH_2CO + H_2 \quad (24e)$$
$$\rightarrow CH_4 + CO \quad (24f)$$

1- Conditions expérimentales

Les études ont été réalisées entre 297 et 900 K à l'aide du réacteur à écoulement haute température (Figure V- 3). La seule différence avec l'étude cinétique est que Br_2 n'est plus ajouté à la fin du réacteur mais est introduit dans le réacteur (entrée 3). La concentration initiale de Br_2 est comprise entre 2 et 8 × 10^{13} molécules.cm^{-3}. L'addition de Br_2 dans le réacteur permet de transformer les espèces labiles formées lors de la réaction (24) en produits stables facilement détectables par spectrométrie de masse et d'éviter les réactions secondaires entre les produits de réaction actifs et l'atome d'oxygène. Trois produits sont détectés sur la masse de leur pic parent : le formaldéhyde (CH_2O^+ ; m/z = 30) provenant de la voie d, le dihydrogène (H_2^+ ; m/z = 2) provenant de la voie e et le méthane (CH_4^+ ; m/z = 16) provenant de la voie f. Pour les voies a et b, H est détecté à l'aide de sa conversion chimique en HBr^+ (m/z = 80/82). Dans notre cas, il est impossible de savoir la quantité provenant de chacune des voies, seule la valeur totale est mesurée. La détection de CH_3 se fait à l'aide de la conversion en CH_3Br^+ (m/z = 94/96). Les réactions de conversion sont les suivantes :

$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ (7)

$k_7 = 6{,}7 \times 10^{-10} \times \exp(-680/T)$ cm^3.molécule^{-1} s^{-1} (T = 214-295 K) (Wada *et al.*)[39]

$CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br$ (25)

$k_{25} = 2{,}0 \times 10^{-11} \times \exp(197/T)$ cm^3.molécule^{-1} s^{-1} (T = 296-532 K) (Timonen *et al.*)[40]

Pour la réaction 7, la constante de vitesse pour les températures supérieures à 300 K n'est pas connue. Dans nos conditions expérimentales, la concentration de Br_2 est comprise entre 2 et 8 × 10^{13} molécules.cm^{-3} et un temps de réaction 3-5 ms, il est certain que la réaction est suffisamment rapide pour capter la totalité des atomes d'hydrogène présents dans le système.

Pour nos expériences, les atomes d'oxygène à l'état fondamental sont générés par le passage d'un mélange O_2/He à travers la décharge micro-ondes. En présence de Br_2, les atomes sont entièrement convertis en BrO et sont détectés sur les masses 95 ou 97. Ce signal correspond à la concentration initiale de BrO, dans ce cas, nous avons $[O]_0 = [BrO]_0$. La concentration de O consommée dans la réaction avec C_2H_4 a été déterminée comme la différence entre la concentration initiale de BrO enregistrée en l'absence de C_2H_4 dans le réacteur et la concentration de BrO enregistrée en présence à la fois de C_2H_4 et de Br_2 dans le réacteur.

Les concentrations absolues pour les espèces stables (NO_2, Br_2, C_2H_4, CH_3Br, H_2, CH_4, $C_2H_5ONO_2$) sont calculées à partir des débits et de la chute de pression en fonction du temps dans les ballons de stockage. La concentration absolue de HBr est déterminée à l'aide de la réaction 7. Enfin, la calibration du formaldéhyde se fait par injection d'un volume connu (0,2-0,8 µL), à l'intérieur du réacteur. Il est également possible d'obtenir la calibration absolue de CH_2O et CH_3Br grâce à la décomposition thermique du nitrate d'éthyle (T > 500 K) en présence de Br_2 dans le réacteur comme présenté dans le paragraphe 2-II-B-3-c.

2- Rapports de branchement

Les expériences consistent à mesurer la concentration d'atomes d'oxygène consommés par la réaction avec l'éthylène et les concentrations formées pour les produits issus de la réaction : CH_2O, H (détecté comme HBr), CH_3 (détecté comme CH_3Br), H_2 et CH_4. Pour les trois premiers produits, les mesures ont été réalisées entre 297 et 900 K avec une pression totale d'Hélium de 1 Torr, excepté pour 900 K où la pression varie entre 1 et 8 Torr (Figure

V- 11). L'ensemble des résultats en fonction de la température, pour ces trois produits, se trouve dans le Tableau V- 5 et des exemples de mesure de rapport de branchement sont visibles sur les Figure V- 8 à Figure V- 11.

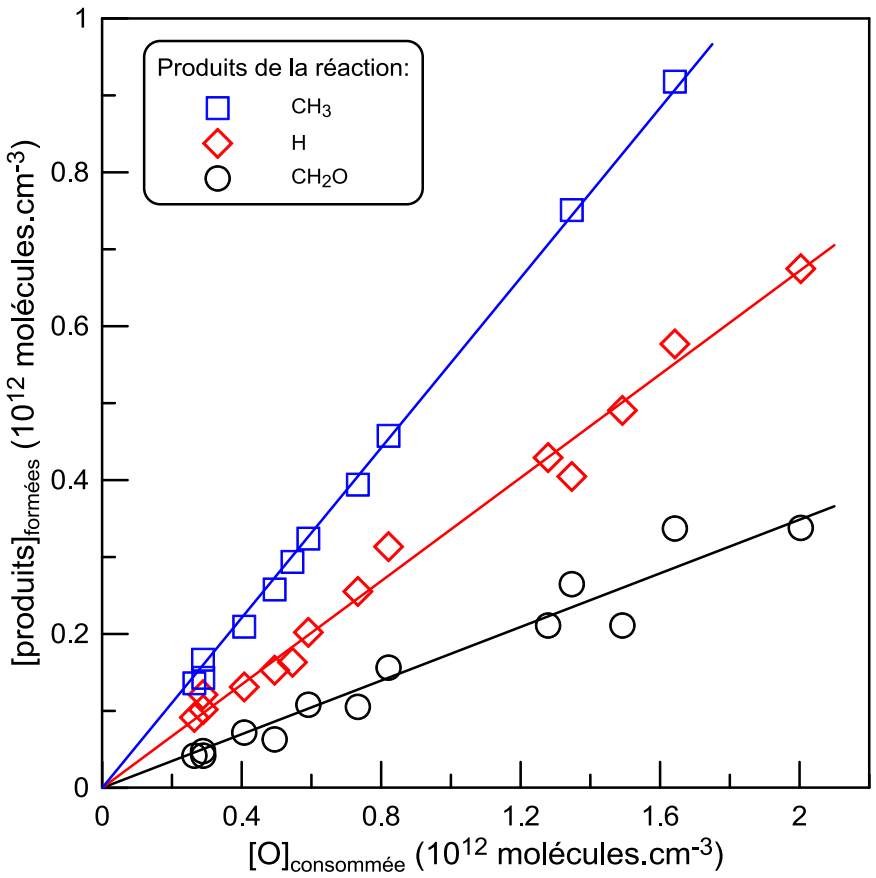


Figure V- 8 : Réaction O+ C_2H_4 : concentration des produits formés CH_2O (en noir), CH_3 (bleu) et H (rouge) en fonction de O consommé à 298 K.

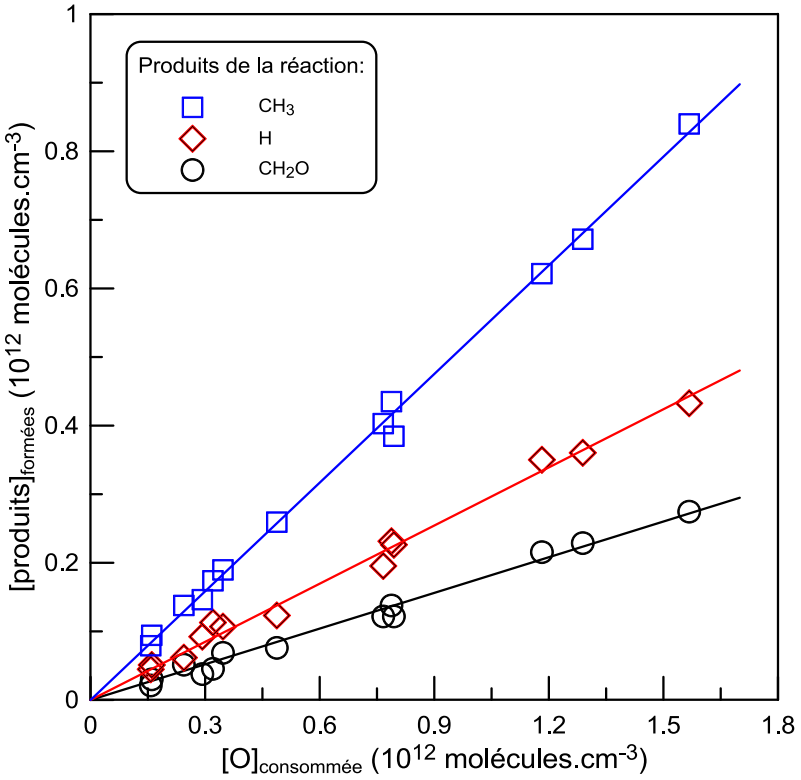


Figure V- 9 : Réaction O + C_2H_4 : concentration des produits formés CH_2O (en noir), CH_3 (bleu) et H (rouge) en fonction de O consommé à 365 K.

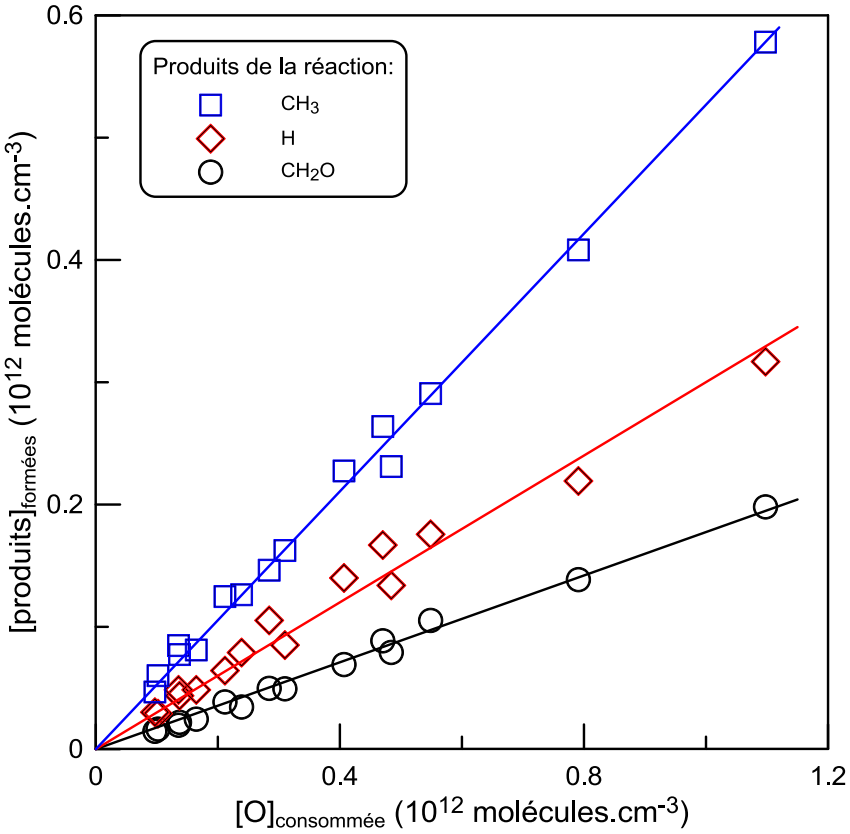


Figure V- 10 : Réaction O + C_2H_4 : concentration des produits formés CH_2O (en noir), CH_3 (bleu) et H (rouge) en fonction de O consommé à 730 K.

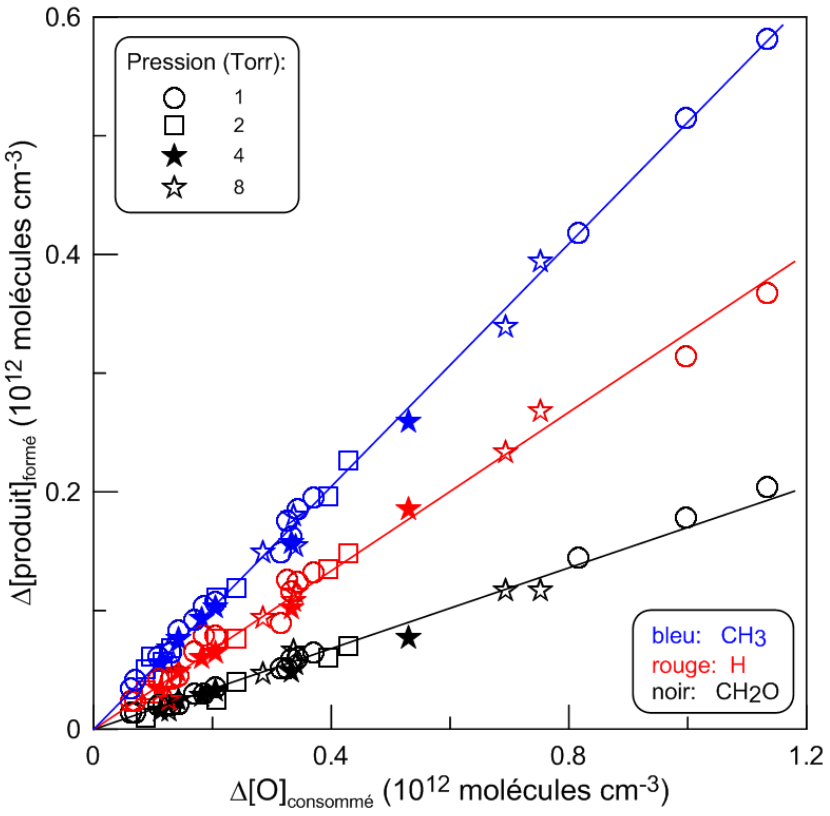


Figure V- 11 : Réaction O + C_2H_4 : concentration des produits formés CH_2O (en noir), CH_3 (bleu) et H (rouge) en fonction de O consommé à 900 K et des pressions allant de 1 à 8 Torr.

Sur les Figure V- 8 à Figure V- 11, les pentes des droites obtenues pour chacun des produits correspondent à la valeur des rapports de branchement de chacune des voies réactionnelles. Les résultats montrent, qu'entre 1 et 8 Torr à 900 K, la pression n'a pas d'impact sur les rapports de branchement.

Tableau V- 5 : Compilation des rapports de branchement obtenus entre 297 et 900 K pour les trois produits majoritaires issus de la réaction O + C_2H_4.

T, K	[a]$[O]_0 \times 10^{-12}$	[a]$[C_2H_4] \times 10^{-15}$	$[C_2H_4]/[Br_2]$	Rapports de branchement		
				CH_3 (voie c)	H (voies a + b)	CH_2O (voie d)
297	0,41-2,70	0,19-2,15	4,1-39,5	0,552	0,336	0,174
365	0,46-2,90	0,13-0,89	1,7-21,2	0,528	0,283	0,173
450	0,32-2,04	0,12-0,64	3,5-23,0	0,550	0,300	0,152
614	0,20-1,40	0,02-0,44	1,6-12,3	0,541	0,315	0,175
730	0,29-1,50	0,04-0,27	1,0-6,6	0,527	0,300	0,176
900	0,16-1,40	0,03-0,32	1,4-8,9	0,511	0,329	0,177

[a] *unités en molécules cm^{-3}*

Au vu des résultats obtenus, les rapports de branchement peuvent être considérés comme indépendants de la température sur la gamme 297-900 K. Les valeurs suivantes peuvent être recommandées :

$(k_{24a} + k_{24b})/k_{24} = 0,31 \pm 0,05$

$k_{24c}/k_{24} = 0,53 \pm 0,08$

$k_{24d}/k_{24} = 0,17 \pm 0,03$

Les incertitudes sont de l'ordre de 15 à 20%, ce qui est principalement dû aux erreurs sur les mesures des différentes concentrations absolues des espèces. La somme des trois voies majoritaires est proche de 1 signifiant que les voies (24e) et (24f) sont très minoritaires.

Les rapports de branchement pour ces deux voies minoritaires ont été étudiés pour une température de 910 K et une pression de 1 Torr. Les produits ciblés sont H_2 et CH_4. Pour une concentration d'atomes d'oxygène d'environ $2,3 \times 10^{12}$ molécules cm^{-3} consommée par C_2H_4, les concentrations de produits formés sont respectivement inférieures à $9,7 \times 10^{10}$ et $3,4 \times 10^{10}$ molécules.cm^{-3}. Ces résultats permettent d'établir une limite supérieure de rapport de branchement à 910 K :

$k_{24e}/k_{24} \leq 0,05$

$k_{24f}/k_{24} \leq 0,02$

3- Chimie secondaire

De nombreux produits se forment lors de la réaction de O avec l'éthylène. Il est donc possible que des réactions secondaires interviennent et faussent nos résultats. Le possible impact de la chimie secondaire doit donc être étudié.

Formation de l'atome d'oxygène

Lors du passage du mélange O_2/He à travers la décharge micro-ondes, la formation d'oxygène excité O(^{1}D) est possible. La présence de cet atome peut entraîner des réactions avec C_2H_4 pouvant être à l'origine de mesures erronées. La constante de vitesse de la réaction O(^{1}D) + C_2H_4 à température ambiante est de $2,19 \times 10^{-10}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}, d'après Kajimoto & Fueno[110], ce qui est très élevé. La présence de cet atome est donc très préjudiciable à nos études. Afin de mesurer la quantité de O(^{1}D) qui se forme dans la décharge, les atomes d'oxygène formés dans la décharge micro-ondes et introduits dans le réacteur (T = 298 K) ont été transformés en BrO avec un excès de Br_2, 4×10^{13} molécules.cm^{-3}, en présence et en

l'absence de H_2, 5×10^{14} molécules.cm^{-3}, dans le réacteur. En l'absence de H_2, la concentration de BrO correspond aux concentrations initiales de O(^{3}P) et O(^{1}D) présentes dans le système. En présence de H_2 dans le système, ce dernier va réagir préférentiellement avec O(^{1}D) car sa constante de vitesse est environ 10^7 fois plus élevée que celle pour la réaction avec O(^{3}P).

$$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H \quad (26)$$

$k_{26} = 1{,}1 \times 10^{-10}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 298 K) (Atkinson *et al.*)[111]

$$O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H \quad (27)$$

$k_{27} = 9{,}4 \times 10^{-18}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 298 K) (Baulch *et al.*)[21]

Les deux produits de la réaction (26) sont piégés par Br_2 via les réactions suivantes :

$$OH + Br_2 \rightarrow HOBr + Br \quad (5)$$

$k_5 = 4{,}0 \times 10^{-11}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 298 K) (Bedjanian *et al.*)[56]

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br \quad (7)$$

$k_7 = 6{,}7 \times 10^{-10} \times \exp(-680/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 214-295 K) (Wada *et al.*)[39]

OH peut aussi réagir avec H_2 mais la constante de vitesse est bien plus faible que celle de la réaction (5) :

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O \quad (28)$$

$k_{28} = 8{,}5 \times 10^{-15}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 298 K) (Baulch *et al.*)[21]

Il a été observé que l'ajout de H_2 dans le système n'a aucun impact sur le signal de BrO mesuré et ne conduit pas à la formation de concentrations détectables de HOBr ou HBr. La concentration de HOBr est plus de 200 fois plus petite que celle de BrO donc la quantité d'oxygène excité dans le réacteur est inférieure à 0,5% de la concentration totale d'atomes d'oxygène.

Autres réactions secondaires

Le radical BrO formé via la réaction (3) peut réagir avec d'autres composés à l'intérieur du réacteur. La première réaction possible est la réaction de recombinaison du radical BrO :

$BrO + BrO \rightarrow$ produits (29)

$k_{29} = 1,6 \times 10^{-12} \times \exp(210/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 230-390 K) (Atkinson *et al.*)[38]

L'impact combiné sur la mesure des concentrations de BrO, des pertes en paroi de BrO, (environ 10 s^{-1}), et de la réaction (29) de recombinaison est inférieur à 10%, et a été pris en compte lors de nos études.

La seconde réaction possible est la réaction de BrO avec C_2H_4 présent dans le réacteur en grande quantité:

$BrO + C_2H_4 \rightarrow$ produits (30)

Les limites supérieures de la constante de vitesse ont été mesurées au laboratoire pour les deux températures extrêmes de travail. Les limites supérieures sont de $4,5 \times 10^{-16}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} à 299 K et $5,5 \times 10^{-14}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} à 897 K. La réaction (30) a aussi peu d'effet sur [BrO] compte tenu des limites supérieures de la constante de vitesse de cette réaction déterminée dans cette étude.

Dans cette étude, nous n'avons pas réalisé d'expériences concernant l'avenir des autres composés formés lors de la réaction (24) : CH_2CHO, CH_3CO, HCO, et CH_2. Le plus probable est que ces molécules réagissent avec Br_2 présent dans le réacteur formant les composés bromés associés. Ce qui est important, c'est que ces espèces n'engendrent pas de contribution importante sur les pics parents des produits quantifiés dans ce travail: m/z = 30 (CH_2O^+), 80 (HBr^+), 94 (CH_3Br^+).

Une autre possibilité est la réaction de l'atome de brome, formé dans le système, avec C_2H_4 et CH_2O. En effet, Br se forme lors de la réaction (3) et lors de la réaction de Br_2 avec les radicaux produits dans la réaction (24). La concentration de Br dans le réacteur est légèrement supérieure à la concentration initiale de O(^{3}P). La principale réaction qui peut avoir lieu est la réaction avec C_2H_4 présent en grande quantité dans le milieu :

$Br + C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_4Br + M$ (31)

$k_{31} = 3,0 \times 10^{-33} \times \exp(730/T)$ cm^6.molécule^{-2}.s^{-1} (T = 233-320 K, P = 0,5–2Torr) (Bedjanian *et al.*[112])

Dans nos conditions expérimentales, cette réaction est lente et le radical-adduit est instable et se décompose rapidement en Br et C_2H_4 d'après Bedjanian *et al.*[112].

