

ETUDE CINETIQUE DE SYSTEMES DE FAIBLE ENERGIE PAR UNE TECHNIQUE DE SAUT DE TEMPERATURE

THESE N° 1070 (1992)

PRESENTEE AU DEPARTEMENT DE CHIMIE

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

BENOIT MARKWALDER

Ingénieur chimiste diplômé EPFL
originaire de Fribourg (FR)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. E. Kováts, rapporteur
Dr Ph. Gozel, corapporteur
Prof. J. Troe, corapporteur
Prof. H. van den Bergh, corapporteur

Lausanne, EPFL
1992

A mon fils Guillaume.

TABLE DES MATIERES

RESUME

Abstract

§ 1.	INTRODUCTION.....	1
1.1	La relaxation chimique.....	2
1.2	Aperçu historique des méthodes de relaxation chimique.....	5
1.3	Objectifs.....	6
	Références.....	8
§ 2.	A LA DECOUVERTE DES BASES THEORIQUE DES REACTIONS UNIMOLECULAIRES.....	11
2.1	Introduction.....	11
2.2	Théorie de Lindemann.....	13
2.3	Théorie de Lindemann-Hinshelwood.....	16
2.4	Théorie de Rice-Ramsperger-Kassel (RRK).....	17
2.5	Théorie de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM).....	19
2.6	Théorie des réactions unimoléculaires à basse pression.....	24
2.7	Théorie des réactions unimoléculaires à haute pression.....	27
2.8	Réaction unimoléculaire dans la région fall-off.....	29
2.9	Conclusions.....	30
	Références.....	31
§ 3.	ETUDE CINETIQUE DU SYSTEME $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	33
3.1	Introduction.....	33
3.2	Relations cinétiques.....	34
3.3	Relations thermodynamiques.....	39
3.4	Principe expérimental.....	40
3.5	Choix des conditions expérimentales.....	46
3.6	Détermination du coefficient d'extinction molaire.....	48
3.7	Déroulement d'une expérience.....	50
3.8	Résultats.....	53
3.9	Calcul des constantes de vitesse.....	63
3.10	Conclusions.....	91

	Références.....	94
§ 4.	ETUDE CINETIQUE DU SYSTEME $N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO..$	99
4.1	Introduction.....	99
4.2	Relations cinétiques.....	100
4.3	Concentrations des différentes espèces à l'équilibre.....	103
4.4	Constantes d'équilibres.....	104
4.5	Choix des conditions expérimentales.....	105
4.6	Appareillage.....	107
4.7	Réactants.....	109
4.8	Détermination du coefficient d'extinction molaire.....	109
4.9	Déroulement d'une expérience.....	113
4.10	Effets de la pression sur la constante de vitesse.....	119
4.11	Courbes fall-off.....	121
4.12	Relation de type Arrhénius.....	124
4.13	Calcul des constantes de vitesse.....	125
4.14	Conclusions.....	138
	Références.....	140
§ 5.	ETUDES CINETIQUES DE L'ISOMERISATION DE L'ACROLEINE ET DU 1,3-BUTADIENE.....	143
5.1	Introduction.....	143
5.3	Détermination de la constante d'équilibre.....	147
5.4	Appareillage.....	156
5.5	Réactants.....	157
5.6	Détermination des coefficients d'extinction molaire.....	157
5.7	Choix des conditions expérimentales.....	161
5.8	Résultats.....	161
5.9	Discussion.....	181
5.10	Conclusions.....	185
	Références.....	187
§ 6.	CONCLUSIONS.....	189
	ANNEXES.....	191
	REMERCIEMENTS.....	193
	PUBLICATIONS.....	195
	CURRICULUM VITAE.....	197

RESUME

La théorie des réactions unimoléculaires décrit bien les systèmes possédant une enthalpie de réaction ou une énergie d'activation de quelques dizaines de kcalmol⁻¹. Afin de mieux cerner les limites de la théorie, ce travail présente l'étude cinétique en phase gazeuse de différentes réactions chimiques caractérisées par un $\Delta_r H$ et une E_a petites. Le modèle théorique servant à l'évaluation des expériences est le modèle développé par Troe, modèle référence pour la détermination des constantes limites et du domaine fall-off des réactions unimoléculaires.

Ayant opté pour une technique de mesure basée sur la relaxation, nous avons mis en oeuvre un appareillage de saut de température induit par un laser CO₂.

Afin de tester la validité de notre système expérimental, nous avons fait une première étude d'un système prototype bien décrit par la littérature: la dimérisation du tétroxyde d'azote en dioxyde d'azote. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par des techniques comme la photolyse éclair, la photolyse laser ou le tube à ondes de chocs. En effectuant des mesures dans un domaine de températures compris entre 255 et 273 K et de pressions d'hélium (gaz thermalisateur) compris entre 0,1 et 200 bars, nous avons obtenu les constantes limites basse et haute pression suivantes :

$$\frac{k_{\text{diss}}^{0,wc}}{[\text{He}]} = \left(0,21 \pm_{0,1}^{1,7} \right) 10^{15} \exp\left(-\frac{(4030 \pm 545)}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{diss}}^{\infty} = \left(1,3 \pm_{0,5}^{0,8} \right) 10^{17} \exp\left(-\frac{(7137 \pm 141)}{T} \right) \text{ s}^{-1}$$

Nous avons également mis en évidence un phénomène de non-thermalisation du milieu réactionnel par un transfert d'énergie vibration-vibration entre le sensibilisateur et le tétroxyde d'azote. Ce phénomène a été observé lorsque le rapport sensibilisateur / tétroxyde d'azote est petit.

Le second système étudié, la réaction de dissociation du trioxyde d'azote en dioxyde et monoxyde d'azote, nous a permis de faire des mesures sur un système plus faible en énergie d'une part et de mettre en jeu le dioxyde d'azote d'autre part. Ainsi nous avons confirmé que le phénomène de non-thermalisation, lors

de la réaction précédente, était dû au transfert d'énergie entre le sensibilisateur et le tetroxyde d'azote et non pas le dioxyde d'azote puisque cet effet n'est pas observé dans ce cas. Des mesures effectuées entre 225 et 260 K sous une pression d'argon de 0,5 à 200 bars, nous donnent les constantes limites basse et haute pression suivantes :

$$\frac{k_{\text{diss}}^{0,\text{wc}}}{[\text{Ar}]} = \left(1,2 \pm \frac{2,1}{0,8}\right) 10^{14} \exp\left(-\frac{2780 \pm \frac{220}{240}}{T}\right) \quad \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{diss}}^{\infty} = \left(6,8 \pm \frac{2,2}{1,6}\right) 10^{15} \exp\left(-\frac{4960 \pm \frac{110}{90}}{T}\right) \quad \text{s}^{-1}$$

Comme pour la réaction du tétroxyde d'azote, la théorie des réactions unimoléculaires décrit bien ce système. Les résultats expérimentaux, pour les deux systèmes initiaux, donnent des constantes de vitesse plus petites que le modèle théorique de Troe. Toutefois les différences ne dépassent pas 30 % ce qui correspond à un bon accord entre la théorie et les expériences.

Nous avons ensuite étudié les systèmes isomères acroléine et 1,3-butadiène. Les résultats obtenus pour les constantes de vitesse à basse pression sont en accord avec la théorie. Par contre, nous avons relevé des différences d'un facteur 100 pour les constantes limites haute pression. Nous avons également mis en évidence une dépendance de la constante de vitesse avec la concentration d'isomère dans le milieu réactionnel. Ce résultat surprenant est probablement dû à la formation de dimères voir de polymères qui ralentissent la vitesse de réaction lors de leurs formations, respectivement de leurs dissociations.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Bauer pour la réaction syn↔anti du nitrite de méthyle et de l'aziridine ainsi que ceux de Quack avec le dimère de HF. Ils ont également observé un désaccord entre la théorie des réactions unimoléculaires et l'expérience dans le domaine limite haute pression.

ABSTRACT

Chemical systems with standard reaction enthalpies (ΔH_r°) and an activation energies (E_a) of a few tens of kcal/mol are generally well described by the unimolecular reaction rate theory.

The goal of this work is to determine the limits of this model by studying the kinetics of various chemical reactions with a small ΔH_r° and E_a respectively. The theoretical model for the evaluation of the experimental data has been developed by Troe to determine reaction rate constants in the different pressure regimes.