L'autre réaction qui peut avoir lieu est la suivante :

$Br + CH_2O \rightarrow HBr + CHO$ (32)

$k_{32} = 7{,}7 \times 10^{-12} \times \exp(-580/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 220-300 K) (Atkinson *et al.*)[113]

Pour les faibles températures, l'impact de cette réaction est vraiment limité car de faibles concentrations d'atomes d'oxygène sont utilisées. Cependant, aucune donnée pour k_{31} n'existe pour les températures supérieures à 300 K. Si on extrapole les données existantes jusqu'à 900 K, on obtient une constante de vitesse comprise entre 6,2 et 9,6 × 10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}. Même en considérant la valeur maximale de k_{31} à 900 K, environ 10^{-11} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} et une concentration initiale [O] = $1{,}4\times10^{12}$ molécules.cm^{-3}, la consommation de CH_2O par réaction avec Br est inférieure à 5%, ce qui est négligeable.

Une autre réaction possible est la réaction entre les atomes d'hydrogène produits par les voies (24a) et (24b) avec C_2H_4. La réaction de l'atome d'hydrogène avec l'éthylène peut se faire selon deux chemins réactionnels différents :

$H + C_2H_4 \rightarrow H_2 + C_2H_3$ (33a)

$H + C_2H_4\ (+M) \rightarrow C_2H_5\ (+M)$ (33b)

Dans nos conditions expérimentales, l'addition de H sur l'éthylène est majoritaire (voie b). La constante de vitesse recommandée par Baulch *et al.*[21] est d'environ 10^{-13} cm^3 molécule^{-1} s^{-1}. En considérant la constante de vitesse de la réaction (7) beaucoup plus élevée que celle de la réaction (33) et les rapports des concentrations $[C_2H_4]/[Br_2]$ utilisés dans cette étude (Tableau V- 5), la consommation d'atomes H par la réaction (33b) peut être négligée. Une preuve supplémentaire de cet impact limité est l'absence du produit de réactions C_2H_5Br (m/z = 108/110) qui serait probablement formé dans la réaction de C_2H_5 avec Br_2.

Au final, que ce soit les réactions secondaires liées à la formation de l'atome d'oxygène ou les réactions liées aux différents produits, leur impact sur nos mesures de rapports de branchement peut être considéré comme négligeable.

4- Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de la réaction O + éthylène est actuellement bien connu. La première étape consiste en l'addition de O(^{3}P) sur la double liaison de l'oléfine afin de former un biradical triplet $^3CH_2$-CH_2O. Ensuite, il pourra soit se dissocier de la façon suivante :

$$O(^3P) + C_2H_4 \rightarrow {}^3CH_2\text{-}CH_2O \rightarrow CH_2CHO + H \quad (24a)$$

$$\rightarrow CH_2 + CH_2O \quad (24d)$$

soit passer à l'état singulet par croisement intersystème (ISC) suivi par la migration d'un atome H entrainant la formation de l'acétaldéhyde excité CH_3CHO^*. Ce composé se dissocie ensuite selon quatre voies différentes :

$$^3CH_2\text{-}CH_2O \rightarrow {}^1CH_2\text{-}CH_2O \rightarrow CH_3CHO^* \rightarrow H + CH_3CO \quad (24b)$$

$$\rightarrow CH_3 + HCO \quad (24c)$$

$$\rightarrow H_2 + CH_2CO \quad (24e)$$

$$\rightarrow CH_4 + CO \quad (24f)$$

Les produits d'addition, l'acétaldéhyde et l'oxyde d'éthylène, ont également été observés à des pressions comprises entre 5 et 70 bar[83].

Il est également possible d'avoir dissociation de HCO* en H + CO ce qui entrainerait une surestimation de la valeur de H mesurée. Miyoshi *et al.*[87] ont mesuré les deux produits formés par la voie c, CH_3 et HCO, et ont trouvé que le rapport de HCO sur CH_3 était inférieur à 1. De plus, ce rapport varie avec la pression passant de 0,7 à 0,9 pour des pressions respectives de 1 et 4 Torr. Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'une partie du HCO formé se trouve sous sa forme excitée HCO* et qu'il se décompose à basse pression :

$$HCO^* \rightarrow H + CO \quad (34)$$

$$HCO^* + M \rightarrow HCO + M \quad (35)$$

L'augmentation de la pression favorise la stabilisation de HCO dans la réaction (34). Cela explique l'augmentation du rapport HCO sur CH_3 en fonction de la pression. Dans notre cas, pour les mesures à 900 K, nous avons fait varier la pression de 1 à 8 Torr (Figure V- 11) et nous n'observons pas de variation du rapport de formation de H. La décomposition de HCO* n'a donc pas d'impact sur nos résultats. Cette absence peut être liée au fait que l'impact est tellement faible qu'il se trouve masqué par les incertitudes de mesure. L'autre explication possible est que HCO* réagit partiellement avec Br_2 présent dans le système, comme le fait HCO non excité :

$$HCO + Br_2 \rightarrow HC(O)Br + Br \quad (36)$$

$k_{36} = 1{,}58 \times 10^{-11} \exp(447/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 296-669 K) (Timonen *et al.*)[114]

Les études théoriques de Nguyen *et al.*[88] et Fu *et al.*[92,93] présentent des mécanismes détaillés pour le triplet et le singulet. La Figure V- 12 décrit un mécanisme simplifié provenant de l'étude de Fu *et al.*[93].

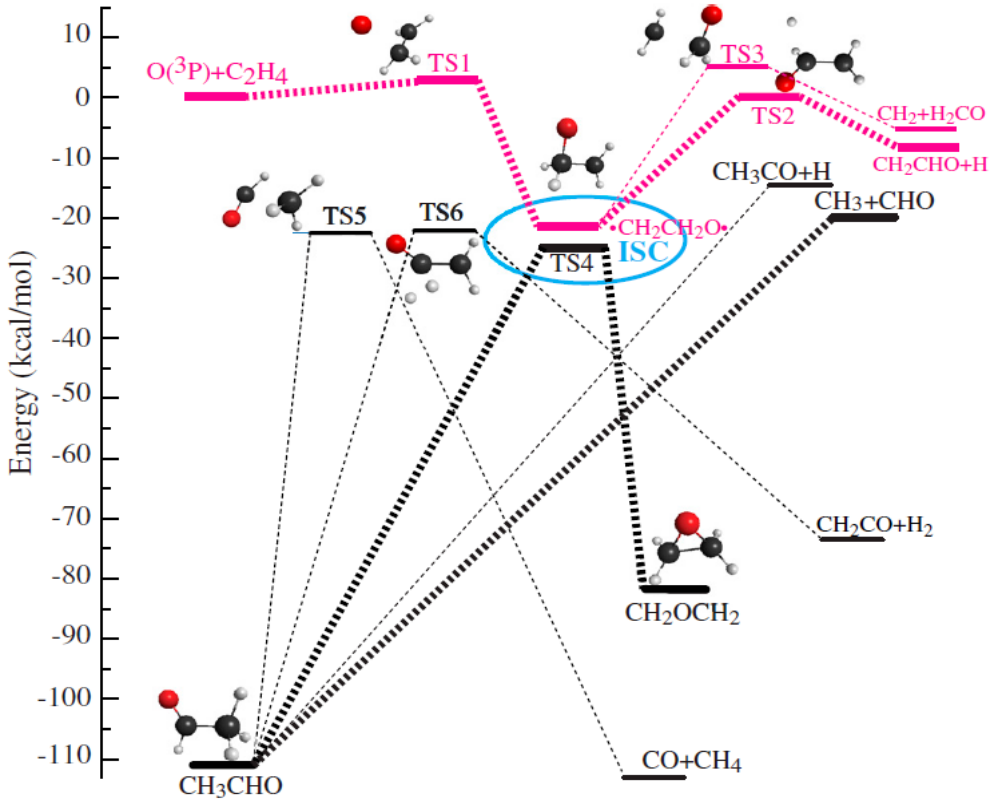


Figure V- 12 : Schéma simplifié utilisant les potentiels d'énergie de surface du triplet (rose) et du singulet (noir) pour la réaction O + C_2H_4.

Le diagramme énergétique permet de voir les produits issus de la voie triplet, H (voie a) et CH_2O (voie d), et ceux provenant du singulet, H (voie b), CH_3 (voie c), H_2 (voie e) et CH_4 (voie f). Cela permettra de calculer par la suite le rapport singulet sur triplet.

D) Comparaison avec les données déjà existantes

L'ensemble de nos données a été comparé avec les données déjà existantes dans la littérature, aussi bien pour les études expérimentales que théoriques. Le premier tableau regroupe les données existantes à température ambiante (Tableau V- 6). En comparant nos résultats avec les autres études, on peut remarquer que nos résultats pour les voies de formation de H (voies 24a et 24b), pour la voie de formation de CH_3 (voie 24c) et pour la voie

de formation de H_2 sont en excellent accord avec la plupart des études et avec les valeurs actuellement recommandées par Baulch *et al.*[21]. Ensuite, pour la formation du formaldéhyde (voie 24d), notre valeur est en bon accord avec celle de Endo *et al.*[81] mais légèrement supérieure à celle obtenue par Bley *et al.*[83]. Enfin cette étude est la première à donner une valeur de la limite supérieure pour la voie f de manière expérimentale. La somme des voies (24a) et (24c) représente entre 80 et 90% des produits formés. La troisième voie d'importance est bien la voie (24d), formation de CH_2O, dont l'ajout dans les modèles de combustion semble nécessaire.

Les données disponibles sur les rapports de branchement en fonction de la température sont regroupées dans le Tableau V- 7. Pour les études théoriques, nous prenons les valeurs entre 300 et 900 K afin de faciliter les comparaisons avec nos données. La Figure V- 13 compile l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux obtenus en fonction de la température.

Tableau V- 6 : Ensemble des résultats obtenus pour les différentes voies réactionnelles de la réaction O + C_2H_4 à température ambiante.

Références	P (Torr)	Rapport de branchement (produit détecté)				
		H + CH_2CHO & H+ CH_3CO (a + b)	CH_3 + HCO (c)	CH_2 + CH_2O (d)	H_2 + CH_2CO (e)	CH_4 + CO (f)
Hunziker *et al.*[78]	40-760	0,36 ± 0,04 (CH_2CHO)	(0,52-0,58) ± 0,06 (HCO)	…	…	…
Sridharan & Kaufman[79]	0,4-6	0,79 ± 0,14 (H)	…		…	…
Endo *et al.*[81]	0,03	0,40 ± 0,10 (CH_2CHO)	0,50 ±0,10 (HCO)	0,10 ± 0,05 (CH_2O)	< 0,024 (CH_2CO)	…
Smalley *et al.*[80]	50-100	0,27 ± 0,05	…	…	…	…
Peeters & Maes[82]	0,7-5	[a]0,45 – 0,30 (H)	[b]0,40-0,50 (CH_3)	0,10 (CH_2)	0,05 (CH_2CO)	…
Bley *et al.*[83]	0,75-3	0,50 ± 0,10 (H)	0,44 ± 0,15 (HCO)	0,06 ± 0,03 (CH_2)	…	…
Knyazev *et al.*[85]	1-12	[a]0,73-0,49 (H)	…	…	…	…
Anastasi *et al.*[86]	760	0,70 ± 0,05 (CH_3CO)	…	…	…	…
Miyoshi *et al.*[87]	1-4	…	0,53 ± 0,04 (CH_3)	…	0,019 ± 0,001 (CH_2CO)	…
Baulch *et al.*[21]	< 750	0,35 ± 0,05	0,60 ± 0,10	…	0,05 ± 0,10	…
Cette étude	1-8	0,31 ± 0,05 (H)	0,53 ± 0,08 (CH_3)	0,17 ± 0,03 (CH_2O)	[c]≤ 0,05 (H_2)	[c]≤ 0,02 (CH_4)

[a] *le rapport branchement diminue avec la pression*
[b] *le rapport de branchement augmente avec la pression*
[c] *mesure à T = 900 K*

Tableau V- 7 : Ensemble des résultats obtenus pour les différentes voies réactionnelles de la réaction O + C_2H_4 en fonction de la température.

Références	T (K)	Rapport de branchement (produit détecté)				
		H -+ CH_2CHO & H+ CH_3CO (a + b)	CH_3 + HCO (c)	CH_2 + CH_2O (d)	H_2 + CH_2CO (e)	CH_4 + CO (f)
Expériences						
Smalley *et al.*[80]	300-769	0,27-0,35 (H)	…	…	…	…
Peeters & Maes [82]	287-607	…	…	0,10-0,15 (CH_2)	0,05 (CH_2CO)	…
Cette étude	297-900	0,31 ± 0,05 (H)	0,53 ± 0,08 (CH_3)	0,17 ± 0,03 (CH_2O)	≤ 0,05	≤ 0.02 (CH_4)
Schmoltner *et al.*[90]	[a]CMB (6,0)	[b]0,23-0,38 (CH_2CHO)	[b]0,62-0,77 (CH_3)	…	…	…
[c]Morton *et al.*[91]	[a]CMB (6,0)	[b]0,62 ± 0,05	[b]0,38 ± 0,05 (CH_3)	…	…	…
Fu et *al.*[92]	[a]CMB (8,4)	0,30 ± 0,06 (CH_2CHO) 0,03 ± 0,01 (CH_3CO)	0,34 ± 0,09 (CH_3)	0,20 ± 0,05 (CH_2)	0,13 ± 0,04 (CH_2CO)	…
Balucani *et al.*[96]	[a]CMB (13,7)	0,33 ± 0,07 (CH_2CHO) 0,02 ± 0,01 (CH_3CO)	0,31 ± 0,08 (CH_3)	$0,21^{+0,02}_{-0,08}$ (CH_2)	0,13 ± 0,03 (CH_2CO)	…
Théorie						
[d]Nguyen et *al.*[88]	287-900	0,403 - 0,292 (CH_2CHO)° 0,022 - 0,032 (CH_3CO)	0,48 - 0,45	0,051 - 0,160	0,024 - 0,032	0,023-0,03
Li *et al.*[89]	300-900	0,27- 0,50 (CH_2CHO) 0,046 – 0,025 (CH_3CO)	0,60 – 0,23	0,01 – 0,20	0,040 – 0,017	
Fu *et al.*[92]	8,4 kcal/mol	0,28 (CH_2CHO) 0,10 (CH_3CO)	0,49	0,08	0,05	…
Balucani *et al.*[96]	13,7 kcal/mol	0,33 (CH_2CHO) 0,07 (CH_3CO)	0,45	0,11	0,04	…

[a] *Crossed Molecular Beam (énergie de collision en kcal/mol)*
[b] *calculé en supposant qu'aucun autre chemin réactionnel n'intervient, seulement le ratio de ces deux voies a été mesuré*
[c] *révisé par Schmoltner et al.*[90]
[d] *calculs utilisant une valeur de 45:55 comme ratio pour triplet et singulet*

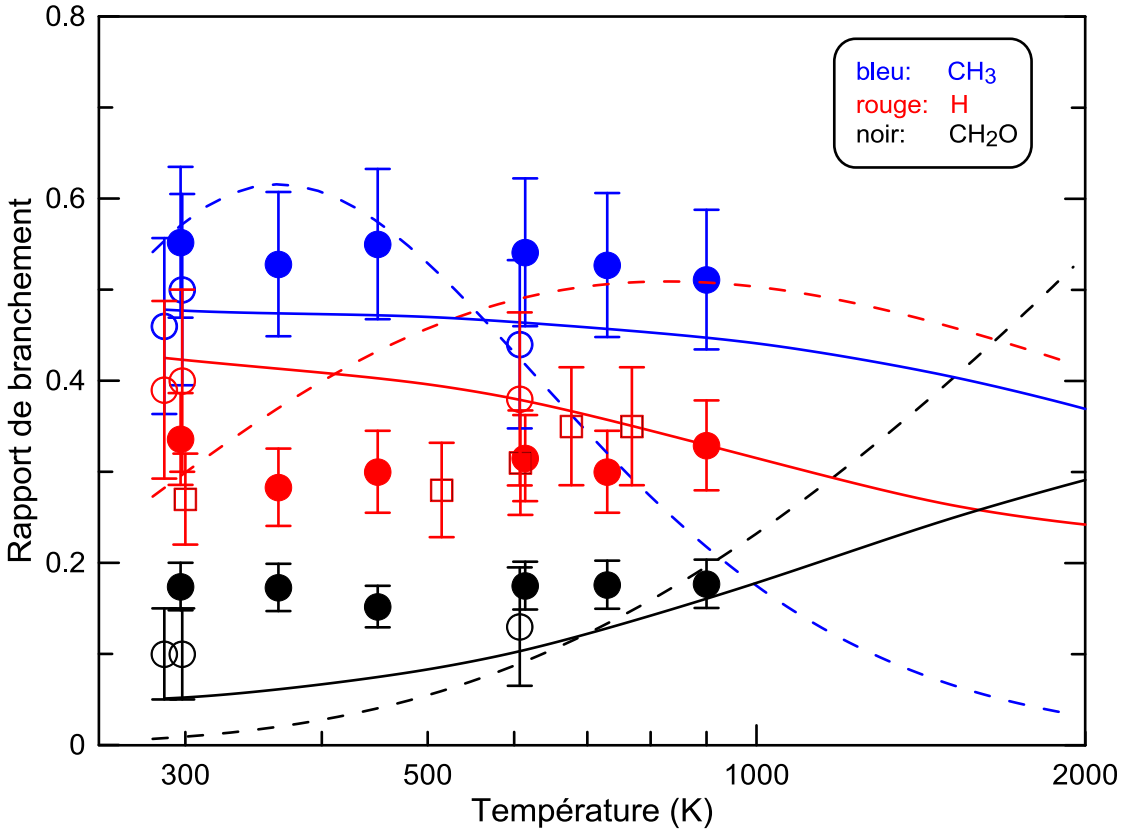


Figure V- 13 : Rapports de branchement pour CH_3, H et CH_2O en fonction de la température. Etudes théoriques : lignes continues Nguyen et al.[88] et lignes pointillées Li et al.[89]. Etudes expérimentales : cercles pleins notre étude ; cercles vides Peeters & Maes[82] et carrés vides Smalley et al.[80].

En observant nos résultats, les études de Smalley *et al.*[80] et de Peeters & Maes[82], on remarque que nos valeurs sont en excellent accord avec ces deux études. De plus, les valeurs des rapports ne varient pas de façon importante en fonction de la température. Au niveau des études théoriques, on constate un excellent accord entre les données expérimentales et les calculs théoriques de Nguyen *et al.*[88]. Ce dernier n'observe pas de grande dépendance en température des rapports de branchement sur la plage de température 387-900 K. Toutefois, l'étude très récente de Li *et al.*[89] est en grand désaccord avec les données expérimentales. Cet écart est principalement dû à la différence de traitement du croisement intersystème. Dans l'étude de Nguyen *et al.*[88], les calculs des voies singulet et triplet ont été réalisés séparément et les rapports de branchement ont été obtenus en considérant le rapport des produits singulet sur triplet comme indépendant de la température et égal à 55 : 45. Par contre, l'étude de Li *et al.*[89] prédit une augmentation importante de la valeur du triplet en fonction de la température, passant de 28 à 70 pour des températures respectives de 300 et 900 K. Dans notre cas, le rapport est de 52 : 48 et est indépendant de la température, ce qui va dans le sens de l'étude de Nguyen *et al.*[88].

La comparaison de nos données avec les résultats obtenus par CMB n'est pas simple car nous n'avons pas de relation précise entre la température et l'énergie de collision. Cependant, pour les voies de formation de H (voies 24a + 24b) et du formaldéhyde (voie 24d) nous observons un très bon accord entre les différentes techniques mais il y a une nette différence pour les résultats des voies de formation de CH_3 et H_2. Le changement d'énergie de collision, assimilé à un changement de température, n'a pas d'impact important sur la valeur des rapports de branchement. Enfin, on peut souligner le bon accord entre les valeurs absolues des rapports de branchement de la présente étude avec les calculs théoriques de Fu *et al.*[92] ainsi que Balucani *et al.*[96]. Il n'y a donc pas de dépendance en température pour cette réaction entre 300 et 900 K.

Pour la dépendance en pression, notre étude entre 1 et 8 Torr ne montre pas de variation des rapports de branchement pour les voies (24a + 24b), c et d en fonction de la pression. De plus, en comparant les différents résultats à température ambiante, on remarque que les valeurs obtenues par Endo *et al.*[81] à 30 mTorr et celles obtenues par Hunziker *et al.*[78] à 760 Torr sont très proches. Compte tenu de la bonne concordance entre les rapports de branchement mesurés à différentes pressions, la stabilisation collisionnelle peut être considérée comme négligeable à des pressions inférieures à 760 Torr, et les rapports mesurés comme indépendants de la pression entre 0,03 et 760 Torr.

Conclusion

L'étude de la réaction de C_2H_4 + O(^{3}P) a été réalisée sur une large plage de température (T = 230-902 K). La mesure de la constante de vitesse est en excellent accord avec les études précédentes. Une étude systématique des différentes voies réactionnelles a été réalisée entre 298 et 900 K afin de déterminer les rapports de branchement de chacune des voies réactionnelles. Ces expériences étaient nécessaires car seulement deux études expérimentales s'intéressaient à la dépendance en température. L'étude de Smalley *et al.*[80] est basée uniquement sur la détection de l'atome H et l'étude de Peeters & Maes[82] n'a été réalisée qu'à deux températures différentes : 287 et 607 K. Nos résultats sont très proches des valeurs obtenues lors de ces études. Ils donnent les rapports de branchement suivants : 0,53 pour la formation de CH_3 ; 0,31 pour la formation de H ; pour la 0,17 pour la formation de HCO. Les limites supérieures des rapports de branchement pour la formation de H_2 et CH_4 sont respectivement de 0,05 et 0,02. Notre étude prouve également que la température n'a pas

d'impact sur les rapports de branchement entre 297 et 900 K. Enfin, en combinant les résultats obtenus à température ambiante, on remarque que les résultats à faible pression (30 mTorr) et à pression atmosphérique sont très proches, ce qui montre une absence de dépendance en pression sur cette gamme. Finalement, les rapports de branchement pour les différentes voies de la réaction (24) peuvent être considérés comme indépendants de la température et de la pression entre 287 et 900 K et 0,03 et 760 Torr.

II- Etudes cinétiques et mécanistiques de C_3H_6 avec O(^{3}P)

Le propène est le deuxième plus petit des alcènes, sa réaction avec l'atome d'oxygène à l'état fondamental a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Cela a permis de déterminer de façon assez précise sa constante de vitesse à température ambiante mais la dépendance en température de cette constante et les rapports de branchement des différentes voies réactionnelles sont mal connus. Des études cinétiques et mécanistiques sont donc réalisées afin d'améliorer nos connaissances sur cette réaction.

A) Etudes bibliographiques

La réaction du propène + O(^{3}P) → produits (37) a été l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques avec pour objectif de bien caractériser la constante de vitesse globale ainsi que les rapports de branchement des différentes voies réactionnelles. Les études ont permis de donner une valeur recommandée, par Cvetanovic[115], pour la constante de vitesse à 298 K, $(3,98 \pm 0,50) \times 10^{-12}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}. Cette valeur a été déterminée en prenant en compte l'ensemble des données existantes pour cette température. Perry[104] et Mahmud & Fontijn[107] ont mesuré la constante de vitesse en fonction de la température. Les expression pour k_{37} reportées par Perry[104] et Mahmud & Fontijn[107] sont respectivement de : $3,4\times10^{-19} \times T^{2,53} \times \exp(1210/RT)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} entre 258 et 861 K et $2,62 \times 10^{-16} \times T^{1,57} \times \exp(316/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} entre 300 et 1215 K. De plus, ce sont les deux seules études existantes pour les températures supérieures à 500 K. Au vu du peu de données à haute température, il est nécessaire de réaliser de nouvelles études afin de préciser la dépendance en température de la réaction (37).

Les rapports de branchement pour les différentes voies réactionnelles de cette réaction sont très mal définis. La réaction peut se dérouler selon quatorze chemins réactionnels différents :

$O + C_3H_6 \rightarrow H + CH_3CHCHO$ (37a)

$O + C_3H_6 \rightarrow H + CH_3COCH_2$ (37b)

$O + C_3H_6 \rightarrow H_2CO + C_2H_4$ (37c)

$O + C_3H_6 \rightarrow H_2CO + CH_3CH$ (37d)

$O + C_3H_6 \rightarrow C_2H_5 + HCO$ (37e)

$O + C_3H_6 \rightarrow H_2 + CH_3CHCO$ (37f)

$O + C_3H_6 \rightarrow CH_3 + CH_2CHO$ (37g)

$O + C_3H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$ (37h)

$O + C_3H_6 \rightarrow CH_2 + CH_3CHO$ (37i)

$O + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 + OH$ (37j)

$O + C_3H_6 \rightarrow H_2 + CO + C_2H_4$ (37k)

$O + C_3H_6 + M \rightarrow CH_3CH_2CHO + M$ (37l)

$O + C_3H_6 + M \rightarrow CH_3CH(O)CH_2 + M$ (37m)

$O + C_3H_6 + M \rightarrow CH_3COCH_3 + M$ (37n)

Depuis les années 1970, de nombreuses équipes ont étudié cette réaction afin de mesurer les rapports de branchement pour chacun des chemins réactionnels. Le Tableau V- 8 compile les différentes techniques utilisées lors des études expérimentales et théoriques. Le

Tableau V- ***9*** quant à lui regroupe l'ensemble des données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Tableau V- 8 : Techniques utilisées pour la mesure des rapports de branchement pour la réaction du propène avec l'atome O.

Références	Techniques
Kanofsky & Gutman [76]	Faisceaux moléculaires croisés avec détection par spectrométrie de masse par photo ionisation
Blumenberg *et al.*[77]	Réacteurs basse pression à jets croisés et tuyère de Laval. Détection par spectrométrie de masse
Hunziker *et al.*[78]	Réacteur à écoulement couplé à de la spectroscopie par modulation photochimique
Koda *et al.*[84]	Spectroscopie micro-ondes
Knyazev *et al.*[85]	Réacteur à écoulement couplé à de la fluorescence par résonnance
Anastasi *et al.*[86]	Chambre de simulation couplée à spectromètre UV
Min *et al.*[116]	Irradiation avec pulsion laser avec détection par spectroscopie par abaissement de cavité (CRDS)
Savee *et al.*[117]	Réacteur à écoulement sous vide avec radiation UV couplé à de la spectrométrie de masse par multiple photo ionisation
Leonori *et al.*[118]	Faisceaux moléculaires croisés avec détection par spectrométrie de masse et temps de vol pour les études expérimentales et calcul RRKM pour la théorie

Tableau V- 9 : Tableau récapitulatif des valeurs existantes pour les rapports de branchement de la réaction C_3H_6 + O. Les valeurs entre parenthèses sont des valeurs relatives.

Références	Conditions	Produits				
		CH_3CHCHO (a) CH_3COCH_2 (b)	H_2CO (c+d)	HCO (e)	CH_3CHCO (f)	CH_3 (g)
Kanofsky & Gutman [76]	298 K	0	majoritaire	majoritaire	0	majoritaire
Blumenberg *et al.*[77]	298 K et < 7,5 Torr		(<0,05)	(0,95)	(<0,016)	(1,0)
Hunziker *et al.*[78]	298 K et 40 Torr	…	…	…	…	0,29
	298 K et 760 Torr	…	…	…	…	0,19
Koda *et al.*[84]	298 K et 30 mTorr	…	…	(1,39 ± 0,18)	…	0,29 ± 0,15
Knyazev *et al.*[85]	298 K et 0,08-12 Torr	0,46 ± 0,11 (a)	…	…	…	…
Anastasi *et al.*[86]	298 K et 760 Torr	…	…	< 0,03	…	0,15 ± 0,01
Min *et al.*[116]	298 K et 0,5Torr	…	…	0,05 ± 0,02	…	…
Savee *et al.*[117]	298 K et 4 Torr	…	(0,91 ± 0,25)	(0,91 ± 0,30)	(0,020 ± 0,016)	(1,0)
Leonori *et al.*[118]	9,3 kcal/mol	0,07 ± 0,02 (a) 0,05 ± 0,02 (b)	0,44 ± 0,15	0,09 ± 0,04	0,03 ± 0,015	0,32 ± 0,10
	9,3 kcal/mol théorie	0,261 (a) 0,010 (b)	0,321	0,07	0,011	0,326
	300 K et 4 Torr théorie	0,159 (a) 0,003 (b)	0,065	0,283	0,018	0,442

En observant l'ensemble du tableau, on remarque que le seul chemin réactionnel bien déterminé est la voie (37g) avec un rapport de branchement d'environ 0,30. Pour les autres voies, les valeurs sont très variables d'une équipe à l'autre, par exemple, pour la formation de HCO on a des valeurs allant de 0,40 à 0,05. Pour Leonori *et al.*[118], le produit majoritaire est H_2CO (voie 37c et 37d) alors que pour Knyazev *et al.*[85], il s'agit de CH_3CHCHO (voie 37a). Pour ces derniers, les atomes H sont uniquement formés via la voie (37a), la quantité provenant de la voie (37b) est négligeable. La voie (37f) semble très minoritaire et inférieure à 5%. Les voies (37i) et (37j) sont également très minoritaires et inférieures à 2% d'après Cavallotti *et al.*[119]. Leonori *et al.*[118] mesurent aussi le rapport de la voie (37k) comme étant inférieur à 1%. Enfin, Blumenberg *et al.*[77] mesurent la voie (37f) de façon relative et observent qu'elle est très minoritaire. Dans ce tableau, on remarque que les études ont toutes été réalisées à 298 K. La seule étude en fonction de la température est une étude théorique de DeBoer & Dodd[120] dans laquelle l'évolution des rapports de branchement est étudiée en fonction de la température et de la pression. Le problème de cette étude est que ne connaissant pas la valeur de l'ISC, il n'y a pas de valeur précise pour les différents rapports de branchement. Les Tableau V- 10 et Tableau V- 11 montrent l'évolution des rapports en fonction de la température et de la pression pour le singulet et le triplet.

Tableau V- 10 : Pourcentage des produits pour le triplet CH_3CHCH_2O à deux pressions différentes. Calcul à l'aide du modèle RRKM de DeBoer & Dodd[120].

	760 Torr				0,001 Torr			
T (K)	H + CH_3CHCHO	H_2CO + CH_3CH	O + CH_3CHCH_2	C_2H_5 + HCO	H + CH_3CHCHO	H_2CO + CH_3CH	O + CH_3CHCH_2	C_2H_5 + HCO
300	95,3	4,7	0,0	0,0	94,7	5,3	0,0	0,0
600	89,8	10,2	0,0	0,0	89,2	10,7	0,2	0,0
900	84,3	15,4	0,3	0,0	84,0	15,6	0,3	0,1
1200	79,3	19,9	0,7	0,2	79,1	20,1	0,7	0,1
1500	75,8	22,9	1,0	0,3	75,1	23,6	1,0	0,3
1800	72,8	25,3	1,4	0,5	73,3	24,9	1,4	0,5
2100	70,9	26,6	1,6	0,8	71,3	26,0	1,8	0,8
2400	69,0	27,6	2,1	1,2	69,6	26,9	2,4	1,1
2700	68,3	27,4	2,4	1,7	68,3	27,6	2,5	1,5
3000	66,9	27,7	3,0	2,1	66,9	28,1	3,1	1,9

Tableau V- 11 : Pourcentage des produits pour le singulet CH_3CHCH_2O à trois pressions différentes. Calcul par modèle RRKM DeBoer & Dodd[120].

	760 Torr			0,5 Torr			0,001 Torr		
T (K)	H_2CO + C_2H_4	C_2H_5 + HCO	CH_3 + CH_2CHO	H_2CO + C_2H_4	C_2H_5 + HCO	CH_3 + CH_2CHO	H_2CO + C_2H_4	C_2H_5 + HCO	CH_3 + CH_2CHO
300	36,9	6,5	8,3	56,5	20,7	22,8	56,4	19,8	23,8
600	35,1	27,8	28,4	32,7	33,4	33,9	31,5	34,4	34,2
900	15,3	43,6	40,3	13,8	45,4	40,8	13,8	44,2	42,0
1200	4,7	52,5	42,7	4,8	52,3	42,9	5,0	51,9	43,0
1500	1,9	54,1	44,0	2,1	55,1	42,8	2,0	54,4	43,6
1800	0,8	55,3	43,8	0,7	56,0	43,2	0,8	56,1	43,1
2100	0,7	56,6	42,7	0,5	56,5	43,0	0,4	56,3	43,2
2400	0,6	56,7	42,7	0,6	57,7	41,7	0,4	56,7	42,8
2700	0,6	57,0	42,3	0,6	57,7	41,7	0,7	56,9	42,5
3000	1,0	56,6	42,4	1,0	57,2	41,7	1,1	56,2	42,7

En regardant les deux tableaux, on remarque que la température joue un rôle important sur les rapports de branchement que ce soit pour les produits issus du singulet ou ceux issus du triplet. Pour le triplet, on a diminution de la formation de H et augmentation des autres voies quand la température augmente. Dans le domaine de température de nos expériences la variation n'est pas trop importante, environ 10%. Pour le singulet, on observe une diminution de la formation de H_2CO et une augmentation des valeurs des autres voies. Ici entre 300 et 900 K, il y a un très fort impact de la température. Par exemple à 760 Torr, le rapport de branchement de formation de HCO passe de 6 à 44% et CH_3 de 8 à 40% ce qui n'est pas négligeable. Il existe donc une dépendance en température pour les rapports de branchement.

On voit également que la formation de HCO est principalement due au singulet car le rapport de formation de ce produit par le triplet est très proche de 0. Pour le singulet et le triplet, la somme des produits est généralement proche de 100% ce qui indique que les voies (37f), (37i) (37j) et (37k) sont des voies très minoritaires lors de la réaction du propène avec l'oxygène.

Pour la dépendance en pression, Hunziker *et al.*[78] a étudié cette dépendance pour la voie (37g). La valeur du rapport de branchement passe de 0,29 à 0,19 pour des pressions respectives de 40 et 760 Torr. Cette observation est également visible dans le Tableau V- 11 avec un passage du rapport du singulet de la voie (37g) allant de 23 à 8% pour des pressions respectives de 0,5 et 760 Torr. Pour Hunziker *et al.*[78], il y a donc deux chemins qui mènent à la formation de CH_2CHO : l'un est indépendant de la pression et est responsable du rapport de branchement 0,19 pour les hautes pressions et l'autre est dépendant de la pression. Pour la voie (37e), son rapport diminue également passant de 0,40 à 0,25 pour des pressions respectives de 30 mTorr et 4 Torr. Cette observation est également visible dans les tableaux entre 0,001 et 760 Torr mais entre 0,001 et 0,5 Torr il n'y a aucune différence. Enfin, la pression ne semble pas avoir d'impact sur les valeurs des voies (37a) et (37d) entre 0,001 et 760 Torr. Elle n'a pas non plus d'impact pour les voies (37c), (37e) et (37g) entre 0,001 et 0,5 Torr. Par contre, on observe un fort impact sur ces voies pour des pressions comprises entre 0,5 et 760 Torr et une température de 300 K. Pour les autres températures, l'impact est très faible. Au final pour ces réactions, la pression semble avoir un impact sur les valeurs des rapports de branchement des différentes voies entre 0,5 et 760 Torr pour une température d'environ 300 K.

A la vue des divergences au niveau des constantes de vitesse et des valeurs de rapports de branchement, des études plus approfondies sur la dépendance en pression et en température sont nécessaires afin de mieux connaître le mécanisme de cette réaction. De plus, il n'existe aucune étude expérimentale sur l'évolution des rapports de branchement en fonction de la température.

B) Etudes cinétiques

1- Conditions expérimentales

La réaction C_3H_6 + O(^{3}P) → produits (37) a été étudiée à l'aide d'un réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse avec ionisation par impact électronique. Les études ont été réalisées à une pression de 1 Torr et sur une plage de température allant de 230

à 900 K. La vitesse d'écoulement dans le réacteur varie de 1158 à 3500 cm.s^{-1}. Les constantes de vitesse ont été mesurées avec deux approches différentes. La première consiste à travailler avec un excès de propène par rapport à l'oxygène afin de se trouver dans des conditions de pseudo-premier ordre, dans ces conditions la consommation de l'atome d'oxygène est suivie. La seconde méthode consiste en un excès de l'atome O par rapport au propène, dans ces conditions la consommation de propène est suivie. Pour l'ensemble des expériences les deux réacteurs à écoulement ont été utilisés. Le premier réacteur en pyrex, recouvert de cire halogénée, est utilisé pour les températures allant de 230 à 313 K (Figure V- 2) et le second en quartz pour des températures comprises entre 298 et 900 K (Figure V- 3). Ces réacteurs sont les mêmes que ceux utilisés lors de l'étude de la réaction O + C_2H_4.

L'atome d'oxygène est formé par dissociation de O_2 lors du passage du mélange O_2/He dans la décharge micro-ondes. La détection de O(^{3}P) se fait de deux façons différentes. Lors des études en excès d'oxygène, nous avons des concentrations d'oxygène comprises entre 0,24 et 5,27 × 10^{13} molécules.cm^{-3}. Dans ce cas, le pic parent de l'oxygène (m/z=16) est détecté. La concentration absolue de notre atome est déterminée à partir de la fraction dissociée de O_2 dans la décharge micro-ondes ($\Delta[O_2] = 2[O]$). Pour les études à faible concentration de O, expériences en excès de C_3H_6, le signal résiduel sur la masse 16 est très élevé. Cette interférence provient du bruit de fond et de l'oxygène présent dans les gaz de notre système. La mesure de la concentration de manière directe devient donc très difficile et une seconde approche est mise en place. Ici, Br_2 est ajouté à la fin du réacteur, environ à 6 cm du cône de prélèvement, afin de transformer O en BrO avec détection sur la masse 95 ou 97. BrO est formé à l'aide de la réaction 3 et sa calibration se fait comme décrit précédemment à l'aide de la réaction 6.

Les espèces sont détectées en utilisant leur pic parent : Br_2^+ (m/z = 160), BrO^+ (m/z = 95/97), NO^+ (m/z = 30) =, NO_2^+ (m/z = 46), $C_3H_6^+$ (m/z = 42) et O (m/z = 16).

2- Mesure de la constante de vitesse globale

La constante de vitesse a été mesurée de manière absolue à l'aide de deux méthodes différentes. Les études ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre soit avec un excès d'oxygène, soit en excès de propène. Pour ces mesures, les deux réacteurs ont été utilisés et les concentrations de O et C_3H_6 ont été suivies en fonction du temps de réaction.

Excès de C_3H_6

Les mesures de constantes de vitesse ont été réalisées entre 230 et 900 K avec des concentrations initiales d'oxygène comprises entre 2 et 4 × 10^{11} molécules.cm^{-3} et des concentrations de propène allant de 0,09 à 10,20 × 10^{13} molécules.cm^{-3}. La consommation de O en fonction du temps de réaction a été suivie en regardant la masse 97 après la conversion chimique de O en BrO à l'aide de la réaction (3) et le propène est détecté sur la masse 42. Un exemple de consommation d'oxygène en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de propène est visible ci-dessous (Figure V- 14).

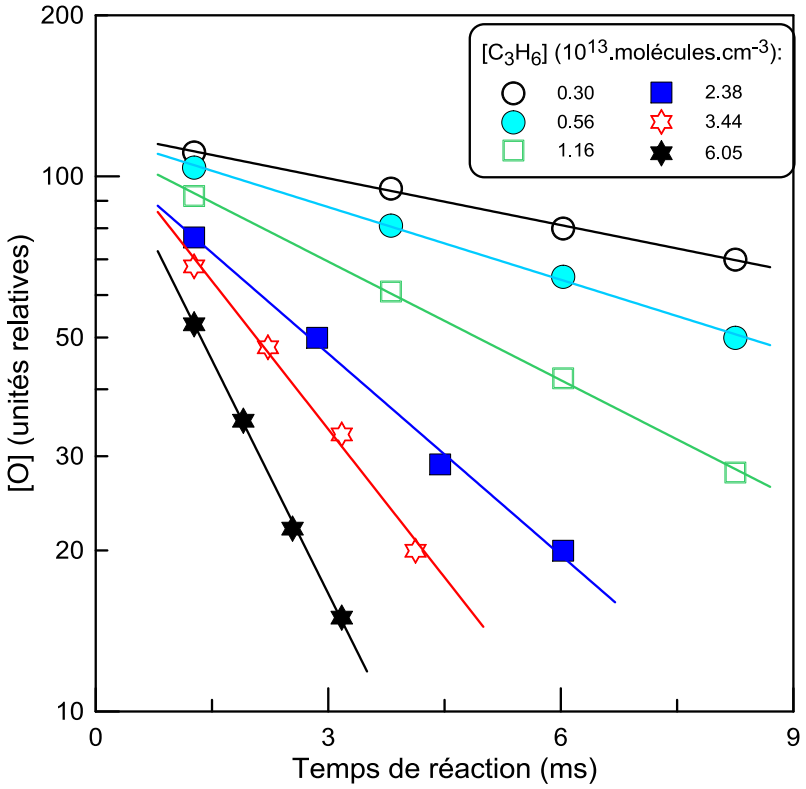


Figure V- 14 : Exemple de consommation de O en excès de propène pour T = 711 K et 1 Torr.

Les pentes des droites obtenues vont permettre de déterminer la valeur de k_{37}' en fonction de la concentration de C_3H_6. Ces valeurs sont corrigées avec la diffusion axiale et la diffusion radiale de O(^{3}P).

Les corrections ne dépassent pas 10%, même pour les valeurs de k' élevées. La Figure V- 15 représente les constantes de vitesse $k_{37}' = k_{37}[C_3H_6] + k_p$ en fonction de la concentration de propène. k_p correspond aux pertes sur les parois de l'atome d'oxygène, ici (25 ± 15) s^{-1}, ce qui est en bon accord avec les mesures réalisées expérimentalement en l'absence de propène dans le réacteur.

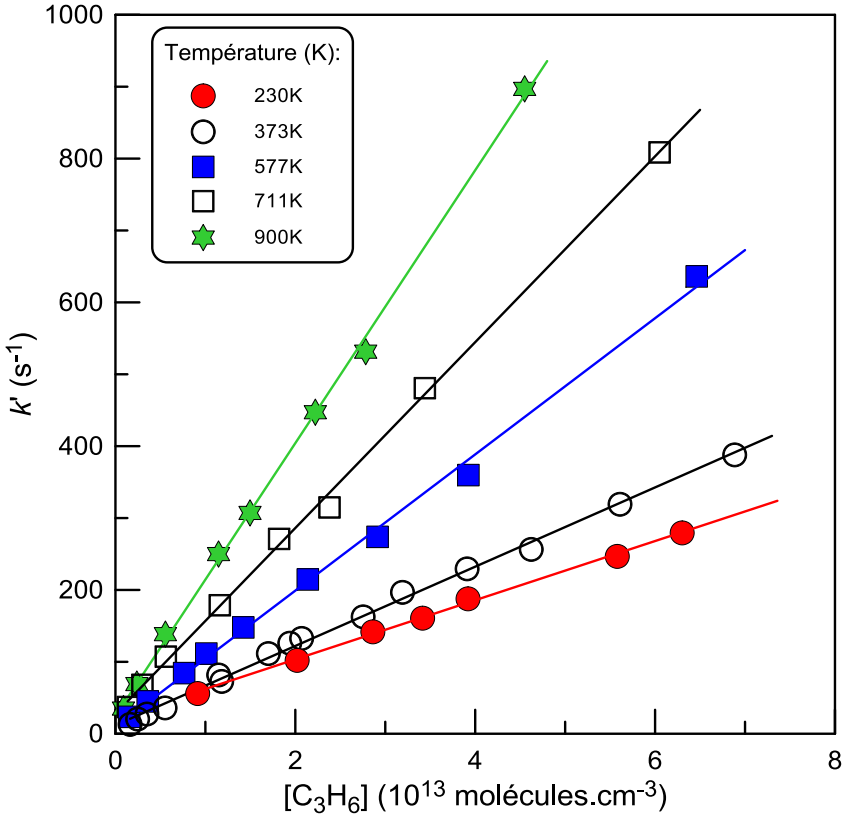


Figure V- 15 : Réaction O+ C_3H_6 : Constante de vitesse apparente en fonction de la concentration du propène pour cinq températures différentes : 230, 373, 577, 711 et 900 K à 1 Torr.