Based on a relaxation method an experimental technique has been specially developed to investigate chemical reactions with small ΔH_r° and for E_a . A fast temperature jump, induced by a pulsed CO_2 laser, disturbs instantaneously the chemical system, and the subsequent relaxation of the system is observed spectroscopically. First, this experimental technique has been proved with a chemical system of known chemical kinetics, i.e. the gaz phase dimerization of nitrogen dioxide to dinitrogen tetroxid. The rate constants of this system have been determined by other methods, such as flash photolysis, laser photolysis or in shock wave tubes. T-jump experiments have been carried out in the presence of helium, from 0.3 to 200 bar total pressure, corresponding to the so called reaction fall-off. This wide range of pressures, extending over 4 decades, allows the extrapolation of the reaction rate constant in the low and high pressure limits with good confidence. Additionally, measurements in the temperature range from 255 to 273 K lead to the following reaction rate constant :

$$\frac{k_{\text{diss}}^{\text{o,wc}}}{[\text{He}]} = \left(0,21 \pm \begin{matrix} 1,7 \\ 0,1 \end{matrix} \right) 10^{15} \exp\left(-\frac{(4030 \pm \begin{matrix} 545 \\ 544 \end{matrix})}{T}\right) \quad \text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{diss}}^\infty = \left(1,3 \pm \begin{matrix} 0,8 \\ 0,5 \end{matrix} \right) 10^{17} \exp\left(-\frac{(7137 \pm \begin{matrix} 141 \\ 151 \end{matrix})}{T}\right) \quad \text{s}^{-1}$$

Experimental limits of the technique rise from non-thermalisation effects prior to the reaction, when direct V-V energy transfer occurs between the IR-sensitizer and dinitrogen tetroxid. This transfer is particularly observed with a small sensitizer dinitrogen tetroxid ratio.

The next system studied is the $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$ reaction, which has a never smaller ΔH_f° . In this case, non-thermalisation effects are not observed, leading to the conclusion of direct V-V energy transfer between the sensitizer and N_2O_4 , and not NO_2 . Experiments between 225 and 260 K, and 0.5 to 200 bar of total argon pressure, allow the rate constant to be determined as:

$$\frac{k_{\text{diss}}^{0,\text{wc}}}{[\text{Ar}]} = \left(1,2 \pm \begin{matrix} 2,1 \\ 0,8 \end{matrix}\right) 10^{14} \exp\left(-\frac{2780 \pm \begin{matrix} 220 \\ 240 \end{matrix}}{T}\right) \quad \text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{diss}}^\infty = \left(6,8 \pm \begin{matrix} 2,2 \\ 1,6 \end{matrix}\right) 10^{15} \exp\left(-\frac{4960 \pm \begin{matrix} 110 \\ 90 \end{matrix}}{T}\right) \quad \text{s}^{-1}$$

Like the $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ system, the $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$ reaction is also fairly well described by the kinetic theory of unimolecular reactions. Differences between the calculation according to Troe's model and experimental values are indeed below 30 %.

Finally, reactions with much smaller ΔH_f° and E_a , like the cis/trans isomerisation of acrolein and 1,3-butadiene, have been studied. Experimental results are in good accordance with the theory for the low pressure limit reaction rate constant. However, there is a large discrepancy for the high pressure limit reaction rate constant, where the theory predicts rate constant about 100 times higher than the experimental results. Further more, the reaction rate constant also depends on the concentration of the isomer present in the mixture. This surprising result can be explained by the formation of dimers or even polymers which decrease the reaction rates.

These results are however in accordance with those obtained by Bauer and al. for the syn \leftrightarrow anti isomerisation of methylnitrite and aziridine, as well as those obtained by Quack in the HF dimer. These authors have also observed discrepancies between the theoretical prediction and experimental results in the high pressure regime.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Publiées voici un peu plus d'un siècle, les *Etudes de dynamique chimique* du Hollandais Jacobus Van't Hoff^{1,2} font figure d'acte de naissance de ce qui est couramment appelé de nos jours la cinétique chimique. Son objectif est clair : décrire, analyser et, si possible, expliquer le comportement temporel d'un système siège d'une réaction chimique. Il s'agit donc d'aborder un aspect d'importance cruciale; celui du rôle joué par la variable temps dans tous les phénomènes impliquant une transformation chimique. De cette manière, la cinétique chimique peut prévoir, dans une certaine mesure, les vitesses réactionnelles d'un système donné. La position d'équilibre et le déplacement de ce dernier en fonction des variables température, pression et concentration sont quant à eux donnés par la thermodynamique.

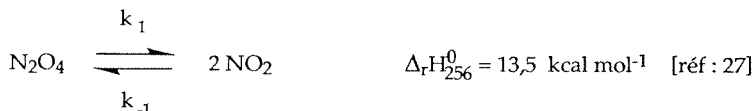
Il existe un grand nombre de réactions de types différents et parmi elles, les réactions unimoléculaires. Ces réactions ont été largement étudiées³⁻⁵ et modélisées⁶⁻⁸. D'une manière générale, elles sont caractérisées par une énergie élevée, soit sous forme d'énergie d'activation comme l'isomérisation cis-trans du 1,3-pentadiène⁹, soit sous forme d'enthalpie de réaction comme la recombinaison de deux radicaux méthyle⁹.

A l'opposé de ces processus très énergétiques, on trouve des réactions unimoléculaires possédant une énergie d'activation et une enthalpie de réaction de l'ordre de la kilocalorie par mole.

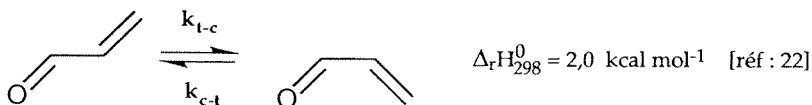
Récemment, Bauer¹⁰ a montré que la théorie des réactions unimoléculaires ne s'appliquait plus à des systèmes de faible énergie. Il a obtenu des résultats en désaccord avec la théorie pour les réactions d'isomérisation syn \rightleftharpoons anti du nitrite de méthyle (CH_3ONO) et de l'aziridine ($(\text{CH}_2)_2\text{NH}$), réactions possédant une enthalpie de réaction de 1 kcal/mol et une énergie d'activation de 10, respectivement 17 kcal/mol.

Il est intéressant de mieux cerner les limites du modèle théorique des réactions unimoléculaires et de comprendre les raisons pour lesquelles celui-ci ne s'appliquerait plus à certains systèmes. Dans ce sens, l'investigation de réactions comme :

- la dissociation du tétraoxyde d'azote en dioxyde d'azote



- ou l'isomérisation cis \rightarrow trans de l'acroléine



devrait être la source d'informations intéressantes.

1.1 LA RELAXATION CHIMIQUE

C'est à l'étude expérimentale des réactions les plus rapides que l'on doit la mise au point des techniques dites de *relaxation chimique*. L'objectif poursuivi est de parvenir à caractériser la vitesse avec laquelle se déroule une réaction à l'aide de constante(s) de temps(s) typique(s) qui, aujourd'hui, se situe(nt) dans une gamme allant de la seconde à la nanoseconde.

Les techniques de relaxation chimique proprement dites n'ont véritablement pris leur essor qu'à partir des années 50. Elles reposent sur l'idée de base suivante : à l'équilibre, les concentrations des espèces chimiques dans un système siège d'une réaction dépendent de la valeur de certains paramètres : la température, la pression, le champ électrique. En modifiant de façon quasi instantanée, c'est-à-dire en un laps de temps beaucoup plus court qu'un temps caractéristique de la

réaction, l'un ou l'autre des paramètres, on peut ensuite observer comment s'effectue le retour à l'équilibre après une telle perturbation. De façon plus précise, on mesure en fonction du temps l'écart entre les concentrations instantanées C et les concentrations à l'équilibre \bar{C} . Cependant, et c'est en cela que réside précisément l'intérêt et l'originalité de la méthode, l'amplitude de la perturbation appliquée est volontairement limitée de sorte que la vitesse de relaxation soit directement proportionnelle à cet écart. Autrement dit, l'expérience est conduite dans des conditions telles que seuls interviennent les termes linéaires des équations cinétiques. La figure (1.1) nous donne le déroulement expérimental d'une réaction traitée par la technique de la relaxation.