L'ensemble des résultats obtenus pour k_{37} se trouve dans le Tableau V- 12. L'incertitude sur les mesures de constante de vitesse est estimée à 15% incluant les erreurs statistiques ainsi que les erreurs liées à la mesure des débits, des pressions et à la calibration des différents composés.

Excès de O

Les mesures de constantes de vitesse, en excès de O, ont été réalisées à 243 et 265 K avec une pression de 1 Torr. Les vitesses d'écoulement varient de 1220 à 1330 cm.s^{-1}. Avec cette seconde approche, la consommation de C_3H_6 est suivie en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations d'oxygène. Un exemple de cinétique de consommation de propène en fonction du temps de réaction est visible sur la Figure V- 16. L'oxygène est détecté sur son pic parent (m/z = 16) et le propène sur la masse 42. Les concentrations initiales de O sont comprises entre 0,24 et 5,27 × 10^{13} molécules.cm^{-3} et pour le propène entre 0,5 et 1,0 × 10^{12} molécules.cm^{-3}.

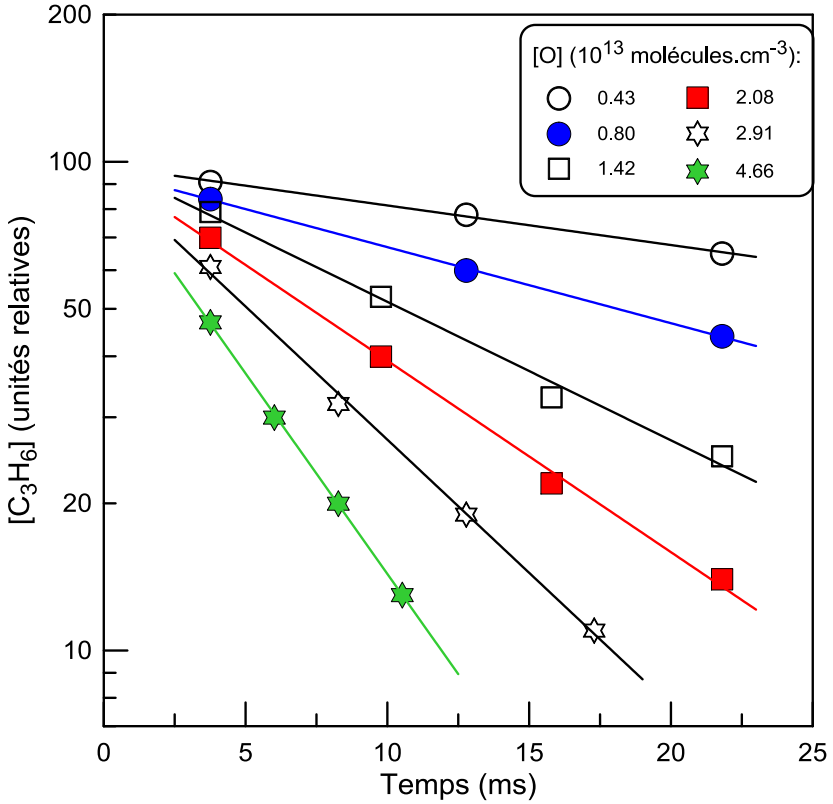


Figure V- 16: Exemple de cinétiques de consommation de propène en excès de O pour T = 265 K et 1 Torr.

La consommation de O est de l'ordre de 10%, cela étant principalement dû aux pertes sur les parois. Cette consommation est prise en compte lors des calculs de k_{37}. Les pentes des droites obtenues permettent de déterminer k_{37}' en fonction de la concentration d'oxygène. Ces valeurs sont ensuite corrigées pour les effets de diffusion de C_3H_6 avec le coefficient de diffusion de C_3H_6 dans l'hélium à l'aide de la méthode de Fuller[31].

Les corrections ne dépassent pas 10%, même pour les valeurs élevées de k'. La Figure V- 17 représente les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre $k_{37}' = k_{37}$ [O]. Avec cette méthode, nous suivons la consommation de C_3H_6 qui est un composé stable. Il n'y a donc pas de perte en paroi possible avec cette approche.

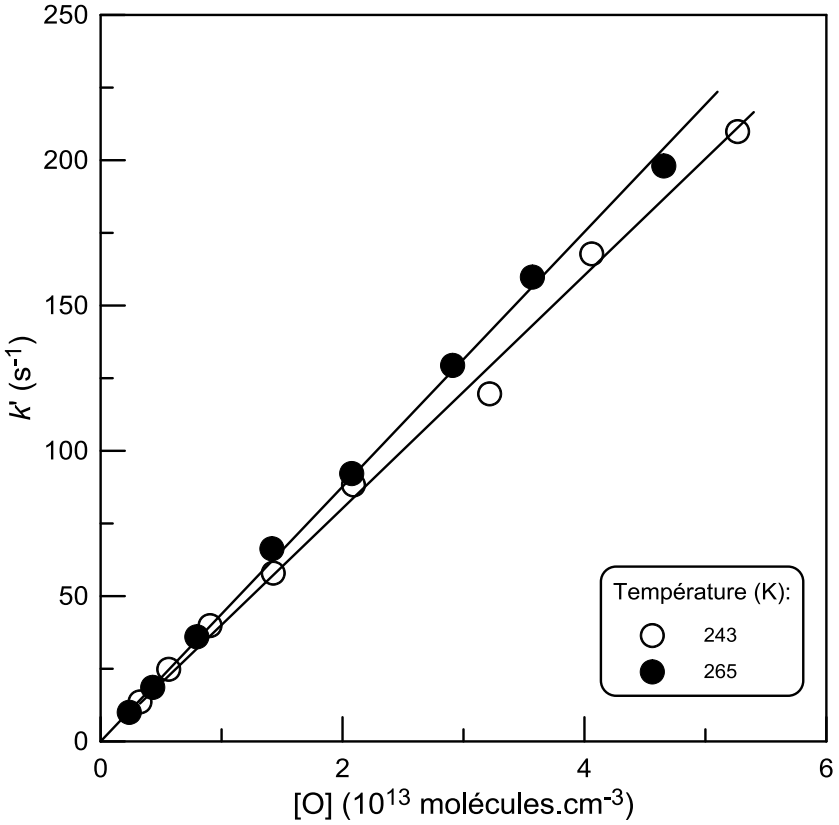


Figure V- 17 : Réaction O+ C_3H_6 : Constante de vitesse apparente en fonction de la concentration d'oxygène pour 243 et 265 K à 1 Torr.

Les résultats obtenus pour k_{37} lors de ces expériences sont présentés dans le Tableau V- 12. L'incertitude sur les mesures de la constante de vitesse est estimée à 15% incluant les erreurs statistiques ainsi que les erreurs liées à la mesure des débits, des pressions et à la calibration des différents composés.

Résultats

L'ensemble des données obtenues pour k_{37} avec les différentes approches se trouve dans le tableau ci-dessous (Tableau V- 12).

Tableau V- 12 : Réaction O + C_3H_6 : Constantes de vitesse en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	[réactif en excès] (10^{14} molécules.cm^{-3})[a]	k_{37} (10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1})[b]	Surface du réacteur [c]
230	7	0,91-6,30	4,11	HW
243	8	0,33-5,27	4,01	HW
253	7	0,68-10,2	4,23	HW
265	8	0,24-4,66	4,38	HW
278	8	0,34-6,85	4,57	HW
298	16	0,11-5,64	4,65	Q
313	8	0,22-9,81	4,91	HW
329	8	0,19-8,16	5,03	Q
373	15	0,16-6,89	5,51	Q
422	9	0,15-7,28	6,61	Q
483	9	0,15-6,03	7,24	Q
577	9	0,15-6,46	9,47	Q
711	8	0,14-6,05	12,9	Q
900	7	0,09-4,55	19,0	Q

[a] *Les expériences à 243 et 265 K sont réalisées en excès de O, le reste en excès de C_3H_6*

[b] *l'incertitude sur k est d'environ 15%*

[c] *HW : cire halogénée et Q : Quartz*

L'ensemble de ces résultats ainsi que les données déjà existantes pour la constante de vitesse C_3H_6 + O sont visibles sur la Figure V- 18.

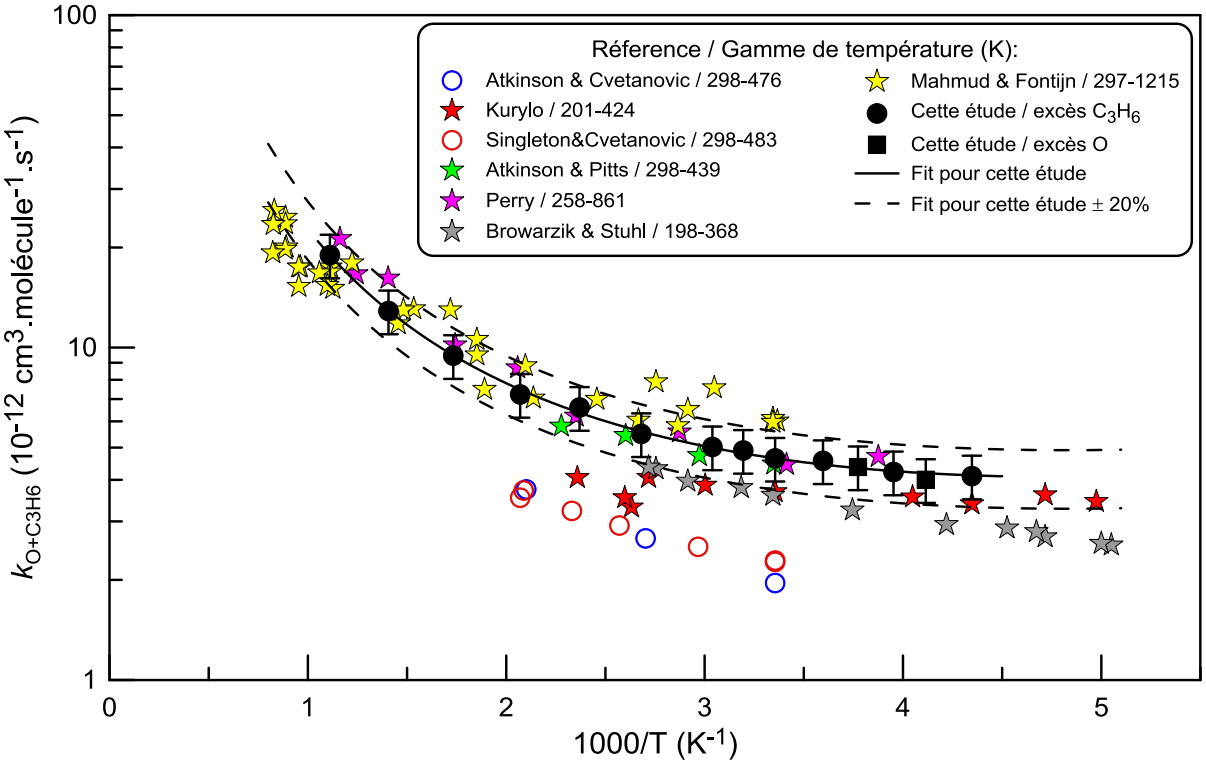


Figure V- 18 : Réaction C_3H_6 + O : ensemble des données de la constante de vitesse en fonction de la température. Les données proviennent de : ○ Atkinson & Cvetanovic[100], ★ Kurylo[121], ○ Singuleton & Cvetanovic[102], ★ Atkinson & Pitts[122], ★ Perry[104], ★ Browarzik & Stuhl[105], ★ Mahmud & Fontijn[123].

Les résultats obtenus en excès de C_3H_6 (ronds noirs) et en excès de O (carrés noirs) sont en bon accord les uns avec les autres, ce qui indique un impact négligeable de la chimie secondaire lors de nos expériences. En prenant en considération nos résultats, l'expression suivante est obtenue :

$$k_{37} = 3{,}65 \times 10^{-18} \times T^{2,20} \times \exp(455/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}\ (T = 230–900\ K)$$

Les lignes en pointillé correspondent aux valeurs obtenues à l'aide de notre expression ± 20%. La majorité des mesures précédentes se trouve dans cette zone, seules les données de Atkinson & Cvetanovic[100] et Singuleton & Cvetanovic[102] sont en dehors. La comparaison de nos données avec celles des études antérieures semble montrer que l'expression obtenue pour k_{37} peut être recommandée pour une utilisation dans la gamme de température 200-1200 K avec une incertitude de 20%.

C) Etudes mécanistiques

Dans nos conditions expérimentales, la réaction O(^{3}P) avec le propène est une réaction multivoie qui possède neuf chemins réactionnels différents[119] :

$O + C_3H_6$	$\rightarrow H + CH_3CHCHO$	$\Delta H_0^o = -72{,}0$ kJ.mol^{-1}	(37a)
	$\rightarrow H + CH_3COCH_2$	$\Delta H_0^o = -76{,}6$ kJ.mol^{-1}	(37b)
	$\rightarrow H_2CO + C_2H_4$	$\Delta H_0^o = -319{,}2$ kJ.mol^{-1}	(37c)
	$\rightarrow H_2CO + CH_3CH$	$\Delta H_0^o = -22{,}6$ kJ.mol^{-1}	(37d)
	$\rightarrow C_2H_5 + HCO$	$\Delta H_0^o = -103{,}8$ kJ.mol^{-1}	(37e)
	$\rightarrow H_2 + CH_3CHCO$	$\Delta H_0^o = -329{,}7$ kJ.mol^{-1}	(37f)
	$\rightarrow CH_3 + CH_2CHO$	$\Delta H_0^o = -105{,}0$ kJ.mol^{-1}	(37g)
	$\rightarrow CH_2 + CH_3CHO$	$\Delta H_0^o = -44{,}8$ kJ.mol^{-1}	(37i)
	$\rightarrow C_3H_5 + OH$	$\Delta H_0^o = -60{,}7$ kJ.mol^{-1}	(37j)

1- Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées entre 298 et 905 K à l'aide d'un réacteur à écoulement avec une détection par spectrométrie de masse des réactifs et des produits de la réaction 37. L'approche expérimentale utilisée pour les mesures des rapports de branchement des différents produits est similaire à celle utilisée pour l'étude des produits issus de la réaction de l'atome d'oxygène avec l'éthylène. Elle consiste en un titrage rapide des atomes d'oxygène avec un mélange de C_3H_6 et de Br_2 :

$$O + C_3H_6 \rightarrow \text{produits} \qquad (37)$$

$$O + Br_2 \rightarrow BrO \qquad (3)$$

La présence de Br_2 dans le réacteur permet de transformer les espèces labiles formées en produits stables facilement détectables par spectrométrie de masse et d'éviter les réactions secondaires entre les radicaux formés et l'atome d'oxygène. En effet, les produits chimiquement actifs formés lors de la réaction (37) sont rapidement titrés par Br_2 :

$$OH + Br_2 \rightarrow HOBr + Br \qquad (5)$$

$k_5 = 1{,}85 \times 10^{-9} \times T^{-0{,}66}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 297-766 K) (Bryukov *et al.*)[37]

$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ (7)

$k_7 = 6{,}7 \times 10^{-10} \exp(-680/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 215-295 K) (Wada *et al.*)[39]

$CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br$ (8)

$k_8 = 2{,}0 \times 10^{-11} \times \exp(197/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 296-532 K) (Timonen *et al.*)[40]

$C_3H_5 + Br_2 \rightarrow CH_2CHCH_2Br + Br$ (38)

$k_{38} = 2{,}6 \times 10^{-11} \times \exp(414/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 298-532 K) (Timonen *et al.*)[124]

$C_2H_5 + Br_2 \rightarrow C_2H_5Br + Br$ (39)

$k_{39} = 2{,}6 \times 10^{-11} \times \exp(414/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 298-532 K) (Timonen *et al.*)[40]

Pour les réactions 7, 8, 38 et 39, les constantes de vitesse à haute température ne sont pas connues. Dans nos conditions expérimentales, il est certain que les réactions sont suffisamment rapides pour capter la totalité des produits présents dans le système. De cette manière, en plus du formaldéhyde détecté directement sur son pic parent (CH_2O^+ ; m/z = 30), nous avons pu observer quatre autres produits de la réaction (37), H à m/z = 80/82 (HBr^+), CH_3 à m/z = 94/96 (CH_3Br^+) et C_2H_5 à m/z = 108/110 ($C_2H_5Br^+$) et également OH et C_3H_5 à m/z = 96/98 ($HOBr^+$) et m/z = 120/122 ($C_3H_5Br^+$).

Pour nos expériences, les atomes d'oxygène à l'état fondamental sont générés par le passage d'un mélange O_2/He à travers la décharge micro-ondes. En l'absence de propène dans le réacteur, les atomes sont entièrement convertis en BrO et sont détectés sur les masses 95 ou 97. Ce signal correspond à la concentration initiale de BrO, dans ce cas, nous avons $[O]_0 = [BrO]_0$. La concentration de O consommée par réaction avec C_3H_6 a été déterminée comme la différence entre la concentration initiale de BrO, enregistrée en l'absence de propène, et la concentration de BrO enregistrée en présence de Br_2 et C_3H_6 dans le réacteur. Les mesures ont été effectuées dans les conditions expérimentales suivantes : $[Br_2] = (3\text{-}5) \times 10^{13}$ molécules.cm^{-3}, les concentrations de C_3H_6 sont visibles dans le Tableau V- 14 et le temps de séjour dans la zone de température contrôlée est compris entre 5 et 10 ms.

Le problème est qu'avec la configuration utilisée, ajout de Br_2 dans le réacteur, il y a un risque de réaction, surtout à haute température, entre le propène et les atomes de Br (réaction 41) ainsi qu'entre le propène et les radicaux BrO (réaction 40) présents simultanément dans le réacteur. Afin de minimiser l'impact de ces réactions, pour quelques expériences, le système a été changé afin d'avoir une configuration dans laquelle les atomes

d'oxygène réagissent avec C_3H_6 dans le réacteur principal et Br_2 est ajouté en fin de réacteur. Pour limiter la possible chimie secondaire, ces études ont été réalisées avec des concentrations de C_3H_6 relativement élevées: 13,0 ; 8,0 ; 6,5 et 5,7 × 10^{13} molécules.cm^{-3} pour des températures respectives de 363, 606, 738 et 905 K, avec un temps de réaction très faible (3-3,5 ms). Dans ces conditions, plus de 90% des atomes O réagissent avec l'alcène. Dans cette configuration, les réactions 40 et 41 se font dans la zone de basse température du réacteur (Figure II- 3) ce qui limite leur impact.

La calibration absolue de BrO se fait à l'aide de la réaction 6 par réaction de BrO avec NO en excès avec détection de NO_2 formé. Les concentrations absolues pour les espèces stables (NO_2, Br_2, C_3H_6, CH_3Br, C_2H_5Br, C_3H_5Br, H_2, CH_3CHO, $C_2H_5ONO_2$) sont calculées à partir de leurs débits mesurés et par la chute de pression en fonction du temps dans les ballons de stockage. La concentration absolue de HBr est déterminée en utilisant la conversion chimique de H, produit par passage d'un mélange H_2/He à travers la décharge micro-ondes, en HBr à l'aide de Br_2 en excès (réaction 7) ; on a donc $\Delta[Br_2] = [HBr]$. La conversion chimique de OH en HOBr via la réaction 5 est utilisée pour la calibration des radicaux hydroxyles car $\Delta[Br_2] = [OH] = [HOBr]$, OH étant généré par la réaction rapide entre l'atome H et NO_2. Enfin, la calibration du formaldéhyde se fait par injection d'un volume connu (0,2-0,8 µL), à l'intérieur du réacteur, d'une solution de CH_2O à 36,5% (m/m) dans l'eau et/ou par la décomposition thermique du nitrate d'éthyle (T > 500 K) en présence de Br_2 dans le réacteur (réaction 9) comme décrit précédemment.

2- Chimie secondaire

En plus des réactions de chimie secondaire étudiées pour la réaction de l'atome d'oxygène avec l'éthylène, d'autres réactions secondaires peuvent avoir lieu dans le réacteur à cause du système chimique complexe.

Une de ces réactions est la réaction de BrO avec le propène présent en grande quantité :

$$BrO + C_3H_6 \rightarrow \text{produits} \qquad (40)$$

La limite supérieure de cette réaction a été mesurée au laboratoire à des températures de 298 et 905 K pour une pression de 2 Torr. La limite supérieure calculée à 298 K est de 7,0 × 10^{-15} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} et d'environ 10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} à 905 K. Pour les hautes températures la constante est très élevée et la réaction (40) risque donc d'avoir un impact

important sur nos résultats. Nous avons donc regardé si les produits issus de cette réaction interfèrent avec les produits de la réaction O + C_3H_6, c'est-à-dire HBr, CH_3Br, C_2H_5Br, C_3H_5Br, HOBr et CH_2O. Les expériences n'ont montré aucune interférence, la réaction 40 n'a donc pas d'impact sur nos mesures de rapports de branchement. Par contre, elle a un léger impact sur la concentration de BrO. Il faut noter que cette consommation de BrO ne provient pas forcément de la réaction (39), elle peut aussi provenir d'un mécanisme complexe dans le mélange Br/BrO/Br_2/C_3H_6. Dans tous les cas, cette consommation est prise en compte lors de nos mesures de rapports de branchement.