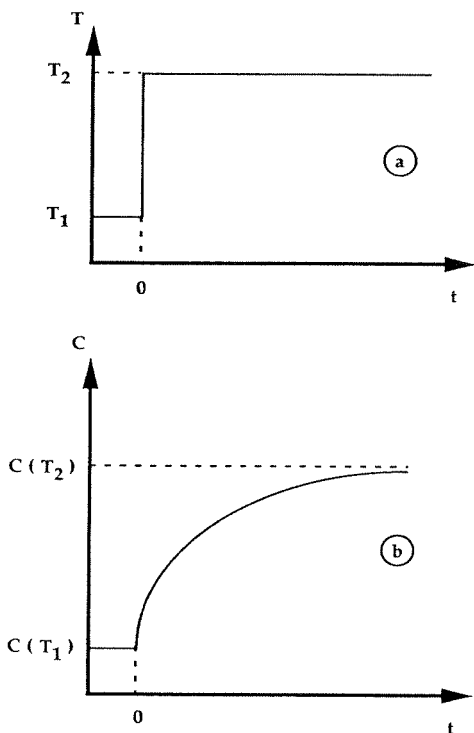
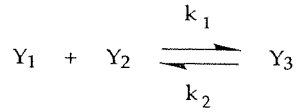


Figure 1.1 : Principe d'une expérience de relaxation chimique.

(a) A l'instant $t = 0$, on change instantanément (à l'échelle de temps de la mesure) la valeur d'un paramètre physique de l'expérience, ici la température du milieu réactionnel passe de T_1 à T_2 .

(b) Sous l'effet de cette variation, la concentration des espèces se modifie pour atteindre le nouvel équilibre. La différence $T_2 - T_1$ est ajustée de telle manière que cette évolution soit de type exponentiel. La (ou les) constante(s) de temps caractéristique(s) constitue(nt) le(s) temps de relaxation.

Afin de bien comprendre le principe de cette approche, examinons en détail le cas simple de la réaction élémentaire ci-après:



L'équation différentielle pour la description de la cinétique du système ci-dessus est donnée par :

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 C_2 + k_2 C_3 \quad (1.1)$$

Pendant la perturbation, la concentration instantanée de chaque espèce s'écrit :

$$C_i = \bar{C}_i + \Delta C_i \quad (1.2)$$

C_i correspond à la concentration instantanée de l'espèce i pendant la réaction; \bar{C}_i est la concentration de l'espèce i à l'équilibre après la perturbation et ΔC_i la variation de concentration instantanée de l'espèce i pendant la perturbation.

La technique de la relaxation impose une petite perturbation afin de linéariser les équations cinétiques. On peut écrire :

$$\bar{C}_i \gg \Delta C_i \quad (1.3)$$

ce qui nous permettra de négliger les termes au carré de ΔC_i .

D'après la stoechiométrie de la réaction, on peut poser :

$$\Delta C_1 = \Delta C_2 \quad (1.4)$$

$$\Delta C_1 = -\Delta C_3 \quad (1.5)$$

Finalement, si l'on introduit les relations (1.2) à (1.5) dans (1.1), on obtient :

$$\frac{d\bar{C}_1}{dt} + \frac{d\Delta C_1}{dt} = -k_1\bar{C}_1\bar{C}_2 + k_2\bar{C}_3 - \{k_1(\bar{C}_1 + \bar{C}_2) + k_2\} \Delta C_1 \quad (1.6)$$

Comme \bar{C}_1 , \bar{C}_2 et \bar{C}_3 sont des concentrations à l'équilibre, on a $\frac{d\bar{C}_1}{dt} = 0$ et $-k_1\bar{C}_1\bar{C}_2 + k_2\bar{C}_3 = 0$, on peut ainsi réécrire (1.6) selon :

$$\frac{d\Delta C_1}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau}\right) \Delta C_1 \quad (1.7)$$

En intégrant (1.7), on obtient une relation exponentielle du type :

$$\Delta C_{1,t} = \Delta C_{1,t=0} \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau}\right)t\right]$$

$$\text{avec } \frac{1}{\tau} = k_1(\bar{C}_1 + \bar{C}_2) + k_2$$

On obtient ainsi une évolution exponentielle de la concentration en fonction du temps. La constante de temps caractéristique constitue le temps de relaxation de la réaction. Cette constante est dépendante des différentes constantes de vitesse et espèces chimiques du système étudié.

1.2 APERCU HISTORIQUE DES METHODES DE RELAXATION CHIMIQUE

La première mention d'une technique de relaxation est attribuée à Nernst¹¹ et ses collaborateurs qui ont suggéré d'étudier ainsi la réaction de dimérisation du dioxyde d'azote en tétraoxyde d'azote en phase gazeuse. Les expériences n'ont jamais été réalisées par manque de matériel expérimental suffisamment rapide et sensible. En 1920, Einstein¹² admet qu'il est en principe possible d'étudier une réaction par la méthode de la relaxation. Il faudra attendre 1936 pour obtenir les premiers résultats expérimentaux de Bazulin¹³, résultats obtenus par une technique de propagation ultrasonique.

C'est ensuite dans les années 50 que les méthodes de relaxation en phase liquide se développent à nouveau. Jusque-là, les réactions plus rapides que la milliseconde ne pouvaient être étudiées avec les techniques conventionnelles de

flux, limite déjà atteinte en 1923 par Hartridge et Roughton¹⁴ pour l'étude de la fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine.

En 1954, Eigen propose la perturbation d'un système en équilibre par la variation rapide d'un paramètre auquel la constante d'équilibre est sensible. Le saut de température est le plus courant à cause, d'une part de la forte dépendance de la constante d'équilibre envers ce paramètre¹⁵, et d'autre part de la plus grande facilité de chauffer rapidement plutôt que d'imposer une variation de pression. Le moyen de chauffage habituellement utilisé consiste à charger un condensateur à quelques dizaines de kilovolts puis de le décharger rapidement dans une solution conductrice de courant. Cette technique permet de chauffer un volume réactionnel de 1 cm³ de 5 à 10 degrés en quelques μ s. Ce travail a valu à Eigen¹⁶, son principal investigateur, le prix Nobel en 1967. L'étude des réactions plus rapides en solution devint possible avec l'apparition du laser comme moyen de chauffage^{15,17}. L'excitation vibrationnelle du solvant par l'absorption de la radiation provoque le saut de température.

En phase gazeuse, le développement de méthodes expérimentales de relaxation a été plus lent. La difficulté de chauffer par effet Joule n'y est certainement pas étrangère. En 1953, Carrington et Davidson¹⁸ étudièrent la réaction $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ dans un tube à ondes de choc. Dès lors, différentes techniques comme le saut de température induit par un champ de radiofréquence^{19,20}, le saut de température induit par laser²¹ et la technique du jet moléculaire²² sont apparues.

1.3 OBJECTIFS

Le but de ce travail est l'étude de réactions unimoléculaires de basse énergie d'activation et d'enthalpie de réaction. Il existe un grand nombre de techniques expérimentales comme la photolyse éclair²³, l'absorption d'ultrasons²⁴ ou la résonance magnétique nucléaire²⁵ pour l'étude cinétique de telles réactions. Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur une technique de relaxation, laquelle est basée sur la perturbation d'un équilibre par la variation rapide d'un paramètre auquel la constante d'équilibre est sensible. Nous avons retenu la technique du saut de température en phase gazeuse induit par une impulsion laser. Les raisons de ce choix sont multiples :

- l'étude est en phase gazeuse, ce qui permet de simplifier le mécanisme réactionnel en supprimant les interactions avec un solvant.

- la rapidité de chauffage du mélange réactionnel par l'emploi d'une impulsion laser de courte durée.
- l'applicabilité de la technique pour de vastes domaines de temps de relaxation et de concentration des systèmes étudiés.
- la détection aisée des réactants et/ou des produits par spectroscopie UV-visible.
- des études préalables ont donné des résultats encourageants²⁶.

Pour nos études, cette technique est appliquée de la manière suivante: dans une cellule thermostatisée contenant le système à étudier en équilibre, un excès de gaz inerte et une faible quantité de gaz absorbant dans l'infrarouge, on induit un saut de température par l'absorption de l'énergie émise par un laser à CO₂. La molécule qui absorbe, par exemple le tétrafluorure de silicium, est vibrationnellement excitée par l'absorption du rayonnement infrarouge. Cette molécule excitée se relaxe par transfert d'énergie lors de collisions avec le gaz inerte en excès. On obtient ainsi un milieu réactionnel à plus haute température. Suite à ce chauffage, qui est rapide par rapport à la vitesse de réaction du système mesuré, les concentrations des différentes espèces du système se réajustent au nouvel équilibre. La variation d'un des constituants est suivie par spectroscopie UV-visible, ce qui permet d'obtenir un signal du type de la figure (1.1 b) et ainsi de déterminer la constante de relaxation du système étudié. Connaissant la constante d'équilibre du système et les concentrations à l'équilibre, on peut déterminer les constantes de vitesse du système.

L'étude de la dimérisation du dioxyde d'azote en tétraoxyde d'azote nous a permis de vérifier la validité de notre appareillage expérimental. Ce système est bien connu thermodynamiquement²⁷ et la cinétique a été étudiée par différents auteurs^{18,26,28}. Par la suite, des systèmes comme la dissociation du trioxyde d'azote en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote ainsi que l'isomérisation de l'acroléine et du 1,3-butadiène nous permettront de vérifier si la théorie des réactions unimoléculaires est toujours applicable.

REFERENCES

- [1] J. H. Van't Hoff, Berl.Ber. 669 (1877).
- [2] J. H. Van't Hoff, *Dynamique Chimique*, Libraire de S.M. Le Roi de Suède et de Norvège. Paris, (1898).
- [3] W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press. New-York and London, (1973).
- [4] P. J. Robinson and K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley Interscience. London-Sydney-New York-Toronto, (1972).
- [5] R. G. Gilbert and S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications. Oxford-London-Edinburgh-Boston-Melbourne, (1990).
- [6] J. Troe, J.Chem.Phys. 66, 4758 (1977).
- [7] J. Troe, J.Phys.Chem. 83, 114 (1979).
- [8] J. Troe, J.Chem.Phys. 75, 226 (1981).
- [9] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley Interscience. New York, (1976).
- [10] S. H. Bauer, Int.J.Chem.Kinetics. 17, 367 (1985).
- [11] Nernst: voir F. Keutel, Thesis, Berlin, 1910.
- [12] A. Einstein, Sitzber.Preuss.Akad.Wiss.Phys.Math.Kl. 380 (1920).
- [13] P. Bazulin, C.R.Acad.Sci.Ussr 3, 285 (1936).
- [14] H. Hartridge and F. J. W. Roughton, Proc.Roy.Soc. (London) A104, 376 (1923).

- [15] G. H. Czerlinski, *Chemical Relaxation*, Marcel Dekker. New-York, (1966).
- [16] M. Eigen, Nobel Symposium 5, 333 (1967).
- [17] E. Caldin, *Chemistry in Britain* (janvier 1975).
- [18] T. Carrington and N. Davidson, *J.Phys.Chem.* **57**, 418 (1953).
- [19] T. F. Magnera, J. Sunner, and P. Kebarle, *Int.J.Mass.Spectr.Ion.Phys.* **37**, 185 (1981).
- [20] J. Sunner, T. F. Magnera, and P. Kebarle, *Can.J.Chem.* **59**, 1782 (1981).
- [21] M. Quack, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **88**, 94 (1984).
- [22] R. S. Ruoff, T. D. Klots, T. Emilsson, and H. S. Gutowsky, *J.Chem.Phys.* **93**, 3142 (1990).
- [23] G. Porter and M. A. West, *Technique of Chemistry*, G-G Hammes ed., Wiley Interscience, New-York, (1974).
- [24] J. Stuehr, *Technique of Chemistry*, G-G Hammes ed., Wiley Interscience, New-York, (1974).
- [25] T. J. Swift, *Technique of Chemistry*, G-G Hammes ed., Wiley Interscience, New-York, (1974).
- [26] P. Gozel, Thesis, EPFL, 1985.
- [27] A. J. Vosper, *J.Chem.Soc.A* 625 (1970).
- [28] J. Brunning, M. J. Frost, and I. W. M. Smith, *Int.J.Chem.Kin.* **20**, 957 (1988).

CHAPITRE 2

A LA DECOUVERTE DES BASES THEORIQUES DES REACTIONS UNIMOLECULAIRES

2.1 INTRODUCTION

Au début du 20^{ème} siècle, de nombreuses réactions en phase gazeuse étaient connues comme des réactions de 1^{er} ordre et ainsi considérées comme des réactions unimoléculaires. En fait, beaucoup de ces réactions, comme les pyrolyses de cétones, d'aldéhydes et d'éthers, ne suivent pas un processus unimoléculaire comme la théorie le définit, mais sont du type réaction en chaîne. Devant cette complexité, les études récentes de ces réactions sont devenues importantes pour le développement de la théorie des réactions unimoléculaires.

Le problème central se résume à la question :

*" Où la molécule réactante acquiert-elle l'énergie d'activation
nécessaire pour que la réaction se réalise ? "*

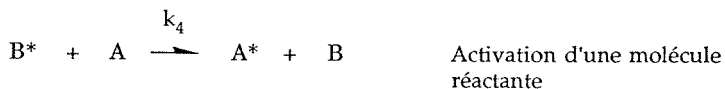
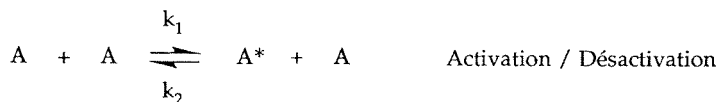
En 1919, Perrin¹ propose l'hypothèse d'une activation par radiation: les molécules acquièrent de l'énergie par l'absorption de radiations infrarouge émise par les parois de la cellule où a lieu la réaction. La constante de vitesse pour une réaction de premier ordre est ainsi donnée par :

$$k = \text{cst} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (2.1)$$

ν = fréquence de la radiation infrarouge
 k = constante de Boltzmann

D'une part, Langmuir² a rapidement montré que la densité de la radiation infrarouge émise par les parois de la cellule, à la température de l'expérience, n'était pas suffisante pour observer une réaction, d'autre part, des expériences ont mis en évidence que la radiation infrarouge est généralement ineffective dans les processus photochimiques. Ces découvertes ont condamné la théorie de la radiation au profit d'une théorie des collisions moléculaires.

En 1923, Christiansen et Kramers³ ont proposé le schéma réactionnel suivant :



Cette théorie suppose que le produit est riche en énergie et que, par collisions, le réactant est activé. En appliquant l'état quasi-stationnaire aux espèces A^* et B^* , il est facile d'obtenir une vitesse de réaction du type :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3 [A^*] = \left(\frac{k_3 k_1}{k_2} \right) [A] \quad (2.2)$$

La concentration de A^* à l'équilibre est proportionnelle à la concentration de A , et la vitesse globale de réaction est de premier ordre.

Cette théorie est insatisfaisante pour deux raisons: premièrement, la plupart des réactions unimoléculaires sont endothermiques et, de ce fait, ne donnent pas des produits ayant une énergie interne suffisante pour réexciter des molécules réactantes; deuxièmement, il est démontré que l'adjonction d'un gaz inerte augmente souvent la vitesse de réaction d'un processus unimoléculaire, or, dans le modèle, on s'attendait à une diminution de la vitesse globale de la réaction car l'excès d'énergie produit par la molécule B^* va être récupéré par la présence du gaz inerte.

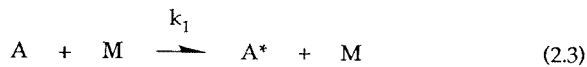
L'importance des collisions moléculaires dans un processus d'activation a été finalement établie lorsque l'on a démontré que la constante de premier ordre d'une réaction unimoléculaire n'était pas une vraie constante mais diminuait à basse pression.

2.2 THEORIE DE LINDEMANN

Lindemann⁴ et Christiansen⁵ ont publié simultanément des idées sur la théorie des réactions unimoléculaires, donnant naissance à la théorie de Lindemann.

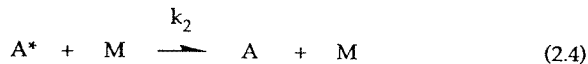
Le concept de cette théorie peut être décrit selon :

- 1^o Par collisions, une certaine fraction des molécules sont excitées et possèdent un excès d'énergie par rapport à l'énergie critique nécessaire pour que la réaction se fasse. La vitesse de ce processus d'excitation dépend de la vitesse de collision bimoléculaire. Dans le cas général, on peut écrire ce processus selon :



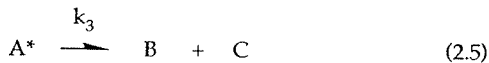
M peut représenter le produit, une molécule de gaz inerte, ou une seconde molécule réactante.