Une autre réaction spécifique est la réaction de Br avec le propène. La concentration de brome dans le réacteur est légèrement supérieure à la concentration initiale en oxygène. Lors des études en large excès de C_3H_6, les réactions suivantes peuvent avoir lieu :

$$Br + C_3H_6 + M \rightarrow C_3H_6Br + M \qquad (41)$$

$k_{41} = 3{,}80 \times 10^{-33} \times \exp(-1200/T)$ cm^6.molécule^{-2}.s^{-1} (T = 233-320 K et P = 0,5-2 Torr) (Bedjanian *et al.*)[24]

$$Br + C_3H_6 \rightarrow HBr + CH_2CHCH_2 \qquad (42)$$

$k_{42} = 8{,}15 \times 10^{-13} \times \exp(-1250/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 233-320 K et P = 0,5-2 Torr) (Bedjanian *et al.*)[24]

Dans nos conditions expérimentales, la réaction 41 est lente et, de plus, le radical-adduit formé est instable et se décompose très rapidement en brome et propène, d'après Bedjanian *et al.*[24]. De ce fait, seule la réaction 42 joue un rôle dans la chimie secondaire. En effet, la formation de HBr peut avoir un impact direct sur la mesure du rapport de branchement de formation de l'atome H. En présence de Br_2 dans le réacteur, le coproduit de HBr dans la réaction (42) est rapidement transformé en C_3H_5Br par conversion chimique :

$$C_3H_5 + Br_2 \rightarrow CH_2CHCH_2Br + Br \qquad (43)$$

$k_{43} = 2{,}6 \times 10^{-11} \times \exp(414/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 298-532 K) (Timonen *et al.*)[124]

La formation secondaire de C_3H_5Br et HBr est observée expérimentalement. En effet, la concentration de ces espèces augmente avec le temps de réaction alors que celle des produits primaires de la réaction (37) ne change pas. Afin de corriger cet impact, une procédure a été mise en place. Premièrement, le radical C_3H_5 est aussi un produit primaire qui peut se former selon la voie (37j) avec formation de radical hydroxyle. La concentration de

C_3H_5Br observée correspond donc à la somme des concentrations formées par réactions primaires (37j) et secondaires (42). La concentration primaire est déterminée à l'aide du coproduit de la réaction, $[C_3H_5]_{primaire}$ = [OH]. Ensuite, le HBr secondaire formé peut être calculé à partir de la relation suivante : $[HBr]_{secondaire} = [C_3H_5]_{secondaire} = [C_3H_5]_{observée} - [OH]$. Grâce à cette procédure, la quantité de HBr secondaire est ôtée de la quantité de HBr totale afin d'avoir la valeur de HBr primaire qui nous intéresse. Cette correction est comprise entre 5 et 40% et elle dépend de la concentration de C_3H_6, du temps de réaction et de la température.

Les atomes d'hydrogène produits lors de la réaction (37) réagissent avec Br_2 pour former HBr mais peuvent aussi réagir avec C_3H_6 qui se trouve en excès. Cette réaction se fait selon 3 voies réactionnelles différentes :

$$H + C_3H_6 \rightarrow H_2 + C_3H_5 \quad (44a)$$

$$H + C_3H_6\ (+M) \rightarrow n\text{-}C_3H_7\ (+M) \quad (44b)$$

$$H + C_3H_6 \rightarrow iso\text{-}C_3H_7\ (+M) \quad (44c)$$

Dans nos conditions expérimentales, l'addition de H sur le propène est majoritaire (voies b et c) et la réaction d'arrachement est négligeable (voie a). D'après l'étude théorique de Curran[125], la constante de vitesse de k_{44b} vaut $4{,}15 \times 10^{-13} \times T^{0,51} \times \exp(-1323/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ entre 200 et 2500 K et k_{44c} vaut $7{,}04 \times 10^{-13} \times T^{0,51} \times \exp(-622/T)$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ entre 200 et 2500 K. Pour la configuration où Br_2 est ajouté dans le réacteur, en prenant en compte le rapport $[C_3H_6]/[Br_2]$ inférieur à 4 utilisé et une constante de vitesse pour la réaction 7 de 7×10^{-11} $cm^3.molécule^{-1}$ s^{-1} à 298 K augmentant avec la température, la consommation de l'atome H par la réaction (44) peut être considérée comme négligeable par rapport à la réaction (7). De plus, en présence de Br_2 dans le réacteur, aucun signal sur les pics parents (m/z = 122/124) de C_3H_7Br n'a été détecté. Par contre, dans la configuration où Br_2 est ajouté à la fin du réacteur, des pics sont observés sur ces masses indiquant une consommation de H par réaction secondaire avec C_3H_6. C'est pour cette raison que le rapport de branchement de l'atome H n'a pas été mesuré dans la configuration avec Br_2 en fin de réacteur.

Les radicaux OH formés lors de la réaction (37) réagissent avec Br_2 pour former HOBr mais ces radicaux peuvent aussi réagir avec le propène présent dans le système selon la réaction suivante :

$$OH + C_3H_6 \rightarrow \text{produits} \qquad (45)$$

La réaction 45 peut donc avoir un impact sur la mesure du rapport de branchement de la voie (37j). Une procédure est donc mise en place pour connaître la véritable quantité en OH produit lors de la réaction (37j). La concentration de HOBr observée dépend des constantes de vitesse et des concentrations en Br_2 et C_3H_6 :

la concentration de radicaux OH formée dans la réaction 37 peut être calculée comme :

Afin de pouvoir utiliser cette expression, il est nécessaire de connaître la valeur du rapport k_{37}/k_5 en fonction de la température. Pour cela plusieurs expériences ont été réalisées. Elles consistent en la titration rapide de la concentration initiale des radicaux OH par un mélange de propène et de Br_2 en excès. Dans ce cas, le partitionnement des radicaux entre les réactions (5) et (37) est directement déterminé par le suivi de HOBr, produit de la réaction 5. La concentration de HOBr est déterminée par la fraction de $[OH]_0$ réagissant avec Br_2 à l'aide de la formule suivante :

ce qui équivaut à l'expression ci-dessous :

avec $[OH]_0$ qui correspond au signal de HOBr en l'absence de propène dans le système. Les expériences ont été réalisées entre 297 et 603 K avec une pression de 2 Torr, ce qui correspond aux conditions expérimentales pour les mesures de rapport de branchement. Pour les températures plus élevées, la méthode utilisée n'est plus adaptée car des signaux sont observables sur les masses 96 et 98 même avec la décharge éteinte, c'est-à-dire en l'absence

de OH. Les données expérimentales observées à différentes températures sont présentées sur la Figure V- 19. Le rapport k_{37}/k_5 a été mesuré pour quatre températures différentes et correspond à la pente de la droite (([OH]$_0$/ [HOBr])-1) en fonction de ([C_3H_6]/[Br_2]). Les conditions expérimentales et les valeurs k_{37}/k_5 sont visibles dans le Tableau V- 13. La Figure V- 20 montre l'évolution du rapport k_{37}/k_5 en fonction de la température.

Tableau V- 13 : Conditions expérimentales et résultats du ratio k_{37}/k_5 en fonction de la température.

T (K)	Nombre de cinétiques	[C_3H_6] (10^{13} molécules.cm^{-3})	[C_3H_6]/[Br_2]	k_{37}/k_5[a]
297	4	1,7-21,9	0,6-7,6	0,454
363	5	1,5-21,4	0,4-16,6	0,234
433	5	2,7-43,4	1,0-13,5	0,171
603	6	2,8-48,1	1,0-17,7	0,122

[a] *l'incertitude sur k_{37}/k_5 est d'environ 15%*

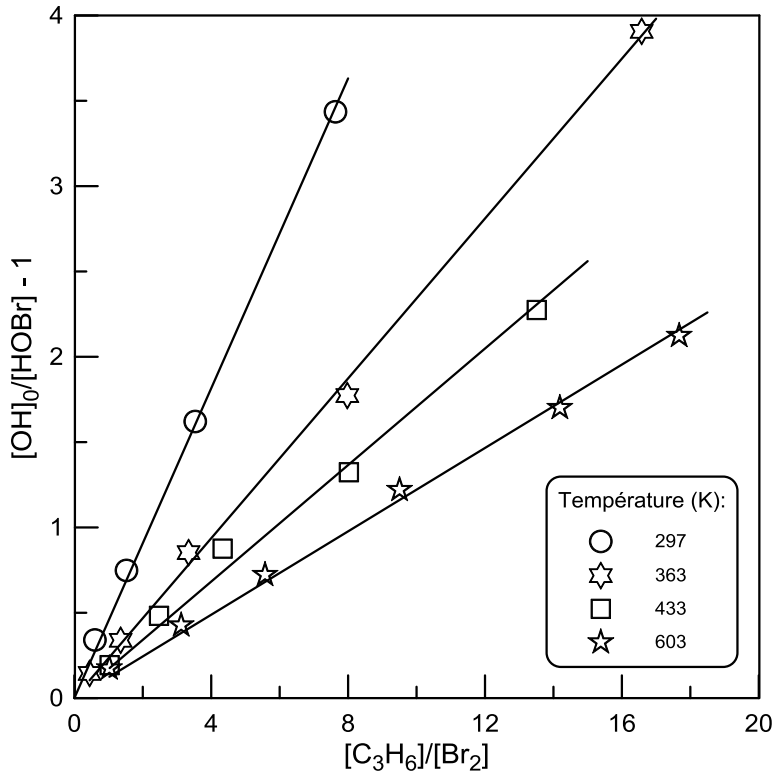


Figure V- 19 : Détermination du rapport k_{37}/k_5 pour différents ratios [C_3H_6]/[Br_2]à 297, 363, 433 et 603 K et une pression de 2 Torr.

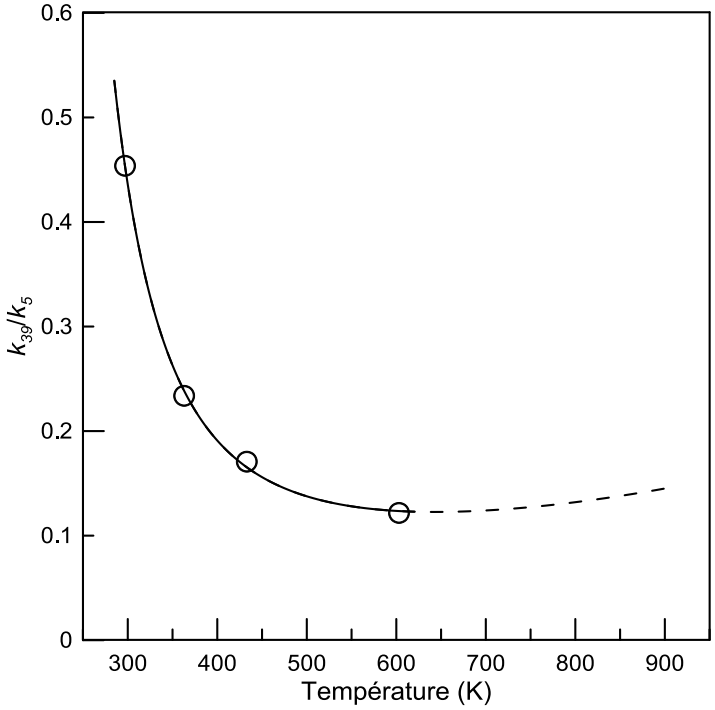


Figure V- 20 : Evolution du ratio k_{37}/k_5 en fonction de la température. En pointillé les valeurs extrapolées.

Le fit des données expérimentales permet d'obtenir l'expression suivante pour la dépendance en température :

$k_{37}/k_5 = 3{,}40 \times 10^{-4} \times (T/298)^{3{,}32} \times \exp(2138/T)$ (T = 297-603 K)

Le minimum du ratio semble atteint pour une température d'environ 600 K. L'extrapolation du rapport k_{37}/k_5 pour des températures plus élevées, en utilisant l'expression ci-dessus, est illustrée sur la Figure V- 20 par la ligne en pointillé. Les données extrapolées montrent une légère augmentation du rapport pour des températures supérieures à 600 K. Un tel comportement du rapport des constantes de vitesse est tout à fait possible car à basse température la réaction des radicaux OH avec le propène est une réaction d'addition avec une dépendance négative en température et pour les températures plus élevées la voie d'arrachement de l'atome H peut devenir compétitive. Malheureusement, cela n'a pas pu être vérifié dans le présent travail.

Pour les études comprises entre 297 et 603 K, les valeurs calculées à partir de l'expression sont utilisées pour corriger le rapport de branchement de la voie (37j). Pour les températures supérieures à 610 K, les valeurs extrapolées sont utilisées. Finalement, le facteur

de correction sur les concentrations de HOBr observé dépend du rapport $[C_3H_6]/[Br_2]$ et du ratio k_{37}/k_5. Ce facteur diminue avec la température passant de 2,30 à 1,05 pour des températures respectives de 298 et 905 K.

3- Rapports de branchement

Les expériences consistent à mesurer la concentration d'atomes d'oxygène consommés par la réaction avec l'éthylène et à mesurer les concentrations formées pour les quatre produits principaux : CH_2O, H (détecté comme HBr), C_2H_5 (détecté comme C_2H_5Br) et CH_3 (détecté comme CH_3Br) mais également le rendement en OH (détecté comme HOBr). Les mesures ont été réalisées entre 298 et 905 K avec une pression totale d'Hélium de 2 Torr, excepté pour 298 K où la pression varie entre 1 et 8 Torr. Des exemples de mesure de rapports de branchement sont visibles sur les Figure V- 21 à Figure V- 24 pour les quatre produits majoritaires et sur la Figure V- 25 pour les résultats du rapport de branchement de OH à 2 Torr.

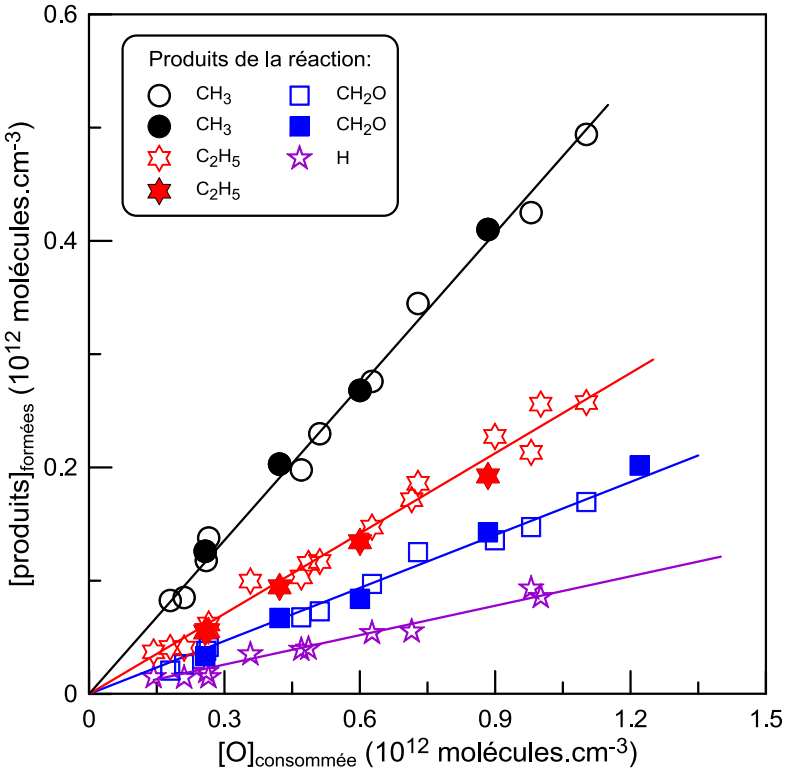


Figure V- 21 : Réaction O + C_3H_6 : concentration des produits formés en fonction de O consommé à 363 K et P = 2 Torr. Les symboles pleins correspondent aux résultats avec Br_2 à la fin du réacteur.

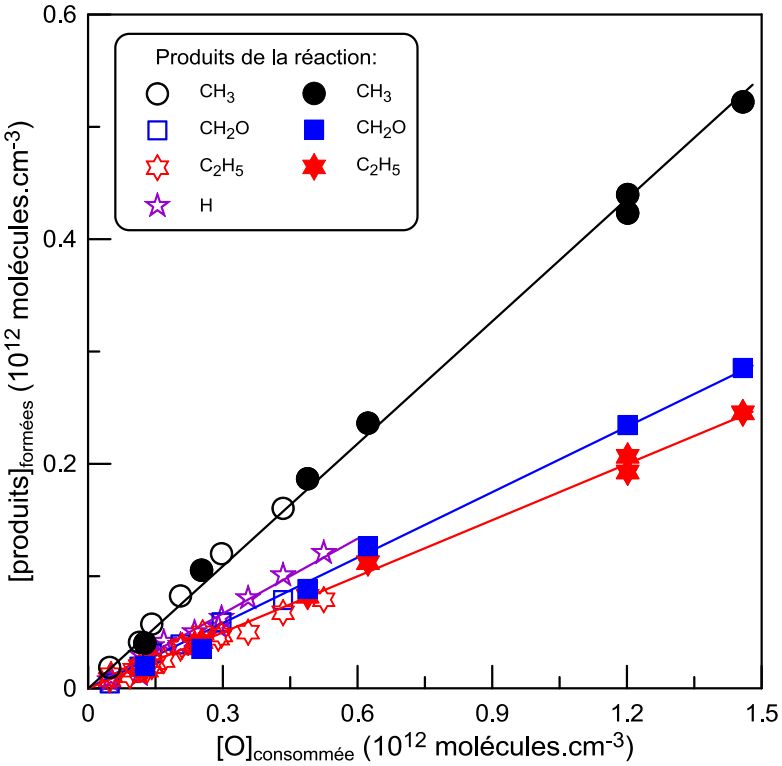


Figure V- 22 : Réaction O + C_3H_6 : concentration des produits formés H (violet), CH_2O (bleu), C_2H_5 (rouge) et CH_3 (noir) en fonction de O consommé à 738 K pour une pression de 2 Torr. Les symboles pleins correspondent aux résultats avec Br_2 à la fin du réacteur.

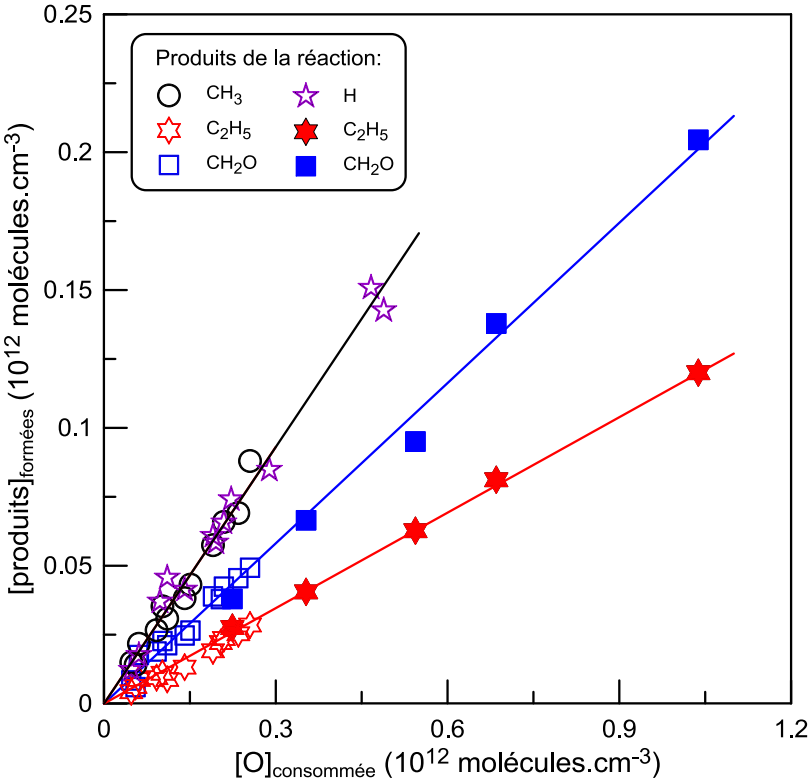


Figure V- 23 : Réaction O + C_3H_6 : concentration des produits formés H (violet), CH_2O (bleu), C_2H_5 (rouge) et CH_3 (noir) en fonction de O consommé à 905 K pour une pression de 2 Torr. Les symboles pleins correspondent aux résultats avec Br_2 à la fin du réacteur.

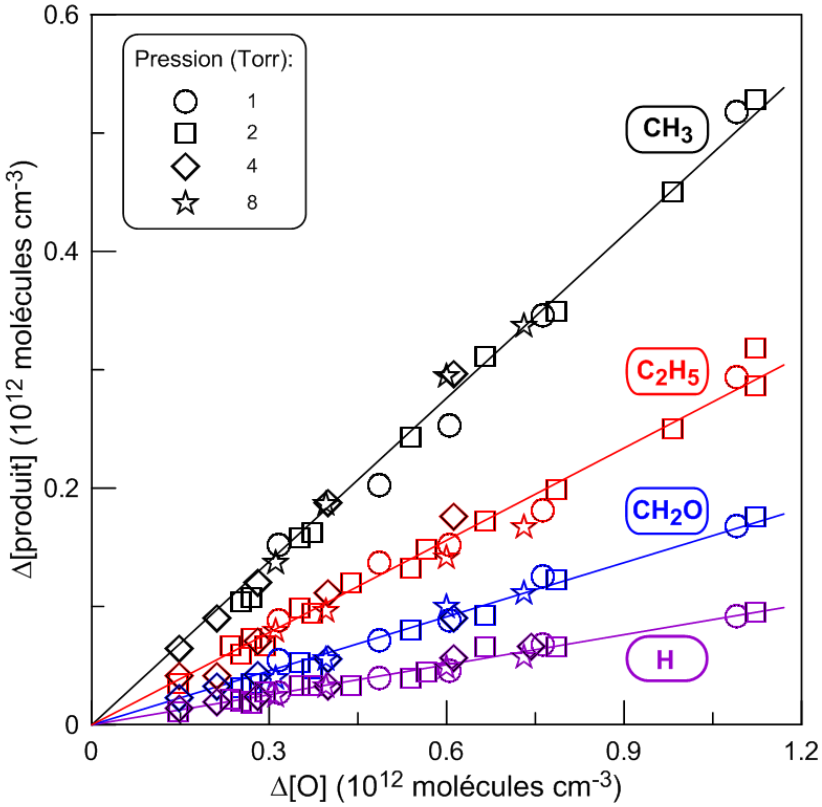


Figure V- 24 : Réaction O + C_3H_6 : concentration des produits formés H (violet), CH_2O (bleu), C_2H_5 (rouge) et CH_3 (noir) en fonction de O consommé à 298 K et pour des pressions allant de 1 à 8 Torr.