- 2^o Les molécules excitées sont désexcitées par collisions. Il s'agit du processus inverse de l'équation (2.3) et on l'écrit :



La constante de réaction k_2 est indépendante de l'énergie et est égale à la fréquence de collisions Z_2 entre A^* et M, en admettant que chaque collision provoque la désactivation.

- 3^o Le processus de dissociation unimoléculaire ou d'isomérisation se décrit comme :



La constante de vitesse est indépendante de l'énergie contenue dans A^* .

Quand Lindemann a proposé pour la première fois sa théorie, il croyait que l'énergie critique acquise par la molécule réactante était de l'énergie de rotation. Bien que la théorie RRKM, développée plus loin dans ce chapitre, considère que l'énergie rotationnelle est parfois importante, ce n'est sans doute pas la contribution majeure de l'énergie de la molécule, qui est usuellement de l'énergie de vibration. De plus, le processus d'activation est largement considéré comme un transfert d'énergie translation-vibration.

Le mécanisme décrit par les équations (2.3) à (2.5) et l'application de l'état quasi stationnaire à la molécule A^* nous permet d'écrire une vitesse globale de réaction du type :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [A][M]}{k_2 [M] + k_3} = \frac{\left(\frac{k_1 k_3}{k_2}\right) [A]}{1 + \frac{k_3}{k_2 [M]}} \quad (2.6)$$

On peut réécrire cette équation sous deux formes limites :

1° A haute pression ou à concentration élevée de M

$$k_2 [M] \gg k_3 \quad \Rightarrow \quad v_\infty = \left(\frac{k_1 k_3}{k_2}\right) [A] = k_\infty [A] \quad (2.7)$$

k_∞ correspond à la constante de vitesse de la réaction unimoléculaire dans le domaine limite haute pression.

2° A basse pression ou à faible concentration de M

$$k_2 [M] \ll k_3 \quad \Rightarrow \quad v_{\text{bim}} = k_1 [A][M] = k_{\text{bim}} [A][M] \quad (2.8)$$

On voit donc que la théorie de Lindemann prédit un changement de l'ordre de la réaction selon la pression totale du système. Ceci est mis en évidence dans la décroissance de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre, k_{uni} , avec la concentration, selon l'équation :

$$k_{\text{uni}} = -\frac{1}{[A]} \left(\frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{k_1 [M]}{1 + \left(\frac{k_2}{k_3}\right) [M]} = \frac{k_\infty}{1 + \frac{k_1 [M]}{k_\infty}} \quad (2.9)$$

En reportant le $\log_{10}(k_{\text{uni}}) = f(\log_{10}[M])$ on obtient la courbe fall-off qui relie les deux cas limites des équations (2.7) et (2.8).

Si l'on compare la théorie de Lindemann aux résultats expérimentaux de Rabinovitch et Michel⁶, basés sur l'isomérisation du cis-2-butène en trans-2-butène, on observe une grande différence entre la courbe fall-off calculée et la courbe fall-off mesurée. Cette observation est générale pour tous les calculs effectués avec le modèle de Lindemann⁷. L'erreur principale provient du calcul de k_1 par la théorie des collisions:

$$k_1 = Z_1 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (2.10)$$

Cette équation donne une constante de vitesse de réaction qui est fonction d'une fréquence de collision Z_1 et d'une énergie cinétique E_0 , sans tenir compte de l'énergie interne de la molécule. La conséquence de cette erreur se reporte sur la constante de vitesse de la réaction de dissociation k_3 que l'on écrit à partir de (2.7):

$$k_3 = \left(\frac{k_2 k_\infty}{k_1}\right) \quad (2.11)$$

En utilisant la relation (2.10), avec $k_2 = Z_2 \equiv Z_1$ et $E_\infty \equiv E_0$, E_∞ est l'énergie d'activation pour la condition limite haute pression, alors (2.11) devient :

$$(k_3)_{\text{Lindemann}} = \frac{A_\infty \exp\left(-\frac{E_\infty}{kT}\right) Z_2}{Z_1 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)} = A_\infty \quad (2.12)$$

Pour des réactions de dissociation, le facteur préexponentiel A_∞ , déterminé expérimentalement, vaut environ $10^{13.5} \text{ s}^{-1}$. Par conséquent, la théorie, sous cette forme, ne peut pas donner une valeur de k_3 différente de la fréquence de vibration, valeur qui n'est pas correcte dans tous les cas.

Les travaux de Rabinovitch ont montré que le modèle de Lindemann donne une valeur de k_3 trop grande par rapport à l'expérience et, inversement, que la valeur de k_1 doit être plus grande que celle calculée par (2.10). Une amélioration de cette théorie, pour le calcul de k_1 , a été faite en tenant compte de l'énergie dans les degrés de liberté de la molécule. Ce modèle est appelé "Théorie de Lindemann-Hinshelwood".

2.3 THEORIE DE LINDEMANN-HINSHELWOOD

En 1927, Hinshelwood⁸ a développé une alternative à la théorie de Lindemann, en suggérant qu'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction peut être tirée de l'énergie interne de la molécule réactante. Ainsi, la probabilité qu'une molécule possède une énergie plus élevée qu' E_0 augmente avec le nombre de degrés de liberté, ce qui contribue à augmenter également la vitesse d'excitation.

Hinshelwood a montré que la probabilité qu'une molécule possède une énergie totale plus grande qu' E_0 dans " $s = 3N - [6;5]$ " degrés de liberté ($[6;5]$ pour une molécule [non-linéaire;linéaire]) est plus élevée que le terme $\exp(-E_0/kT)$ et est approximativement égale à $(E_0/kT)^{s-1} [(s-1)!]^{-1} \exp(-E_0/kT)$. La constante de vitesse k_1 selon (2.10) devient :

$$k_1 = \frac{Z_1}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{kT} \right)^{s-1} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (2.13)$$

La constante de vitesse à haute pression, en accord avec la théorie de Lindemann-Hinshelwood, est donnée par :

$$k_\infty = \frac{k_1 k_3}{k_2} = \frac{k_3}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{kT} \right)^{s-1} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (2.14)$$

On peut donc voir que l'augmentation de la constante de vitesse k_1 , pour $k_\infty =$ constante, diminue la constante de vitesse k_3 . Dans la théorie de Lindemann-Hinshelwood, la constante k_3 est indépendante de l'énergie de la molécule excitée et n'est fonction que du nombre de modes de vibration " s ". D'autre part, le temps de vie $\tau = 1/k_3$ de la molécule excitée augmente lorsque la molécule peut stocker son énergie dans un grand nombre de degrés de liberté.

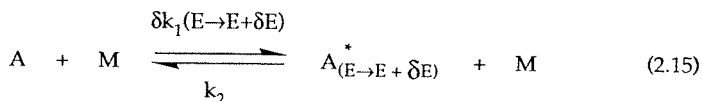
En comparant les résultats de Rabinovitch avec cette théorie, on observe un désaccord sur la pression de transition, correspondant à $k_{uni} = k_\infty/2$, entre la limite basse pression et la limite haute pression. Le résultat obtenu par le calcul est beaucoup plus grand. Ce désaccord provient du nombre de modes de vibration " s " trop élevé. A priori, la méthode de calcul de ce nombre n'est pas adéquate pour cette théorie, car d'une manière générale, ce nombre est environ 1,5 fois trop grand⁷. De ce fait k_3 , aussi bien que k_1 , est réellement une fonction de l'énergie que possède la molécule réactante. Il est intuitivement possible que k_3

augmente avec l'énergie en excès, par rapport à l'énergie critique E_0 , que possède la molécule.

Afin d'améliorer ce modèle, il est nécessaire de tenir compte de la distribution d'énergie dans la molécule excitée pour le calcul des constantes de vitesse k_1 et k_3 .

2.4 THEORIE DE RICE-RAMSPERGER-KASSEL (RRK)

Entre 1927 et 1932, Rice et Ramsperger^{9,10} ainsi que Kassel¹¹⁻¹³ ont développé en parallèle une théorie afin d'améliorer la théorie de Lindemann-Hinshelwood. Pour cela, ils tiennent compte d'un processus d'activation et de désactivation par collisions comme Lindemann-Hinshelwood, mais ils considèrent que la vitesse de conversion d'une molécule excitée en un produit est une fonction de la répartition de l'énergie dans la molécule excitée. Le mécanisme selon cette théorie peut s'écrire :



La contribution de RRK est directement liée au développement d'une expression de k_a en fonction de l'énergie.

La base de la théorie classique¹¹ formule: la constante de vitesse est proportionnelle à la probabilité qu'un système à "s" oscillateurs, ayant une énergie totale E supérieure à l'énergie critique E_0 dans un des oscillateurs, transforme la molécule excitée en produit. Cette version classique donne un résultat en bon accord avec les expériences de Rabinovitch en prenant une valeur de "s" égale à la moitié du nombre d'oscillateurs dans la molécule. A priori, il est probable que tous les oscillateurs ne contribuent pas à la réaction; toutefois ce n'est pas certain que la valeur de "s" soit toujours la moitié du nombre d'oscillateurs.

Kassel a également élaboré une théorie quantique basée sur une molécule possédant "s" oscillateurs identiques ayant chacun une fréquence ν . L'énergie de cette molécule est exprimée en quantas et le nombre critique de quantas est donné par $m = E_0/h\nu$. La constante de vitesse $k_a(E)$ est ainsi proportionnelle à la

probabilité que s oscillateurs possèdent n quantas ($n = E/h\nu$) et que l'oscillateur choisi pour la réaction contienne m quantas. On peut ainsi écrire:

$$\text{Probabilité (Energie} \geq m \text{ quantas)} = \frac{n! (n-m+s-1)!}{(n-m)! (n+s-1)!} \quad (2.17)$$

où la probabilité est une combinaison de (n-m) quantas répartis dans (s-1) oscillateurs. On obtient pour la constante de vitesse :

$$k_a(nh\nu) = A \frac{n! (n-m+s-1)!}{(n-m)! (n+s-1)!} \quad (2.18)$$

L'expression utilisée pour $k_1(E)$ est similaire au développement de Lindemann-Hinshelwood que l'on écrit^{12,13}:

$$k_1(nh\nu) = k_2 \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]^n \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right)^s \frac{(n+s-1)!}{n! (s-1)!} \quad (2.19)$$

La vitesse de réaction globale est obtenue si l'on somme tous les niveaux discrets d'énergie. On obtient ainsi :

$$k_\infty = \sum_{n=m}^{\infty} \frac{k_1(nh\nu) k_a(nh\nu)}{k_2} \quad (2.20)$$

L'équation correspondante pour k_{uni} dans la région du fall-off devient :

$$\frac{k_{uni}}{k_\infty} = (1 - \alpha)^s \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\frac{\alpha^p (p+s-1)!}{(s-1)!}}{1 + \frac{A}{k_2[M]} \frac{(p+m)! (p+s-1)!}{(p+m+s-1)!}} \quad (2.21)$$

$$\text{avec } p = n - m \quad \text{et} \quad \alpha = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

On peut donc voir que la théorie de Kassel utilise la même valeur de "s" pour k_1 et k_a ainsi que les mêmes valeurs ν pour les fréquences des oscillateurs de la molécule excitée et du complexe activé. Cette seconde hypothèse est trop simple et va être abandonnée dans les théories futures.

Eyring^{14,15} a formulé une théorie du type Kassel en prenant une molécule excitée possédant un nombre d'oscillateurs "s" à des fréquences ν_i ($i = 1 \rightarrow s$) et un complexe activé possédant (s-1) oscillateurs avec des fréquences différentes ν_j^\ddagger ($j = 1 \rightarrow s-1$). Par la théorie de la mécanique statistique classique, il a obtenu une équation pour la constante de vitesse $k_a(E)$:

$$k_a(E) = \left(\frac{\prod_{i=1}^s \nu_i}{\prod_{j=1}^{s-1} \nu_j^\ddagger} \right) \left(\frac{E-E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (2.22)$$

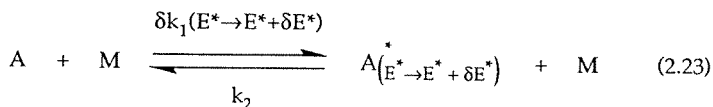
Cette relation fait apparaître un facteur de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration. De plus, le terme en énergie tient compte de l'influence des rotations internes de la molécule.

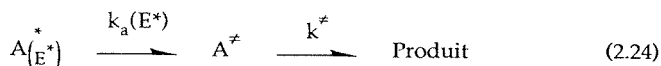
En conclusion, l'approche statistique quantique de la théorie RRK, pour la calcul de $k_a(E)$, donne des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux et formera la base de la théorie RRKM développée dans le chapitre suivant.

2.5 THEORIE DE RICE-RAMSPERGER-KASSEL-MARCUS (RRKM)

C'est en 1952 que Marcus¹⁶, sur la base de recherches en collaboration avec Rice¹⁷, développera une nouvelle théorie sur la base du modèle RRK. Cette nouvelle théorie, nommée RRKM, est la théorie la plus réaliste et la plus performante pour traiter les réactions unimoléculaires.

Le schéma réactionnel de ce modèle est décrit ci-dessous :





A partir de ce schéma, on peut écrire une équation pour la constante de vitesse globale de premier ordre semblable à (2.9) :

$$k_{\text{uni}} = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{k_a(E^*) \frac{dk_1(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*)}{k_2}}{1 + \frac{k_a(E^*)}{k_2[M]}} \quad (2.25)$$

On trouve essentiellement deux nouveaux principes dans le traitement RRKM^{16,17}.

- Premièrement, la constante de vitesse k_1 de la réaction d'activation est évaluée en fonction de l'énergie, par une approche de la mécanique quantique statistique. La constante de vitesse de désactivation k_2 est, quant à elle, indépendante de l'énergie, et est souvent égale au nombre de collisions Z multiplié par un coefficient tenant compte de l'efficacité de collisions.

- Deuxièmement, l'évaluation de la constante $k_a(E^*)$ se fait par l'application de la théorie de la vitesse absolue (Absolute Rate Theory)¹⁸.

Dans ce but, la réaction de formation des produits est décrite en deux étapes (2.24) afin de bien distinguer la molécule excitée A^* du complexe activé A^\ddagger .

La molécule excitée A^* est définie comme étant une molécule possédant dans ses degrés de liberté une énergie E^* plus grande que l'énergie critique E_0 au-dessous de laquelle une réaction ne peut pas avoir lieu. La molécule excitée a un temps de vie plus élevé que sa période de vibration ($\approx 10^{-13}$ s) car il dépend des valeurs de $k_2[M]$ et $k_a(E^*)$ respectivement. Son temps de vie est typiquement compris entre 10^{-9} et 10^{-4} secondes.

Le complexe activé A^\ddagger est une espèce intermédiaire entre les réactants et les produits. Il est caractérisé par une configuration correspondant au sommet de la barrière d'énergie entre les réactants et les produits. La conversion de l'état A^\ddagger est exprimée en terme de mouvements de translation le long de la coordonnée de réaction¹⁸. Il ne se transforme pas dans les directions autres que la coordonnée de réaction. Contrairement à la molécule excitée, son temps de vie n'est pas mesurable. Un état excité A^* peut donner plus d'un complexe activé A^\ddagger parce

qu'il y a différentes possibilités de distribution de l'énergie entre la coordonnée de réaction et les degrés de liberté de rotation et de vibration du complexe. La vitesse de réaction $k_a(E^*)$ peut être évaluée comme étant la somme des contributions de tous les complexes activés possibles.

Afin de pouvoir évaluer l'équation (2.25), il est nécessaire de classifier l'énergie et les degrés de liberté de la molécule réactante. La théorie RRKM utilise la mécanique statistique pour calculer les concentrations à l'équilibre des espèces A^* et A^\ddagger et pour évaluer les nombreuses voies distribuant l'énergie entre les différents degrés de liberté de la molécule.

L'énergie fixe qui ne peut pas être redistribuée, par exemple l'énergie de vibration au point zéro de la molécule, est sans intérêt. Par contre, une certaine quantité de l'énergie contenue dans la molécule n'est pas fixe, donc libre, et se répartit dans les niveaux de vibrations, de rotations et de translations de la molécule. En particulier, l'énergie de vibration de la molécule, exceptée l'énergie au point zéro, est sujette à une redistribution statistique rapide.