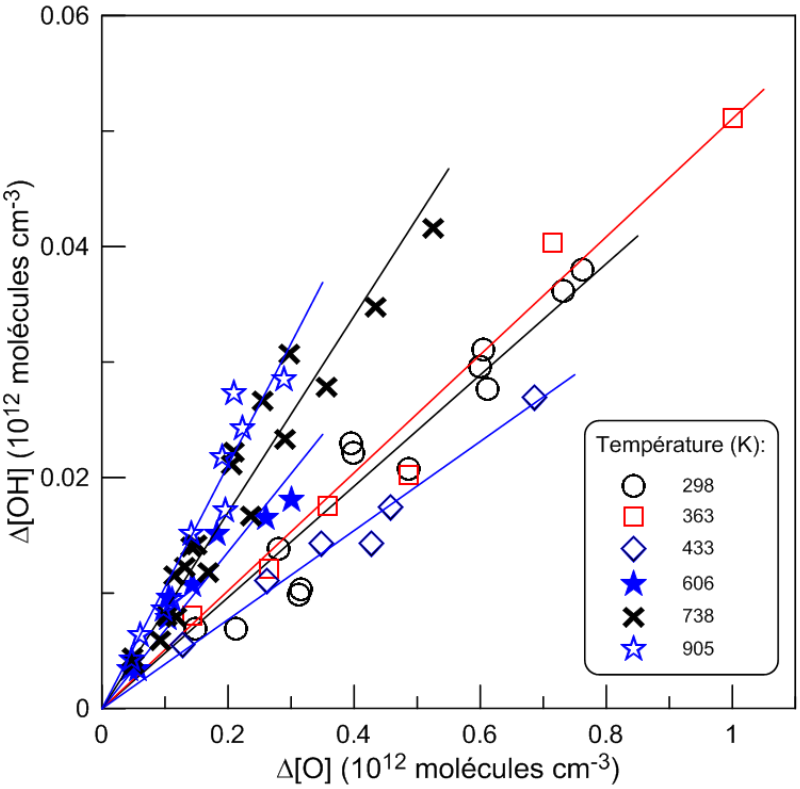


Figure V- 25 : Réaction O + C_3H_6 : concentration de OH formé en fonction de O consommé pour 6 températures différentes pour une pression de 2 Torr.

Les pentes obtenues pour chacun des produits correspondent à la valeur des rapports de branchement de chacune des voies réactionnelles. A 298 K, les mesures ont également été réalisées entre 1 et 8 Torr (Figure V- 25) pour les quatre produits principaux. Les résultats montrent que la pression n'a pas d'impact sur leurs rapports de branchement. Les résultats pour chaque température sont compilés dans le Tableau V- 14. Les incertitudes estimées pour les produits sont d'environ 20% pour CH_3, C_2H_5 et CH_2O, 30% pour les atomes H et 50% pour les radicaux hydroxyles. Ces incertitudes sont principalement dues aux erreurs sur la détermination de la concentration absolue des espèces et aux corrections liées à la chimie secondaire. Pour OH, en plus de ces sources, s'ajoute une erreur liée à la mesure des faibles concentrations de ce radical.

Tableau V- 14 : Compilation des rapports de branchement obtenus entre 287 et 905 K pour cinq produits issus de la réaction O + C_3H_6.

T, K	[a]$[C_3H_6]\times10^{-13}$	Rapports de branchement				
		H (voies a et b)	CH_3 (voie g)	C_2H_5 (voie e)	CH_2O (voies c et d)	OH (voie j)
298	4,5-12,0	0,085	0,460	0,260	0,152	0,048
363	9,0-12,0	0,087	0,452	0,236	0,156	0,051
433	5,7-8,5	0,105	0,444	0,226	0,169	0,039
606	3,0-4,5	0,153	0,410	0,180	0,176	0,068
738	1,6-2,8	0,222	0,363	0,167	0,194	0,085
905	0,7-1,7	0,310	0,310	0,115	0,194	0,105

[a] *unités en molécules.cm^{-3}*

La dépendance en température de ces cinq voies réactionnelles est visible sur la Figure V- 26. Les expressions obtenues pour les différentes voies réactionnelles sont les suivantes :

$$(k_{37a} + k_{37b})/k_{37} = 0{,}0064 \times (T/298)^{2{,}74} \exp(765/T)$$

$$(k_{37c} + k_{37d})/k_{37} = 0{,}17 \times (T/298)^{0{,}165} \exp(-36/T)$$

$$k_{37e}/k_{37} = 0{,}92 \times (T/298)^{-1{,}41} \exp(-381/T)$$

$$k_{37g}/k_{37} = 1{,}41 \times (T/298)^{-1.0} \exp(-335/T)$$

$$k_{37j}/k_{37} = 0{,}0034 \times (T/298)^{2.34} \exp(788/T)$$

Ces expressions peuvent être recommandées pour les températures comprises entre 298 et 905 K avec une incertitude de 50% pour la voie j et 20% pour les autres.

La somme des rapports de branchement est proche de 1 quelle que soit la température, indiquant que tous les principaux produits de la réaction (37) ont été abordés dans les mesures.

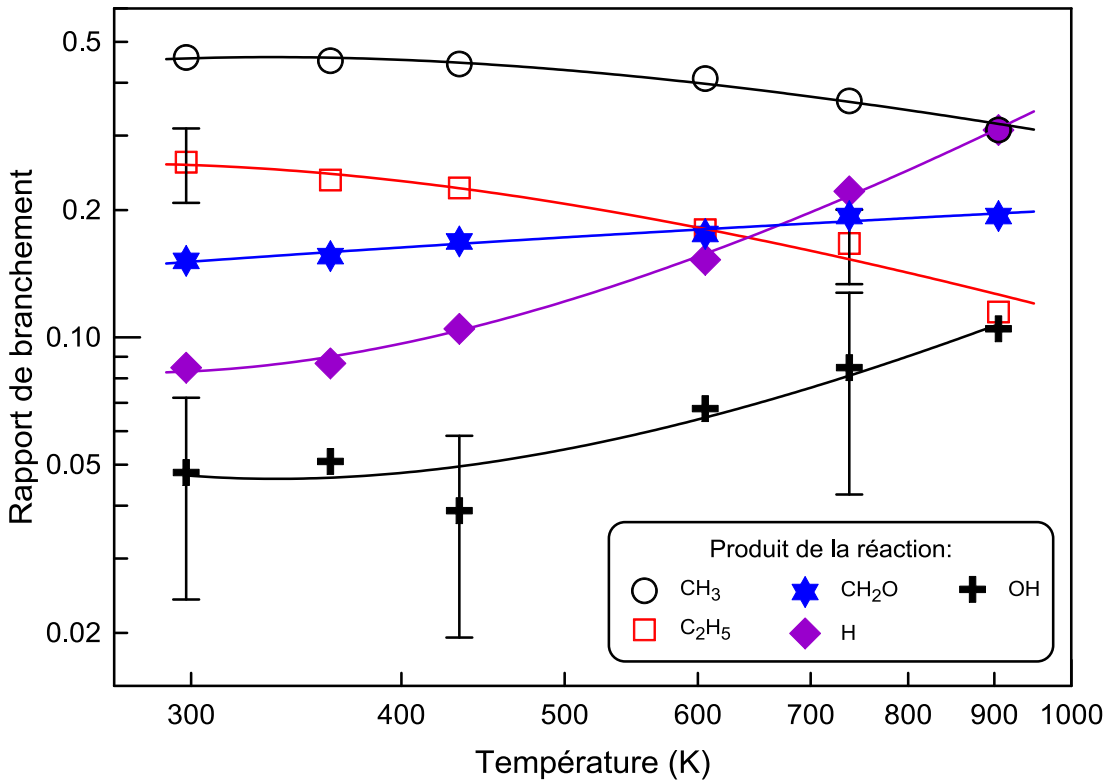


Figure V- 26 : Rapports de branchement de CH_3, C_2H_5, CH_2O, H et OH en fonction de la température. Les barres d'erreurs représentent une incertitude de 20% sauf pour OH qui est de 50%.

Les rapports de branchement pour les voies minoritaires (37f) et (37i) ont été mesurés pour des températures de 298, 730 et 905 K avec une pression de 2 Torr. Pour la voie (f), le signal de H_2 (m/z = 2) a été suivi et pour la voie (i) le signal de CH_3CHO (m/z = 44). L'absence de formation de concentration mesurable pour ces produits a permis d'estimer les limites supérieures pour ces deux voies réactionnelles :

$k_{37f}/k_{37} \leq 0{,}20$

$k_{37i}/k_{37} \leq 0{,}05$

Le bruit de fond sur la masse de H_2 étant important, cela nous a empêché d'avoir une estimation plus précise du rapport de branchement de la voie (f).

4- Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de la réaction O + propène a été étudié par Leonori *et al.*[118], donnant des informations sur le croisement intersystème (ISC), et par DeBoer & Dodd[120] qui étudient séparément le singulet et le triplet. La première étape consiste en l'addition de O(^{3}P) sur la double liaison de l'oléfine soit sur le carbone terminal, soit sur le carbone central. Cette

addition entraine la formation de deux biradicaux $^3CH_3CHCH_2O$ et $^3CH_3CHOCH_2$. Ces radicaux peuvent se décomposer directement :

$$O(^3P) + C_3H_6 \rightarrow {}^3CH_3CHCH_2O \rightarrow CH_3CHCHO + H \quad (37a)$$

$$\rightarrow CH_3CH + H_2CO \quad (37d)$$

$$O(^3P) + C_3H_6 \rightarrow {}^3CH_3CHOCH_2 \rightarrow CH_3COCH_2 + H \quad (37b)$$

$$\rightarrow CH_3 + CH_2CHO \quad (37g)$$

$$O(^3P) + C_3H_6 \rightarrow {}^3CH_3CHCH_2O \rightarrow {}^3CH_3CH_2CHO \rightarrow C_2H_5 + HCO \quad (37e)$$

$$^3CH_3CH_2CHO \rightarrow CH_3 + CH_3CO \quad (37h)$$

L'étude de Leonori *et al.*[118] avec la technique CMB et une énergie de collision de 9,3 kcal/mol a observé les deux isomères des radicaux C_3H_5O, CH_3CHCHO (7%) et CH_3COCH_2 (5%), cette observation permet de confirmer l'addition sur le carbone central et sur le carbone terminal du propène. D'un autre côté, les calculs théoriques réalisés dans la même étude prédisent que la formation des atomes d'hydrogène se fait majoritairement via la voie 37a. Ils prédisent aussi que la formation de CH_3 se fait majoritairement par addition sur le carbone central donc via la voie (37g). La décomposition du biradical triplet CH_3CHCH_2O entraine aussi la formation de CH_2O et CH_3CH issus de la voie (37d).

Les biradicaux triplets peuvent aussi passer à l'état singulet par croisement intersystème (ISC) suivi par la migration de type 1,2 H entrainant la formation du propanal excité et du méthyloxirane pour le premier biradical, et de l'acétone et du méthyloxirane pour le second. Ces composés se dissocient ensuite selon différentes voies. Le propanal se décompose principalement selon les voies (37e) et (37g). Ici, les voies simplifiées sont présentées :

$$^3CH_3CHCH_2O \rightarrow \text{intermédiaire instable} \rightarrow CH_3CHCO + H_2 \quad (37f)$$

$$^3CH_3CHCH_2O \rightarrow {}^1CH_3CHCH_2O \rightarrow CH_3CH_2CHO^* \rightarrow C_2H_5 + HCO \quad (37e)$$

$$\rightarrow CH_3 + CH_2CHO \quad (37g)$$

$$\rightarrow H_2 + CO + C_2H_4 \quad (37k)$$

$$^3CH_3CHCH_2O / {}^3CH_3CHOCH_2 \rightarrow CH_3CH(O)CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2CO \quad (37c)$$

$$^3CH_3CHOCH_2 \rightarrow CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CHCHO + H \quad (37b)$$

$$\rightarrow CH_3 + CH_3CO \quad (37h)$$

De plus, la formation de OH peut se faire directement lors de la réaction sans passage par un intermédiaire.

La Figure V- 27 montre un mécanisme simplifié qui provient de l'étude de Leonori *et al.*[118].

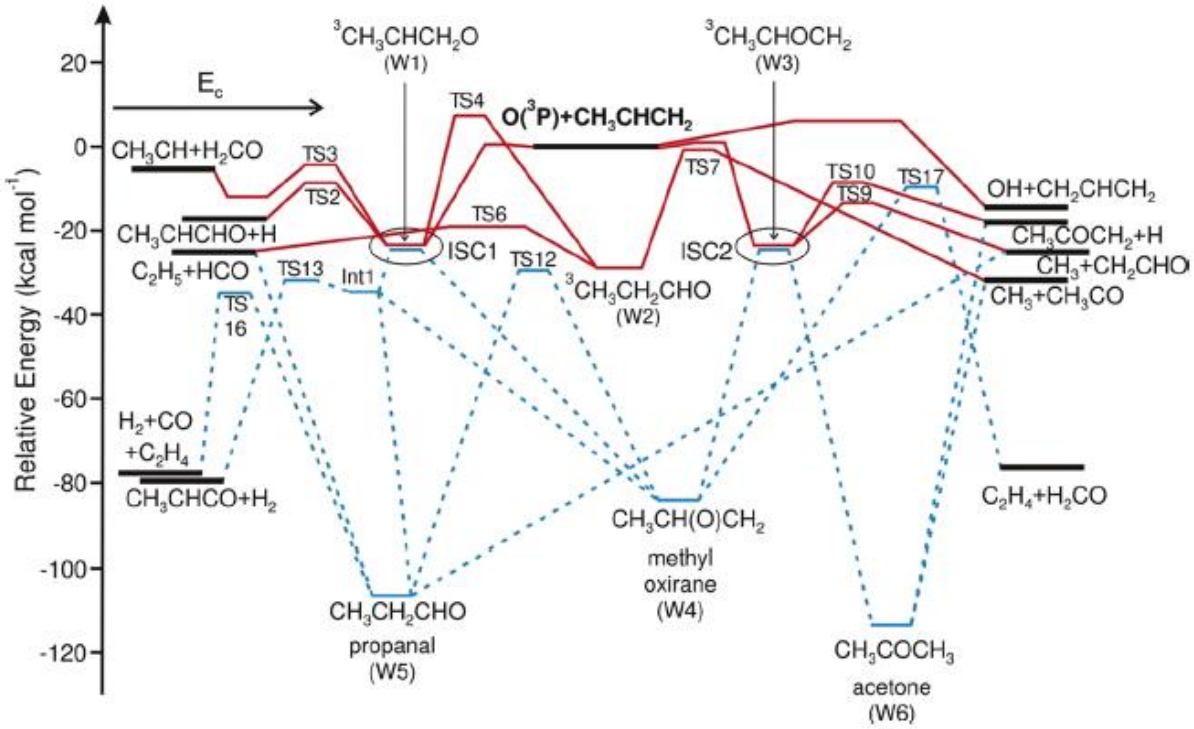


Figure V- 27 : Diagramme d'énergie potentielle simplifié avec le triplet (ligne rouge) et le singulet (ligne pointillée bleue) pour la réaction C_3H_6 + O.

D'après les études de DeBoer & Dodd[120] ainsi que Leonori *et al.*[118], la formation de C_2H_5 + HCO (voie e) est uniquement due au singulet, par décomposition du propanal, car la proportion provenant du triplet est inférieure à 2% même à 3000 K et proche de zéro entre 300 et 1500 K. Le propanal excité peut aussi se décomposer en CH_3 et CH_2CHO. D'après des calculs RRKM, trois voies sont responsables de la production de CH_3 : une provient du triplet à hauteur de 34% à 300 K et 70% à 9,3 kcal/mol et deux proviennent du singulet. Pour les deux voies issues du singulet, une provient de la décomposition du propanal à hauteur de 9% à 300 K et 22% à 9,3 kcal/mol et l'autre voie provient de la décomposition de l'acétone et contribue à hauteur de 17% à 300 K et 44% à 9,3 kcal/mol.

En considérant la partition de CH_3 formé entre le singulet et le triplet et un rapport de branchement pour la formation de H_2 d'environ 2%, le rapport de l'ISC est de 60% à

température ambiante et de 25% à 900 K pour nos mesures. Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur calculée par la méthode RRKM par Leonori *et al.*[118]. Leur étude prédit une diminution de l'ISC de 60 à 20% pour une température de 300 K et une énergie de collision de 9,3 kcal/mol, respectivement. Cette diminution est liée à la réduction du temps de vie des biradicaux triplets ce qui va entrainer une diminution de la probabilité d'ISC pour les hautes températures.

D) Comparaison avec les études précédentes

Nos données ont été comparées avec les données déjà existantes à température ambiante et avec les résultats obtenus par la technique CMB aussi bien du point de vue expérimental que théorique. L'ensemble des résultats est compilé dans le Tableau V- 15. En regardant les différents résultats pour chacune des voies réactionnelles, on remarque que les valeurs obtenues pour les voies (37g) sont en assez bon accord les unes avec les autres. Hunziker *et al.*[78] sont les premiers à avoir mesuré le rapport de formation de CH_2CHO. Ils obtiennent une valeur de 0,29 à 298 K et 40 Torr. Ensuite, Koda *et al.*[84] ont mesuré la même valeur à 298 K et 30mTorr. Dans notre cas, nous avons mesuré le rapport de branchement de CH_3 0,46 à 298 K pour une pression allant de 1 à 8 Torr. Ce rapport correspond à la somme des voies (37g) et (37h). D'après les calculs théoriques de Leonori *et al.*[118], la voie g contribue à 58% dans la formation de CH_3, ce qui nous donne un rapport de 0,27 pour CH_2CHO. Notre valeur est donc en excellent accord avec les deux études expérimentales précédentes et montre une absence de dépendance en pression entre 30 mTorr et 40 Torr. Pour les pressions plus élevées, Hunziker *et al.*[78] observent une diminution du rapport de branchement avec un passage de 0,29 à 0,19 pour des pressions respectives de 40 et 760 Torr. Une étude d'Anastasi *et al.*[86] donne une valeur de 0,12 à 298 K et 760 Torr ce qui confirme l'observation précédente. La pression semble donc avoir une légère influence sur les rapports de branchement pour la formation des radicaux CH_3.

Tableau V- 15: Tableau récapitulatif des rapports de branchement pour la réaction O + C_3H_6

Références	Conditions	Rapport de branchement (produit détecté)					
		H + CH_3CHCHO (a) H + CH_3COCH_2 (b)	CH_3 + CH_2CHO (g) CH_3 + CH_3CO (h)	C_2H_5 + HCO (e)	CH_2O + C_2H_4 (c) CH_2O + CH_3CH (d)	H_2 + CH_3CHCO (f)	OH + C_3H_5 (j)
Blumenberg *et al.*[77]	298 K P< 7,5 Torr	…	[a] (1,0) (CH_3)	(0,95) (HCO)	< 0,05 (CH_2O/C_2H_4)	< 0,016 (H_2)	...
Hunziker *et al.*[78]	298 K P = 40-760	…	0,29-0,19 (CH_2CHO)	...	…	...	...
Koda *et al.*[84]	298 K P = 30 mTorr	…	0,29 ± 0,15 (CH_2CHO) (1,0)	(1,39 ± 0,18) (HCO)	…	...	...
Knyazev *et al.*[85]	298 K P = 0,09 - 11,2 Torr	0,46 ± 0,11 (H)	...	...	…	...	...
Anastasi *et al.*[86]	298 K P = 760 Torr	…	0,15 ± 0,11 (CH_3) 0,12 ± 0,03 (CH_2CHO)	< 0,03 (HCO)	…	...	...
Min *et al.*[116]	298 K P = 0,5 Torr	…	...	0,05 ± 0,02 (HCO)	…	...	...
Savee *et al.*[117]	298 K P = 4 Torr	[0,085]	(1,0) [b][0,41]	(0,91 ± 0,30) (C_2H_5) [0,37 ± 0,12]	(0,27 ± 0,18) (C_2H_4) [0,11 ± 0,07]	(0,05 ± 0,04) [0,020 ± 0,016]	...
Notre étude	298 K P = 1-8 Torr	0,085 ± 0,02 (H)	0,46 ± 0,09 (CH_3)	0,26 ± 0,05 (C_2H_5)	0,15 ± 0,03 (CH_2O)	< 0,20 (H_2)	0,05 (OH)
	905 K P = 2 Torr	0,31 ± 0,06 (H)	0,31 ± 0,06 (CH_3)	0,11 ± 0,03 (C_2H_5)	0,19 ± 0,04 (CH_2O)	< 0,20 (H_2)	0,10 (OH)
Leonori *et al.*[118]	9,3 kcal/mol	0,07 ± 0,02 0,05 ± 0,02	0,32 ± 0,10 (CH_3)	0,09 ± 0,04 (C_2H_5)	0,44 ± 0,15 (CH_2O)	0,03 ± 0,015 (CH_3CHCO)	...
				Théorie			
Leonori *et al.*[118]	300 K	0,159 0,003	0,442	0,283	0,065 0	0,018	...
	9,3 kcal/mol	0,261 0,010	0,326	0,070	0,321 0	0,011	...

[a] entre parenthèses les mesures relatives par rapport à CH_3
[b] entre crochets les rapports de branchement calculés à partir de nos valeurs

Ensuite, la voie (37e) a fait l'objet de nombreuses études en détectant soit HCO, soit C_2H_5. Pour la détection de HCO à température ambiante, Koda *et al.*[84] trouvent de façon relative une valeur d'environ 1,39 par rapport à la voie de formation de CH_3, ce qui donne une valeur estimée de l'ordre de 0,40. Les études d'Anastasi *et al.*[86] ainsi que Min *et al.*[116] mesurent une valeur très faible, respectivement inférieure à 0,03 et d'environ 0,05.

Pour les voies de formation des atomes H, l'étude de Knyazev *et al.*[85] est la seule existante à température ambiante, la valeur mesurée est de 0,46. Il étudie aussi la dépendance de pression entre 0,09 et 11,2 Torr et observe qu'elle n'a aucun impact sur les résultats. La valeur du rapport de formation de H, pour Knyazev *et al.*[85], est cinq fois supérieure à celle mesurée dans notre étude. Leonori *et al.*[118] notent qu'un grand écart est aussi visible pour le rendement de H mesuré pour la réaction O + C_2H_4 suggérant une possible erreur systématique sur les mesures. Dans notre expérience, la valeur de ce rapport est de 0,085 à température ambiante et de 0,310 à 900 K.