L'énergie de rotation pose, quant à elle, plus de difficultés. Elle peut bien contribuer à la réaction - la force centrifuge contribuant à la rupture de la liaison de la molécule - mais elle peut la limiter également car le moment angulaire total doit être conservé lors de la réaction. Il en résulte que si le degré de rotation libre de la molécule reste dans le même état quantique durant la réaction, le mode est appelé adiabatique. Dans ce cas, l'oscillateur est conservé durant la réaction. Un oscillateur qui disparaît lors de la réaction est, quant à lui, appelé non-adiabatique. Un échange d'énergie entre un mode adiabatique et un autre degré de liberté n'est pas aléatoire car si le moment d'inertie change, l'énergie de rotation doit aussi changer, ce qui affecte la vitesse de réaction.

La théorie RRKM admet que tous les degrés de liberté non-adiabatiques de la molécule sont actifs et qu'ils contribuent à la réaction. Marcus¹⁶ a mis en évidence que certains modes sont inactifs bien que non-adiabatiques; ces degrés de liberté échangent de l'énergie entre eux et ainsi ne peuvent pas contribuer à l'énergie requise pour surmonter la barrière d'énergie potentielle.

Un autre point important de la théorie RRKM est la signification des différents termes d'énergie utilisés. La figure 2.1, ci-dessous, illustre ces différents termes pour une réaction unimoléculaire simple.

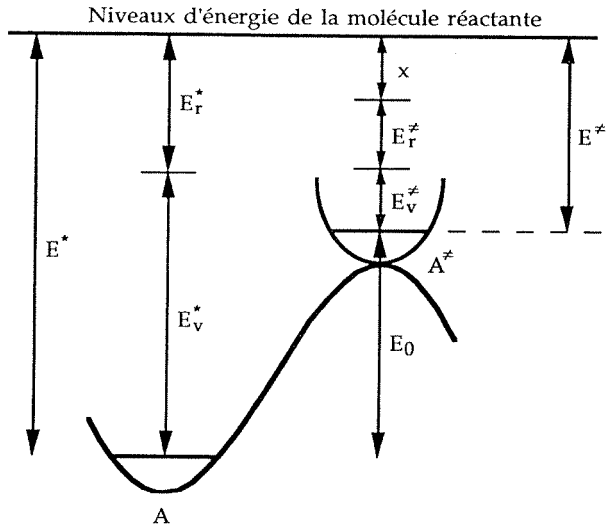


Figure 2.1 : Illustration des différentes formes d'énergie pour une réaction unimoléculaire.

Une molécule excitée A^* peut être définie comme ayant une énergie E^* , contenue dans ses différents degrés de liberté, supérieure à l'énergie critique E_0 au-delà de laquelle la réaction se produit.

L'énergie critique E_0 est définie comme étant la différence d'énergie des niveaux fondamentaux des molécules A^\ddagger et A . L'énergie E^* peut comprendre deux types d'énergie non fixes, l'énergie vibrationnelle E_v^* et l'énergie rotationnelle E_r^* ; on écrit aussi $E^* = E_v^* + E_r^*$. L'énergie totale non fixée du complexe activé est notée E^\ddagger . Cette quantité d'énergie provient de l'énergie non fixée de la molécule activée A^* à partir de laquelle le complexe activé est formé. L'énergie E^\ddagger peut, tout comme l'énergie E^* , contenir un terme vibrationnel E_v^\ddagger et un terme rotationnel E_r^\ddagger . L'énergie du complexe activé possède également une quantité d'énergie, notée x , associée au mouvement de translation de A^\ddagger le long de la coordonnée de réaction. Les différentes possibilités de distribution de l'énergie entre la vibration, la rotation et la translation le long de la coordonnée de réaction sont un facteur important pour déterminer le nombre d'états quantiques. Ces états permettront d'obtenir E^* ou E^\ddagger et à partir de là de trouver les concentrations de A^* et A^\ddagger en équilibre.

En évaluant les termes de l'expression (2.25)⁷ on obtient finalement une équation pour la constante k_{uni} selon la théorie RRKM :

$$k_{uni} = \frac{L^\ddagger Q_1^\ddagger \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right)}{h Q_1 Q_2} \int_{E^\ddagger=0}^{\infty} \frac{\left\{ \sum_{E_{vr}^\ddagger}^{E^\ddagger} P(E_{vr}^\ddagger) \right\} \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{kT}\right) dE^\ddagger}{1 + \frac{k_a(E_0 + E^\ddagger)}{k_2[M]}} \quad (2.26)$$

L^\ddagger représente la dégénérescence du chemin de réaction, c'est-à-dire le nombre de complexes activés de symétries différentes formés par la molécule réactante.

Q_1, Q_2 représentent la fonction de partition de rotation respectivement de vibration de la molécule réactante.

$$k_a(E_0 + E^\ddagger) = \frac{L^\ddagger Q_1^\ddagger}{h Q_1 N^*(E_0 + E^\ddagger)} \sum_{E_{vr}^\ddagger=0}^{E^\ddagger} P(E_{vr}^\ddagger) \quad (2.27)$$

$N^*(E_0 + E^\ddagger)$ correspond à la densité d'états de A^* possédant une énergie $E_0 + E^\ddagger$

Les limites haute et basse pressions sont obtenues facilement en posant $[M] \rightarrow \infty$, respectivement $[M] \rightarrow 0$ dans l'équation (2.26). On obtient⁷ finalement pour les deux cas limites :

$$k_\infty = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (2.28)$$

et

$$k_{bim} = \frac{Q_2^* \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}{Q_2} k_2 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (2.29)$$

Le schéma réactionnel décrit dans le modèle RRKM et les équations (2.26) à (2.29) montrent que les différentes constantes de vitesse sont fonctions d'une part des

fonctions de partition des différents intermédiaires de réaction, d'autre part de l'énergie du complexe activé E^\ddagger .

L'évaluation exacte de telles équations, passant par le calcul du nombre d'états quantique du complexe activé et de la densité de ces états, est assez laborieux. Cela a suscité un certain intérêt pour des travaux visant à calculer plus simplement les constantes de vitesse dans les deux cas limites.

2.6 THEORIE DES REACTIONS UNIMOLECULAIRES A BASSE PRESSION

Au début des années 1970, Troe a proposé un modèle théorique pour l'évaluation des constantes limites des réactions unimoléculaires¹⁹⁻²².

Ce modèle a été utilisé pour l'évaluation de tous les systèmes étudiés dans ce travail. Le développement que nous allons présenter ici est assez général, chaque terme du modèle étant expliqué dans le chapitre 3 en l'appliquant au système $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$.

L'expression de la constante de vitesse à basse pression peut s'écrire¹⁹ :

$$k_0 = \beta_c k_0^{sc} \quad (2.30)$$

β_c représente l'efficacité collisionnelle et k_0^{sc} la constante de vitesse de collision forte (" strong collision "). k_0^{sc} est définie par²³ :

$$k_0^{sc} \equiv [M]Z \sum_i f_i \quad (2.31)$$

Z représente la fréquence de collisions, f_i est la population à l'équilibre dans l'état moléculaire i. La somme s'étend sur tous les états dissociants instables. En transformant²³ la somme de la relation (2.31) en intégrale, on obtient :

$$k_0^{sc} \equiv [M]Z_{LJ} \int_{E_0}^{\infty} dE f(E) \quad (2.32)$$

que l'on peut réécrire sous la forme (2.33) si l'on considère que les états moléculaires ne sont pas seulement distinguables par leurs énergies E, mais également par le moment angulaire, représenté par le nombre quantique J.

$$k_0^{\text{sc}} \equiv [M]Z_{\text{LJ}} \int_0^{\infty} dJ \int_{E_0(J)}^{\infty} dE f(E,J) \quad (2.33)$$

$E_0(J)$ représente le seuil d'énergie d'une molécule ayant un moment angulaire J pour que la réaction soit possible.

Z_{LJ} est la fréquence de collisions selon Lennard-Jones²⁴ pour une concentration unité de gaz thermaliseur M .

Dans cette formulation, k_0^{sc} est calculée comme une série d'approximations dans laquelle on ajoute au système de plus en plus de complexité. Par cette procédure, on arrive à une constante de vitesse qui est le produit de plusieurs facteurs qu'il est facile d'interpréter et de calculer séparément.