Pour l'étude à température ambiante de Savee *et al.*[117], les rapports de branchement des produits sont déterminés de façon relative : 1,00 pour CH_3 (voie 37g et 37h), 0,91 ± 0,30 pour C_2H_5 + HCO (voie e) et 0,05 ± 0,04 pour H_2 + CH_3CHCO (voie 37f). Le rapport de branchement pour la voie CH_2O + C_2H_4 (voie 37c) est également reporté mais les auteurs assignent cette voie comme une voie secondaire. L'étude de Leonori *et al.*[118] montre que cette voie peut être potentiellement une voie primaire. Dans l'étude de Savee *et al.* [117], la voie (37a), H + CH_3CHCHO, n'est pas observée pour des raisons techniques donc les auteurs utilisent la valeur de l'étude de Knyazev *et al.*[85], (0,46 ± 0,11), pour convertir les mesures relatives en valeurs absolues suivantes : 0,28 ± 0,07, 0,25 ± 0,07 et 0,05 ± 0,04 pour respectivement CH_3, C_2H_5 et H_2. Les valeurs absolues calculées à partir de notre valeur pour la voie (37a) se trouvent dans Tableau V- 15. On remarque un excellent accord entre ces données et les données issues de ce travail.

Les valeurs obtenues pour la voie (37f) montrent que cette voie est très minoritaire, environ 2%. Notre limite supérieure est élevée à cause de l'important bruit de fond qui nous empêche d'avoir une valeur plus précise.

Enfin, la formation de OH a été mesurée pour la première fois lors de notre étude. Ce produit avait déjà fait l'objet d'une étude par Quandt *et al.*[126] mais ils n'ont donné aucune valeur absolue pour ce rapport. Nous obtenons un rapport de 0,05 à 300 K et 0,10 à 905 K.

Conclusion

L'étude de la réaction de C_3H_6 + O(^{3}P) a été réalisée sur une large plage de température (T = 230-900 K). La mesure de la constante de vitesse est en bon accord avec la majorité des études précédentes. L'ajout de nos données a permis la recommandation de l'expression $3{,}65 \times 10^{-18} \times T^{2{,}20} \times \exp(455/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} pour la constante de vitesse de la réaction O + C_3H_6 entre 200 et 1200 K.

Ensuite, une étude systématique des différentes voies réactionnelles a été réalisée entre 298 et 905 K afin de déterminer les rapports de branchement de chacune des voies réactionnelles. Ces expériences étaient nécessaires car aucune étude expérimentale ne s'intéressait à la dépendance en température. A température ambiante, nos résultats sont proches des valeurs obtenues lors des études précédentes sauf pour la voie de formation de H où il y a un grand désaccord. Les valeurs limites sont de 0,20 pour la formation de H_2 et de 0,05 pour la formation de CH_2. Enfin, notre étude est la première à mesurer le rapport de branchement de la voie (37j) et la valeur obtenue est de 0,05.

Notre étude est également la première à s'intéresser à la dépendance en température. Nos expériences ont montré un impact significatif de la température sur la distribution des produits de la réaction, la formation de CH_3 et HCO diminue quand la température augmente et la formation de H augmente. Les expressions suivantes sont obtenues :

$$(k_{37a} + k_{37b})/k_{37} = 0{,}0064 \times (T/298)^{2{,}74} \exp(765/T)$$

$$(k_{37c} + k_{37d})/k_{37} = 0{,}17 \times (T/298)^{0{,}165} \exp(-36/T)$$

$$k_{37e}/k_{37} = 0{,}92 \times (T/298)^{-1{,}41} \exp(-381/T)$$

$$k_{37g}/k_{37} = 1{,}41 \times (T/298)^{-1.0} \exp(-335/T)$$

$$k_{37j}/k_{37} = 0{,}0034 \times (T/298)^{2.34} \exp(788/T)$$

Ces observations sont en bon accord avec les calculs théoriques. Enfin, lors de nos études, nous n'avons pas observé de dépendance en pression entre 1 et 8 Torr. Cependant en comparant nos résultats avec les études réalisées à pression atmosphérique, la dépendance en pression des rapports de branchement des produits ne peut pas être exclue à des pressions plus élevées.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé de nombreuses études expérimentales afin d'étudier les réactions des alcanes et des nitrates avec les radicaux OH et les réactions des oléfines avec l'atome d'oxygène à l'état fondamental. Des études cinétiques ont été réalisées pour l'ensemble des composés étudiés. Pour les réactions O + oléfines et OH avec six nitrates, des études mécanistiques ont également été réalisées. De plus, lors de cette thèse un nouveau réacteur à écoulement basse pression couplé à un spectromètre de masse à faisceau moléculaire modulé a été mis en place pour réaliser des expériences pour des températures allant jusqu'à 1000 K.

Les principales conclusions de ce travail sont résumées ci-dessous.

Réactions des alcanes avec les radicaux OH

Cette étude comporte les mesures de constantes de vitesse, entre 220 et 900 K, pour les réactions du propane, du n-pentane et du n-heptane avec le radical OH. La réaction propane + OH a été utilisée comme réaction de référence pour valider le nouveau système. L'excellent accord entre nos résultats et les valeurs déjà existantes dans la littérature a permis de valider le système et l'approche utilisée. Les études du n-pentane et du n-heptane avec OH ont été réalisées afin de combler le manque de données pour les températures comprises entre 400 et 800 K. Pour les températures supérieures à 800 K et inférieures à 400 K, nos résultats sont en excellent accord avec les données de la littérature. Pour ces trois réactions, de nouvelles expressions de constantes de vitesse ont été suggérées et vont pouvoir être utilisées dans les modèles atmosphériques et dans les modèles de combustion :

$k_{C3H8+OH} = 2{,}64 \times 10^{-17} \times T^{1{,}93} \times \exp(-114/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 190–1300 K)

$k_{C5H12+OH} = 9{,}0 \times 10^{-17} \times T^{1{,}8} \times \exp(120/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 220–1300 K)

$k_{C7H16+OH} = 3{,}75 \times 10^{-16} \times T^{1{,}65} \times \exp(101/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (T = 240–1300 K)

Réactions des nitrates avec les radicaux OH

La dépendance en température de la constante de vitesse des réactions avec les radicaux OH a été mesurée sur une large plage de température pour dix nitrates d'alkyles : nitrate d'éthyle, nitrate de propyle, nitrate d'isopropyle, nitrate de 1-butyle, nitrate d'isobutyle, nitrate de néopentyle, nitrate de pentyle, nitrate d'isopentyle, nitrate de 1-butyle

2-méthyle et nitrate de 1-hexyle. Cette dépendance a été mesurée pour la première fois pour huit des nitrates. L'ensemble des paramètres obtenus pour cette dépendance de type non-Arrhenius est visible dans le Tableau IV- 17. Une étude de rendement du composé carbonylé issu de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le carbone en position α par rapport au groupement ONO_2 a été réalisée pour six des dix nitrates. Ces voies réactionnelles menant au recyclage de NO_2 sont étudiées expérimentalement pour la première fois.

Ensuite, les constantes de vitesse à 298 K issues de notre travail et de la littérature ont été regroupées afin de tenter une mise à jour de la relation structure-réactivité (SAR) pour les réactions des alkyles nitrates avec OH. Cela a permis de définir de nouvelles valeurs pour les facteurs suivants : $F(\text{-ONO}_2) = 0{,}14$ et $F(\text{-CH}_2\text{ONO}_2) = F(\text{>CHONO}_2) = F(\equiv\text{C-ONO}_2) = 0{,}28$. Les valeurs des constantes de vitesse et de rapports de branchement calculés avec ces nouveaux facteurs de substitution sont en excellent accord avec les valeurs mesurées expérimentalement.

Enfin, le temps de vie troposphérique des nitrates a été calculé ce qui a permis de constater que les réactions avec OH sont des puits atmosphériques importants des nitrates comparables avec la photolyse, avec la contribution relative des réactions avec OH appréciable même pour les petits nitrates moins réactifs.

Réactions des oléfines avec les atomes O(^{3}P)

Les études cinétiques et mécanistiques pour les réactions des atomes d'oxygène à l'état fondamental ont été réalisées entre 230 et 900 K. Les études de C_2H_4 et C_3H_6 avec O(^{3}P) ont permis de recommander de nouvelles expressions pour les constantes de vitesse de ces réactions sur un large domaine de température :

$$k_{C2H4+O} = 8{,}64 \times 10^{-17} \times T^{1{,}70} \times \exp(-206/T)\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}\ (T = 195–2300\ \text{K})$$

$$k_{C3H6+O} = 3{,}65 \times 10^{-18} \times T^{2{,}20} \times \exp(455/T)\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}\ (T = 200–1200\ \text{K})$$

Une étude systématique des rapports de branchement de chacune des voies réactionnelles a été réalisée pour les réactions de ces deux oléfines avec O(^{3}P) en fonction de la température. Cela a permis de montrer l'absence de dépendance en température et en pression pour les rendements de produits issus de la réaction O + C_2H_4. Pour les trois produits majoritaires, ces rapports sont de : 0,31 ± 0,05 pour la formation de H ; 0,53 ± 0,08 pour la formation de CH_3 et 0,17 ± 0,03 pour la formation de CH_2O. Pour les rapports de

branchement des produits minoritaires, H_2 et CH_4, les limites supérieures ont été mesurées, 0,05 et 0,02, respectivement.

Pour la réaction O + C_3H_6, une dépendance en température de la distribution des produits est observée. Les expressions suivantes ont été déterminées pour les rapports de branchement des différentes voies réactionnelles :

Pour H : $(k_{37a} + k_{37b})/k_{37} = 0{,}0064 \times (T/298)^{2,74} \exp(765/T)$

Pour CH_2O : $(k_{37c} + k_{37d})/k_{37} = 0{,}17 \times (T/298)^{0,165} \exp(-36/T)$

Pour C_2H_5 : $k_{37e}/k_{37} = 0{,}92 \times (T/298)^{-1,41} \exp(-381/T)$

Pour CH_3 : $k_{37g}/k_{37} = 1{,}41 \times (T/298)^{-1,0} \exp(-335/T)$

Pour OH : $k_{37j}/k_{37} = 0{,}0034 \times (T/298)^{2,34} \exp(788/T)$

Les limites supérieures, 0,20 et 0,05, ont été mesurées pour les voies de formation de H_2 et CH_3CHO respectivement.

Perspectives

A l'avenir de nouvelles études sur les nitrates d'alkyles et les nitrates polyfonctionnels, comme les hydroxy-nitrates et kéto-nitrates, seront réalisées, permettant d'avoir de nouvelles informations sur la dépendance en température de la constante de vitesse et sur le mécanisme de recyclage de NO_2 pour de nombreux composés. Cela permettra également d'affiner les facteurs substituants de SAR afin de calculer les constantes de vitesse totale et celles des sites d'attaque propices à chacune des voies de transfert de l'atome d'hydrogène pour l'ensemble des nitrates.

Pour les réactions des oléfines avec l'atome d'oxygène, les résultats obtenus lors de cette thèse devraient être intégrés dans les modèles de combustion actuellement utilisés. De plus, les méthodes développées dans ce travail pour l'identification et la quantification des différents produits issus de ces réactions multivoies vont être appliquées pour les études d'oléfines plus grandes comme les butènes.

Références bibliographiques

1. Delmas, R. C., S.; Verstraete, J.M.; Ferré, H., *Atmosphère, océan et climat.* **2007**.
2. Lyon I, Cours de géodynamique externe. http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/geosciences/geodyn_ext/cours/courstt1atmosphere.htm.
3. EL ZEIN, A. Etudes en laboratoire des intéractions d'oxydants atmosphèrique (NO_2, HONO, H_2O_2, OH) avec des aérosols minéraux. **2013**.
4. Le Conseil de l'union européeenne, Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations **1999**.
5. Intergovernmental Panel on Climate Change. **2014**.
6. Pitts, J. N.; Sanhueza, E.; Atkinson, R.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M.; Harris, G. W.; Plum, C. N., An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers. *International Journal of Chemical Kinetics* **1984,** *16* (7), 919-939.
7. Svensson, R.; Ljungström, E.; Lindqvist, O., Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment (1967)* **1987,** *21* (7), 1529-1539.
8. Jenkin, M. E.; Cox, R. A.; Williams, D. J., Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment (1967)* **1988,** *22* (3), 487-498.
9. Roberts, J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **1990,** *24* (2), 243-287.
10. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M.; Pitts, J. N., Alkyl nitrate formation from the nitrogen oxide (NOx)-air photooxidations of C2-C8 n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry* **1982,** *86* (23), 4563-4569.
11. Berndt, T.; Böge, O., Products and mechanism of the reaction of NO_3 with selected acyclic monoalkenes. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1995,** *21* (3), 275-291.
12. Gong, H.; Matsunaga, A.; Ziemann, P. J., Products and Mechanism of Secondary Organic Aerosol Formation from Reactions of Linear Alkenes with NO_3 Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005,** *109* (19), 4312-4324.
13. Clemitshaw, K. C.; Williams, J.; Rattigan, O. V.; Shallcross, D. E.; Law, K. S.; Anthony Cox, R., Gas-phase ultraviolet absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of several C2-C5 alkyl nitrates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997,** *102* (2–3), 117-126.
14. Talukdar, R.K.; Herndon, S.C.; Burkholder, J. B.; Roberts, J. M.; Ravishankara, A.R., Atmospheric fate of several alkyl nitrates Part 1 Rate coefficients of the reactions of alkyl nitrates with isotopically labelled hydroxyl radicals. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997,** *93* (16), 2787-2796.
15. Madronich, S.; Calvert, J. G., Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1990,** *95* (D5), 5697-5715.
16. Kwok, E. S. C.; Atkinson, R., Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update. *Atmospheric Environment* **1995,** *29* (14), 1685-1695.
17. Simmie, J. M., Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* **2003,** *29* (6), 599-634.
18. Ranzi, E.; Gaffuri, P.; Faravelli, T.; Dagaut, P., A wide-range modeling study of n-heptane oxidation. *Combustion and Flame* **1995,** *103* (1), 91-106.
19. Zádor, J.; Taatjes, C. A.; Fernandes, R. X., Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science* **2011,** *37* (4), 371-421.
20. Lefkowitz, J. K.; Uddi, M.; Windom, B. C.; Lou, G.; Ju, Y., In situ species diagnostics and kinetic study of plasma activated ethylene dissociation and oxidation in a low temperature flow reactor. *Proceedings of the Combustion Institute* **2015,** *35* (3), 3505-3512.

21. Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R. W.; Warnatz, J., Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2005,** *34* (3), 757-1397.
22. Xu, C.; Konnov, A. A., Validation and analysis of detailed kinetic models for ethylene combustion. *Energy* **2012,** *43* (1), 19-29.
23. Bedjanian, Y.; Le Bras, G.; Poulet, G., Kinetic Study of OH + OH and OD + OD Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999,** *103* (35), 7017-7025.
24. Bedjanian, Y.; Poulet, G.; Bras, G. L., Low-Pressure Study of the Reactions of Br Atoms with Alkenes. 1. Reaction with Propene. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998,** *102* (29), 5867-5875.
25. Su, M. C.; Kumaran, S. S.; Lim, K. P.; Michael, J. V.; Wagner, A. F.; Harding, L. B.; Fang, D. C., Rate Constants, 1100 ≤ T ≤ 2000 K, for H + NO_2 → OH + NO Using Two Shock Tube Techniques: Comparison of Theory to Experiment. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002,** *106* (36), 8261-8270.
26. DeMore, W. B. S., 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* **1997,** *97-4*.
27. D'Ottone, L.; Bauer, D.; Campuzano-Jost, P.; Fardy, M.; Hynes, A. J., Kinetic and mechanistic studies of the recombination of OH with NO_2: Vibrational deactivation, isotopic scrambling and product isomer branching ratios. *Faraday Discussions* **2005,** *130* (0), 111-123.
28. Nicovich, J. M.; Wine, P. H., Kinetics of the reactions of $O(^3P)$ and $Cl(^2P)$ with HBr and Br_2. *International Journal of Chemical Kinetics* **1990,** *22* (4), 379-397.
29. Desseigne, G., *Mémorial des Poudres* **1948,** *30* (58).
30. Kaufman, F., Kinetics of elementary radical reactions in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry* **1984,** *88* (21), 4909-4917.
31. Tang, M. J.; Cox, R. A.; Kalberer, M., Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: volume 1. Inorganic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* **2014,** *14* (17), 9233-9247.
32. Ivanov, A. V.; Trakhtenberg, S.; Bertram, A. K.; Gershenzon, Y. M.; Molina, M. J., OH, HO_2, and Ozone Gaseous Diffusion Coefficients. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007,** *111* (9), 1632-1637.
33. Bertram, A. K.; Ivanov, A. V.; Hunter, M.; Molina, L. T.; Molina, M. J., The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001,** *105* (41), 9415-9421.
34. Bedjanian, Y.; Nguyen, M. L.; Le Bras, G., Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radicals. *Atmospheric Environment* **2010,** *44* (14), 1754-1760.
35. Laverdet, G., Développements expérimentaux appliqués à l'étude cinétique de réactions atmosphériques de radicaux bromés et chlorés. *Thèse de doctorat, Université d'Orléans* **1991**.
36. Riffault, V. Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique. 2002.
37. Bryukov, M. G.; Dellinger, B.; Knyazev, V. D., Kinetic Study of the Gas-Phase Reaction of OH with Br_2. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006,** *110* (29), 9169-9174.
38. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III – gas phase reactions of inorganic halogens. *Atmos. Chem. Phys.* **2007,** *7* (4), 981-1191.
39. Wada, Y.; Takayanagi, T.; Umemoto, H.; Tsunashima, S.; Sato, S., Temperature dependence of the rate constants for the H+Br_2 and D+Br_2 reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1991,** *94* (7), 4896-4899.
40. Timonen, R. S.; Seetula, J. A.; Gutman, D., Kinetics of the reactions of alkyl radicals (CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, and t-C_4H_9) with molecular bromine. *The Journal of Physical Chemistry* **1990,** *94* (7), 3005-3008.
41. Bott, J. F.; Cohen, N., A shock tube study of the reaction of the hydroxyl radical with propane. *International Journal of Chemical Kinetics* **1984,** *16* (12), 1557-1566.

42. Smith, G. P.; Fairchild, P. W.; Jeffries, J. B.; Crosley, D. R., Laser pyrolysis/laser fluorescence studies of high-temperature reaction rates: description of the method and results for hydroxyl + methane, propane, and propylene. *The Journal of Physical Chemistry* **1985,** *89* (7), 1269-1278.
43. Droege, A. T.; Tully, F. P., Hydrogen-atom abstraction from alkanes by hydroxyl. 3. Propane. *The Journal of Physical Chemistry* **1986,** *90* (9), 1949-1954.
44. Mellouki, A. T., S.; Laverdet, G.; Quilgars, A.; Lebras, G. , Kinetic studies of OH reactions with H_2O_2, C_3H_8 and CH_4 using the pulsed laser photolysis - laser induced fluorescence method. *Journal de chimie physique* **1994,** *91* (5), 473-487.
45. Talukdar, R. K.; Mellouki, A.; Gierczak, T.; Barone, S.; Chiang, S. Y.; Ravishankara, A. R., Kinetics of the reactions of OH with alkanes. *International Journal of Chemical Kinetics* **1994,** *26* (10), 973-990.
46. Clarke, J. S.; Kroll, J. H.; Donahue, N. M.; Anderson, J. G., Testing Frontier Orbital Control: Kinetics of OH with Ethane, Propane, and Cyclopropane from 180 to 360K. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998,** *102* (48), 9847-9857.
47. Donahue, N. M.; Anderson, J. G.; Demerjian, K. L., New Rate Constants for Ten OH Alkane Reactions from 300 to 400 K: An Assessment of Accuracy. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998,** *102* (18), 3121-3126.
48. DeMore, W. B.; Bayes, K. D., Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radical with Several Alkanes, Cycloalkanes, and Dimethyl Ether. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999,** *103* (15), 2649-2654.
49. Kozlov, S. N.; Orkin, V. L.; Huie, R. E.; Kurylo, M. J., OH Reactivity and UV Spectra of Propane, n-Propyl Bromide, and Isopropyl Bromide. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003,** *107* (9), 1333-1338.
50. Bryukov, M. G.; Knyazev, V. D.; Lomnicki, S. M.; McFerrin, C. A.; Dellinger, B., Temperature-Dependent Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH with Cl_2, CH_4, and C_3H_8. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004,** *108* (47), 10464-10472.
51. Sivaramakrishnan, R.; Michael, J. V., Rate Constants for OH with Selected Large Alkanes: Shock-Tube Measurements and an Improved Group Scheme. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009,** *113* (17), 5047-5060.
52. Badra, J.; Nasir, E. F.; Farooq, A., Site-Specific Rate Constant Measurements for Primary and Secondary H- and D-Abstraction by OH Radicals: Propane and n-Butane. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014,** *118* (26), 4652-4660.
53. Langmuir, I., The Constitution and Fundamental properties of solids and liquids Part I Solids. *Journal of the American Chemical Society* **1916,** *38* (11), 2221-2295.
54. Wilson, E. W.; Hamilton, W. A.; Kennington, H. R.; Evans, B.; Scott, N. W.; DeMore, W. B., Measurement and Estimation of Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radical with Several Alkanes and Cycloalkanes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006,** *110* (10), 3593-3604.
55. Vereecken, L., Computational study of the stability of α-nitroxy-substituted alkyl radicals. *Chemical Physics Letters* **2008,** *466* (4–6), 127-130.
56. Bedjanian, Y.; Le Bras, G.; Poulet, G., Kinetic study of the reactions of Br_2 with OH and OD. *International Journal of Chemical Kinetics* **1999,** *31* (10), 698-704.
57. Gilles, M. K.; Burkholder, J. B.; Ravishankara, A. R., Rate coefficients for the reaction of OH with Cl_2, Br_2, and I_2 from 235 to 354 K. *International Journal of Chemical Kinetics* **1999,** *31* (6), 417-424.
58. Becker, K. H.; Wirtz, K., Gas phase reactions of alkyl nitrates with hydroxyl radicals under tropospheric conditions in comparison with photolysis. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1989,** *9* (4), 419-433.
59. Atkinson, R.; Aschmann, S. M., Rate constants for the reactions of the OH radical with the propyl and butyl nitrates and 1-nitrobutane at 298 ± 2 k. *International Journal of Chemical Kinetics* **1989,** *21* (12), 1123-1129.

60. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J.; Subcommittee, I., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II- gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* **2006,** *6* (11), 3625-4055.

61. Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Burkholder, J.B.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Huie, R. E.; Kolb, C.E.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Orkin, V. L.; Wine, P. H, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 17. *JPL Publication 10-6; Jet Propulsion Laboratory* **2011**.

62. Aschmann, S. M.; Tuazon, E. C.; Arey, J.; Atkinson, R., Products of the OH radical-initiated reactions of 2-propyl nitrate, 3-methyl-2-butyl nitrate and 3-methyl-2-pentyl nitrate. *Atmospheric Environment* **2011,** *45* (9), 1695-1701.

63. Chuck, A. L.; Turner, S. M.; Liss, P. S., Direct Evidence for a Marine Source of C1 and C2 Alkyl Nitrates. *Science* **2002,** *297* (5584), 1151-1154.

64. Kerr, J. A.; Stocker, D. W., Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals with alkyl nitrates and with some oxygen-containing organic compounds studied under simulated atmospheric conditions. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1986,** *4* (2), 253-262.

65. Nielsen, O. J.; Sidebottom, H. W.; Donlon, M.; Treacy, J., An absolute- and relative-rate study of the gas-phase reaction of OH radicals and Cl atoms with n-alkyl nitrates. *Chemical Physics Letters* **1991,** *178* (2), 163-170.

66. Kakesu, M.; Bandow, H.; Takenaka, N.; Maeda, Y.; Washida, N., Kinetic measurements of methyl and ethyl nitrate reactions with OH radicals. *International Journal of Chemical Kinetics* **1997,** *29* (12), 933-941.

67. Shallcross, D. E.; Biggs, P.; Canosa-Mas, C. E.; Clemitshaw, K. C.; Harrison, M. G.; Reyes Lopez Alanon, M.; Pyle, J. A.; Vipond, A.; Wayne, R. P., Rate constants for the reaction between OH and CH_3ONO_2 and $C_2H_5ONO_2$ over a range of pressure and temperature. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997,** *93* (16), 2807-2811.

68. Talukdar, R.K.; Burkholder, J.B.; Hunter, M.; Gilles, M. K.; Roberts, J.M.; Ravishankara, A.R., Atmospheric fate of several alkyl nitrates Part 2 UV absorption cross-sections and photodissociation quantum yields. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997,** *93* (16), 2797-2805.

69. Burkholder,J. B.; Sander.,S. P.; Abbatt, J.;Barker, J. R.; Huie, R. E.; Kolb,C. E.; Kurylo, M. J.; Orkin, V. L.; Wilmouth, D. M.; Wine P. H. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18. *JPL Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory: Pasadena* **2015**.

70. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M.; Pitts, J. N., Formation of alkyl nitrates from the reaction of branched and cyclic alkyl peroxy radicals with NO. *International Journal of Chemical Kinetics* **1984,** *16* (9), 1085-1101.

71. Treves, K.; Rudich, Y., The Atmospheric Fate of C3−C6 Hydroxyalkyl Nitrates. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003,** *107* (39), 7809-7817.

72. Calvert, J., Mellouki A., Orlando J., Pilling M., Wallingon T., *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*. **2011**, Oxford University Press.

73. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M., Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkyl nitrates at 299 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics* **1982,** *14* (8), 919-926.

74. Casavecchia, P.; Leonori, F.; Balucani, N.; Petrucci, R.; Capozza, G.; Segoloni, E., Probing the dynamics of polyatomic multichannel elementary reactions by crossed molecular beam experiments with soft electron-ionization mass spectrometric detection. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009,** *11* (1), 46-65.

75. Cvetanović, R. J., Reaction of Oxygen Atoms with Ethylene. *The Journal of Chemical Physics* **1955,** *23* (8), 1375-1380.

76. Kanofsky, J. R.; Gutman, D., Direct observation of the products produced by the O-atom reactions with ethylene and propylene studied in high-intensity molecular beams. *Chemical Physics Letters* **1972,** *15* (2), 236-239.
77. Blumenberg, B.; Hoyermann, K.; Sievert, R., Primary products in the reactions of oxygen atoms with simple and substituted hydrocarbons. *Symposium (International) on Combustion* **1977,** *16* (1), 841-852.
78. Hunziker, H. E.; Kneppe, H.; Wendt, H. R., Photochemical modulation spectroscopy of oxygen atom reactions with olefins. *Journal of Photochemistry* **1981,** *17* (2), 377-387.
79. Sridharan, U. C.; Kaufman, F., Primary products of the O+C_2H_4 reaction. *Chemical Physics Letters* **1983,** *102* (1), 45-49.
80. Smalley, J. F.; Nesbitt, F. L.; Klemm, R. B., Branching ratio for the hydrogen atom product channel in the reaction of ground-state atomic oxygen with ethylene. *The Journal of Physical Chemistry* **1986,** *90* (3), 491-497.
81. Endo, Y.; Tsuchiya, S.; Yamada, C.; Hirota, E.; Koda, S., Microwave kinetic spectroscopy of reaction intermediates: O+ethylene reaction at low pressure. *The Journal of Chemical Physics* **1986,** *85* (8), 4446-4452.
82. Peeters, J.; Maes., D., Product Distribution of the Elementary C_2H_4 + O Reaction in the P = 0.7-5 Torr Range at T=300 and 600K. *Tenth International Symposium on Gas Kinetics* **1988**.
83. Bley, U.; Dransfeld, P.; Himme, B.; Koch, M.; Temps, F.; Wagner, H. G., Primary products of the reaction between O(^{3}P)-atoms and C_2H_4 studied with ESR- and LMR-detection. *Symposium (International) on Combustion* **1989,** *22* (1), 997-1006.
84. Koda, S.; Endo, Y.; Tsuchiya, S.; Hirota, E., Branching ratios in atomic oxygen (^{3}P) reactions of terminal olefins studied by kinetic microwave absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1991,** *95* (3), 1241-1244.
85. Knyazev, V. D.; Arutyunov, V. S.; Vedeneev, V. I., The mechanism of O(^{3}P) atom reaction with ethylene and other simple olefins. *International Journal of Chemical Kinetics* **1992,** *24* (6), 545-561.
86. Anastasi, C.; Sanderson, M. G.; Pagsberg, P.; Sillesen, A., Reaction of atomic oxygen with some simple alkenes. Part 2.-Reaction pathways involving ethene, propene and (E)-but-2-ene at atmospheric pressure. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1994,** *90* (24), 3625-3631.
87. Miyoshi, A.; Yoshida, J.-i.; Shiki, N.; Koshi, M.; Matsui, H., Product branching fractions for the reaction of O(^{3}P) with ethene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009,** *11* (33), 7318-7323.
88. Nguyen, T. L.; Vereecken, L.; Hou, X. J.; Nguyen, M. T.; Peeters, J., Potential Energy Surfaces, Product Distributions and Thermal Rate Coefficients of the Reaction of O(^{3}P) with C_2H_4(X^1Ag): A Comprehensive Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005,** *109* (33), 7489-7499.
89. Li, X.; Jasper, A. W.; Zádor, J.; Miller, J. A.; Klippenstein, S. J., Theoretical kinetics of O + C_2H_4. *Proceedings of the Combustion Institute* **2016**.
90. Schmoltner, A. M.; Chu, P. M.; Brudzynski, R. J.; Lee, Y. T., Crossed molecular beam study of the reaction O(^{3}P)+C_2H_4. *The Journal of Chemical Physics* **1989,** *91* (11), 6926-6936.
91. Morton, M. L.; Szpunar, D. E.; Butler, L. J., Photodissociating methyl vinyl ether to calibrate O+ethylene product branching and to test propensity rules for product channel electronic accessibility. *The Journal of Chemical Physics* **2001,** *115* (1), 204-216.
92. Fu, B.; Han, Y.-C.; Bowman, J. M.; Leonori, F.; Balucani, N.; Angelucci, L.; Occhiogrosso, A.; Petrucci, R.; Casavecchia, P., Experimental and theoretical studies of the O(^{3}P) + C_2H_4 reaction dynamics: Collision energy dependence of branching ratios and extent of intersystem crossing. *The Journal of Chemical Physics* **2012,** *137* (22), -.
93. Fu, B.; Han, Y.-C.; Bowman, J. M.; Angelucci, L.; Balucani, N.; Leonori, F.; Casavecchia, P., Intersystem crossing and dynamics in O(^{3}P) + C_2H_4 multichannel reaction: Experiment validates theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012,** *109* (25), 9733-9738.
94. Casavecchia, P.; Capozza, G.; Segoloni, E.; Leonori, F.; Balucani, N.; Volpi, G. G., Dynamics of the O(^{3}P) + C_2H_4 Reaction: Identification of Five Primary Product Channels (Vinoxy, Acetyl, Methyl,

Methylene, and Ketene) and Branching Ratios by the Crossed Molecular Beam Technique with Soft Electron Ionization. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005,** *109* (16), 3527-3530.

95. Hu, W.; Lendvay, G.; Maiti, B.; Schatz, G. C., Trajectory Surface Hopping Study of the O(^{3}P) + Ethylene Reaction Dynamics†. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007,** *112* (10), 2093-2103.

96. Balucani, N.; Leonori, F.; Casavecchia, P.; Fu, B.; Bowman, J. M., Crossed Molecular Beams and Quasiclassical Trajectory Surface Hopping Studies of the Multichannel Nonadiabatic O(^{3}P) + Ethylene Reaction at High Collision Energy. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015,** *119* (50), 12498-12511.

97. Fenimore, C. P.; Jones, G. W., The decomposition of ethylene and ethane in premixed hydrocarbon-oxygen-hydrogen flames. *Symposium (International) on Combustion* **1963,** *9* (1), 597-606.

98. Elias, L., Reinvestigation of Some Absolute Rate Measurements of O-Atom Reactions with Olefins. *The Journal of Chemical Physics* **1963,** *38* (4), 989-995.

99. Westenberg, A. A.; deHaas, N., Absolute measurements of the O+C_2H_4 rate coefficient. *Symposium (International) on Combustion* **1969,** *12* (1), 289-299.

100. Atkinson, R.; Cvetanović, R. J., Activation Energies of the Addition of O(^{3}P) Atoms to Olefins. *The Journal of Chemical Physics* **1972,** *56* (1), 432-437.

101. Davis, D. D.; Huie, R. E.; Herron, J. T.; Kurylo, M. J.; Braun, W., Absolute Rate Constants for the Reaction of Atomic Oxygen with Ethylene over the Temperature Range 232–500 K. *The Journal of Chemical Physics* **1972,** *56* (10), 4868-4876.

102. Singleton, D. L.; Cvetanovic, R. J., Temperature dependence of the reaction of oxygen atoms with olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1976,** *98* (22), 6812-6819.

103. Nicovich, J. M.; Ravishankara, A. R., A study of the reaction of O(^{3}P) with ethylene. *Symposium (International) on Combustion* **1982,** *19* (1), 23-30.

104. Perry, R. A., Absolute rate constants for the reaction of O(^{3}P) atoms with ethylene, propylene, and propylene-d6 over the temperature range 258–861 K. *The Journal of Chemical Physics* **1984,** *80* (1), 153-158.

105. Browarzik, R.; Stuhl, F., Temperature dependence of the rate constants for the reactions of oxygen atoms with ethene, propene, and 1-butene. *The Journal of Physical Chemistry* **1984,** *88* (24), 6004-6009.

106. Umemoto, H.; Sugiyama, K.; Tsunashima, S.; Sato, S., The Arrhenius Parameters for the Reactions of O Atoms with Ethene and Five Fluoroethenes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1985,** *58* (4), 1228-1233.

107. Mahmud, K.; Marshall, P.; Fontijn, A., A high-temperature photochemistry kinetics study of the reaction of oxygen(^{3}P) atoms with ethylene from 290 to 1510 K. *The Journal of Physical Chemistry* **1987,** *91* (6), 1568-1573.

108. Klemm, R. B.; Nesbitt, F. L.; Skolnik, E. G.; Lee, J. H.; Smalley, J. F., Direct rate constant measurements for the reaction of ground-state atomic oxygen with ethylene, 244-1052K. *The Journal of Physical Chemistry* **1987,** *91* (6), 1574-1580.

109. Klemm, R. B.; Sutherland, J. W.; Wickramaaratchi, M. A.; Yarwood, G., Flash photolysis-shock tube kinetic study of the reaction of atomic oxygen(^{3}P) with ethylene: 1052K≤.T.≤2284K. *The Journal of Physical Chemistry* **1990,** *94* (8), 3354-3357.

110. Kajimoto, O.; Fueno, T., Relative rate constants of O(^{1}D)—olefin reactions. *Chemical Physics Letters* **1979,** *64* (3), 445-447.

111. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmos. Chem. Phys.* **2004,** *4* (6), 1461-1738.

112. Bedjanian, Y.; Poulet, G.; Bras, G. L., Low-Pressure Study of the Reactions of Br Atoms with Alkenes. 2. Reactions with Ethene and trans-2-Butene. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999,** *103* (20), 4026-4033.

113. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* **2006,** *6* (11), 3625-4055.
114. Timonen, R. S.; Ratajczak, E.; Gutman, D., Kinetics of the reactions of the formyl radical with oxygen, nitrogen dioxide, chlorine, and bromine. *The Journal of Physical Chemistry* **1988,** *92* (3), 651-655.
115. Cvetanović, R. J., Evaluated Chemical Kinetic Data for the Reactions of Atomic Oxygen $O(^3P)$ with Unsaturated Hydrocarbons. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1987,** *16* (2), 261-326.
116. Min, Z.; Wong, T.-H.; Quandt, R.; Bersohn, R., The Reactions of $O(^3P)$ with Alkenes: The Formyl Radical Channel. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999,** *103* (49), 10451-10453.
117. Savee, J. D.; Welz, O.; Taatjes, C. A.; Osborn, D. L., New mechanistic insights to the $O(^3P)$ + propene reaction from multiplexed photoionization mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012,** *14* (30), 10410-10423.
118. Leonori, F.; Balucani, N.; Nevrly, V.; Bergeat, A.; Falcinelli, S.; Vanuzzo, G.; Casavecchia, P.; Cavallotti, C., Experimental and Theoretical Studies on the Dynamics of the $O(^3P)$ + Propene Reaction: Primary Products, Branching Ratios, and Role of Intersystem Crossing. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015,** *119* (26), 14632-14652.
119. Cavallotti, C.; Leonori, F.; Balucani, N.; Nevrly, V.; Bergeat, A.; Falcinelli, S.; Vanuzzo, G.; Casavecchia, P., Relevance of the Channel Leading to Formaldehyde + Triplet Ethylidene in the $O(^3P)$ + Propene Reaction under Combustion Conditions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014,** *5* (23), 4213-4218.
120. DeBoer, G. D.; Dodd, J. A., Ab Initio Energies and Product Branching Ratios for the O + C_3H_6 Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007,** *111* (50), 12977-12984.
121. Kurylo, M. J., Absolute rate constants for the addition of O(3P) atoms to propylene. *Chemical Physics Letters* **1972,** *14* (1), 117-120.
122. Atkinson, R.; Pitts, J. N., Absolute rate constants for the reaction of $O(^3P)$ atoms with a series of olefins over the temperature range 298–439 K. *The Journal of Chemical Physics* **1977,** *67* (1), 38-43.
123. Mahmud, K.; Fontijn, A., An HTP kinetics study of the reaction of $O(^3P)$ atoms with propylene over the 300 to 1215 K temperature range. *Symposium (International) on Combustion* **1989,** *22* (1), 991-996.
124. Timonen, R. S.; Seetula, J. A.; Gutman, D., Kinetics of the reactions of unsaturated hydrocarbon free radicals (vinyl, propargyl, and allyl) with molecular bromine. *The Journal of Physical Chemistry* **1993,** *97* (31), 8217-8221.
125. Curran, H. J., Rate constant estimation for C1 to C4 alkyl and alkoxyl radical decomposition. *International Journal of Chemical Kinetics* **2006,** *38* (4), 250-275.
126. Quandt, R.; Min, Z.; Wang, X.; Bersohn, R., Reactions of $O(^3P)$ with Alkenes: H, CH_2CHO, CO, and OH Channels. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998,** *102* (1), 60-64.

Liste des publications

[1] Morin, J., Bedjanian, Y., Romanias, M.N., Rate Constants of the Reactions of $O(^3P)$ Atoms with Ethene and Propene over the Temperature Range 230–900 K. *International Journal of Chemical Kinetics* **2017**, *49*(1), 50-63.

[2] Morin, J., Bedjanian, Y., Reaction of $O(^3P)$ with C_2H_4: Yield of the Reaction Products as a Function of Temperature. The Journal of Physical Chemistry A **2016**, 120 (45), 9063-9070.

[3] Morin, J., Bedjanian, Y., Thermal Decomposition of Isopropyl Nitrate: Kinetics and Products. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120* (41), 8037-8043.

[4] Morin, J., Bedjanian, Y., Romanias, M.N., Kinetics and Products of the Reactions of Ethyl and n-Propyl Nitrates with OH Radicals. *International Journal of Chemical Kinetics* **2016**, *48*(12), 822-829.

[5] Bedjanian, Y.; Morin, J.; Romanias, M. N., Gas-Phase Reaction of Hydroxyl Radical with p-Cymene over an Extended Temperature Range. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015,** *119* (45), 11076-11083.

[6] Morin, J.; Romanias, M. N.; Bedjanian, Y., Experimental Study of the Reactions of OH Radicals with Propane, n-Pentane, and n-Heptane over a Wide Temperature Range. *International Journal of Chemical Kinetics* **2015,** *47* (10), 629-637.

[7] Romanias, M. N.; Morin, J.; Bedjanian, Y., Experimental Study of the Reaction of Isopropyl Nitrate with OH Radicals: Kinetics and Products. *International Journal of Chemical Kinetics* **2015,** *47* (1), 42-49.

[8] Bedjanian, Y.; Romanias, M. N.; Morin, J., Reaction of Limonene with F_2: Rate Coefficient and Products. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014,** *118* (44), 10233-10239.

[9] Braure, T.; Bedjanian, Y.; Romanias, M. N.; Morin, J.; Riffault, V.; Tomas, A.; Coddeville, P., Experimental Study of the Reactions of Limonene with OH and OD Radicals: Kinetics and Products. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014,** *118* (40), 9482-9490.

Julien Morin

Etudes expérimentales des réactions des radicaux OH et des atomes d'oxygène d'intérêt pour l'atmosphère et la combustion

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste à étudier, d'une part, les réactions des nitrates d'alkyles avec OH qui ont un intérêt atmosphérique, et d'autre part, les réactions des radicaux OH avec les alcanes et des atomes d'oxygène avec les oléfines qui ont un intérêt pour la combustion.

Toutes les réactions ont été étudiées dans des réacteurs à écoulement à basse pression, y compris le réacteur à écoulement à haute température mis en place dans le cadre de la thèse, couplés à un spectromètre de masse quadripolaire à ionisation par impact électronique.

Pour les réactions OH + nitrate d'alkyle, la dépendance en température de la constante de vitesse a été mesurée pour dix nitrates d'alkyles, dont pour huit nitrates pour la première fois, sur une large plage de température. Pour six nitrates, les produits de la voie réactionnelle menant au recyclage direct de NO_2, arrachement d'atome H de carbone α, ont été observés et leur rendements mesurés. La grande quantité de données obtenues dans ce travail a été utilisée pour une mise à jour de la relation structure-activité (SAR) pour les réactions d'alkyles nitrates avec OH et a permis d'améliorer les modèles atmosphériques actuels.

Les études de réactions de radicaux OH avec les trois alcanes et de l'atome O avec l'éthylène et le propène ont permis de déterminer les constantes de vitesse respectives sur une large gamme de température allant de 220 à 900 K. De plus, la distribution des produits de réactions multivoies O + oléfine en fonction de la température a été déterminée pour la première fois. Ces résultats permettront d'améliorer les modèles de combustion actuellement utilisés.

Mots clés : cinétique, chimie atmosphérique, combustion, réaction en phase gazeuse, constante de vitesse, rapport de branchement, alcane, nitrate, oléfine, radical OH, atome d'oxygène.

Experimental studies of the Reactions of OH radicals and Oxygen atoms of interest for the atmosphere and the combustion

Abstract:

The objective of this work was to study the reactions of alkyl nitrates with OH radicals relevant to atmosphere and reactions of OH radical with alkanes and oxygen atoms with olefins of interest for combustion chemistry.

All reactions were studied in low pressure flow reactors (including high temperature flow reactor developed during the thesis) coupled to a quadrupole mass spectrometer with electron impact ionization.

For OH reaction with nitrates, the temperature dependence of the rate constant was measured in an extended temperature range for ten alkyl nitrates, for eight of them for the first time. For six nitrates, the products of reaction pathway leading to direct recycling of NO_2 (H atom abstraction from α carbon) were observed and their yields were measured. The large amount of data obtained in this work has been used for an update of the structure-activity relation (SAR) for the reactions of alkyl nitrates with OH and will improve existing atmospheric models.

For the reactions of OH radicals with three alkanes and O atoms with ethene and propene the rate constants were measured over a wide temperature range, 220-900 K. Moreover, the distribution of the products of the multichannel reactions O + olefin was determined as a function of temperature for the first time. These results are expected to improve current combustion models.

Keywords: kinetics, atmospheric chemistry, combustion, gas phase reaction, rate constant, branching ratio, alkane, nitrate, olefin, hydroxyl radical, oxygen atoms.

Laboratoire ICARE-CNRS
1C Avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2