La première approximation considère le modèle de l'oscillateur harmonique simple dont l'énergie ne dépend que de la densité des états vibrationnels $\rho_{\text{vib}}(E)$ proches de l'énergie critique E_0 . Dans ce cas, la fonction de distribution $f(E)$ vaut :

$$f(E) \equiv \frac{\rho_{\text{vib,h}}(E_0)}{Q_{\text{vib}}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad E \equiv E_0 \quad (2.34)$$

$\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$ correspond à la densité d'états des oscillateurs harmoniques et Q_{vib} la fonction de partition de vibration de la molécule réactante. Les effets de l'anharmonicité de l'oscillateur sur la densité d'états vibrationnels sont introduits sous la forme d'un facteur anharmonique F_{anh} calculé selon :

$$F_{\text{anh}} \equiv \frac{\rho_{\text{vib}}(E_0)}{\rho_{\text{vib,h}}(E_0)} \quad (2.35)$$

avec $\rho_{\text{vib}}(E_0)$ correspondant à la densité des états de vibration anharmonique au seuil d'énergie E_0 .

Un des aspects négligés jusqu'ici est la dépendance de l'énergie en fonction de la densité des états vibrationnels harmoniques. Cette correction est décrite par le facteur F_E :

$$F_E = \int_{E_0}^{\infty} \frac{dE}{kT} \frac{\rho_{\text{vib,h}}(E)}{\rho_{\text{vib,h}}(E_0)} \exp\left(-\frac{(E-E_0)}{kT}\right) \quad (2.36)$$

Il est également nécessaire de tenir compte de la dépendance du seuil d'énergie et de la densité d'états de vibration sur les états de rotation de la molécule. Il s'agit de calculer le produit $\rho_{\text{vib,h}}(E_0) \exp(-E_0/kT)$ pour chaque état de rotation de la distribution à l'équilibre des états rotationnels. Pour E_0 , on utilise le seuil d'énergie vibrationnelle correspondant. On obtient ainsi l'expression :

$$F_{\text{rot}} \equiv \frac{1}{Q_{\text{rot}}} \int_0^{J_{\text{max}}} dJ \int_0^{\text{Min}(J, N_{\text{max}})} dK g(J, N) \exp\left(-\frac{E_{\text{rot}}(J, N)}{kT}\right) \times \frac{\rho_{\text{vib,h}}\{E_0(J) - E_{\text{rot}}(J, N)\}}{\rho_{\text{vib,h}}(E_0)} \exp\left\{-\frac{\{E_0(J) - E_{\text{rot}}(J, N) - E_0\}}{kT}\right\} \quad (2.37)$$

Q_{rot} exprime la fonction de partition de rotation, calculée en considérant que la molécule est de symétrie "toupie" (symmetry top) et définie par les nombres quantiques J et N . $E_0(J)$ est le seuil d'énergie de réaction pour une molécule ayant un nombre quantique J . La dégénérescence $g(J, N)$ est donnée par :

$$g(J, N) = \begin{cases} 2(2J + 1) & \text{pour } N > 0 \\ 2J + 1 & \text{pour } N = 0 \end{cases} \quad (2.38)$$

L'énergie de rotation vaut :

$$E_{\text{rot}}(J, N) = BJ(J+1) + (A-B)N^2 \quad (2.39)$$

A et B sont les constantes rotationnelles de la molécule réactante.

Finalement si une rotation interne libre ou possédant une barrière d'énergie est présente, elle est décrite par un facteur de correction $f_{\text{rot int}}$. La constante de vitesse à basse pression a ainsi la forme générale suivante :

$$k_0^{\text{sc}} = [M] Z_{\text{LJ}} \left\{ \frac{\rho_{\text{vib,h}}(E_0) kT}{Q_{\text{vib}}} \right\} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) F_{\text{anh}} F_E F_{\text{rot}} F_{\text{rot int}} \quad (2.40)$$

Cette relation est la base de tous les calculs des constantes de vitesse à basse pression présentées dans ce travail.

2.7 THEORIE DES REACTIONS UNIMOLECULAIRES A HAUTE PRESSION

Après avoir donné une expression de la constante de vitesse à basse pression, nous allons faire un développement similaire pour la haute pression. Comme pour le précédent paragraphe, nous nous limiterons à une description générale du modèle, le développement de chaque terme faisant preuve d'une attention particulière dans le chapitre 3.

Un modèle de calcul de la constante de vitesse à haute pression a été élaboré par J.Troe²² en se basant sur le modèle statistique du canal adiabatique (SACM) développé par Quack et Troe²⁵⁻²⁷.

La constante de vitesse à haute pression, d'une réaction thermique unimoléculaire peut s'exprimer par :

$$k_{\infty} = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (2.41)$$

Dans ce modèle, nous garderons la notation de l'auteur pour le complexe activé, c'est-à-dire * et non plus † comme dans les paragraphes précédents.

E_0 représente le seuil d'énergie du canal réactant le plus bas en énergie. Q et Q^* sont les fonctions de partition du réactant, respectivement du complexe activé. Q et E_0 sont exprimés pour le même niveau d'énergie zéro. Dans le langage du modèle SACM, Q^* est donné par une fonction de pseudopartition, fonction d'un seuil d'énergie E_{0i} , pour chaque canal individuel²⁵ :

$$Q^* = \sum_i \exp\left(-\frac{E_{0i} - E_0}{kT}\right) \quad (2.42)$$

Cette relation peut également être exprimée en fonction du nombre de canaux ouverts $W^*(E,J)$ pour une énergie totale E et un moment angulaire total J . Dans ce cas, (2.42) devient :

$$Q^* = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \int_0^{\infty} W^*(E,J) \exp\left(-\frac{E - E_0}{kT}\right) \frac{dE}{kT} \quad (2.43)$$

Les équations (2.42) et (2.43) illustrent le problème central de la théorie statistique qui consiste à déterminer le schéma de distribution d'énergie pour les seuils d'énergie E_{0j} des canaux réactants.

Cette évaluation a été faite par différentes approches comme la théorie du complexe activé, semblable à la formulation de la théorie RRKM^{7,15-16}, basée sur le calcul du nombre de canaux ouverts $W^*(E,J)$ d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques.

Une autre approche suppose que les états d'un canal individuel ouvert sont supérieurs à l'énergie des états de la molécule produite. Alors la conservation du moment angulaire total peut être considérée comme exacte. Cette approche est connue sous le nom de "phase space theory" où "loose activated complex theory"²⁸⁻³⁰. Elle est caractérisée par le fait qu'elle tient compte des contributions des oscillateurs harmoniques et des rotors libres. Plus récemment, différentes voies ont essayé de combler le trou entre la théorie du complexe activé rigide, complexe ne possédant pas d'autres rotations internes que celles de la molécule réactante, et celle du complexe activé déformé qui possède des degrés internes de rotation que ne possédait pas le réactant.

Troe²² a essayé d'avancer dans cette direction en se basant sur la théorie statistique des canaux adiabatiques. Il a analysé le schéma de distribution d'énergie d'un canal de seuil d'énergie E_{0i} selon une voie empirique. Après séparation des coordonnées, il a introduit le schéma d'énergie dans une théorie statistique simple semblable à la théorie RRKM. Pour les oscillateurs détendus (loosening oscillators), le schéma d'énergie des seuils d'énergie des canaux ne correspond ni aux oscillateurs harmoniques ni aux rotors libres ou aux rotors possédant une barrière d'énergie. Par conséquent, il résulte une fonction de partition peu commune pour le complexe activé. L'extrapolation entre la théorie du complexe activé rigide et déformé est faite avec le paramètre α de la théorie SACM. Ce paramètre décrit, en première approximation, le changement du canal potentiel le long de la coordonnée de réaction par rapport à un potentiel de type Morse utilisé dans le modèle SACM. Ainsi, après résolution du modèle SACM donné par Troe²², on obtient les différents termes définis dans la relation :

$$k_{\text{rec},\infty} = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Q_{\text{él}}(A)}{Q_{\text{él}}(B) Q_{\text{él}}(C)} \frac{Q_{\text{cent}}^* F_{\text{AM}}^* \frac{1}{\sigma^*}}{Q_{\text{rot}}(B) Q_{\text{rot}}(C)} \times \prod_{i=1}^b Q_m^* \exp\left(-\frac{\Delta E_{0z}}{kT}\right) \quad (2.44)$$

μ représente la masse réduite des réactants et des produits. Les fonctions de partition centrifuge et vibrationnelle, le nombre de symétrie σ^* , ainsi que le facteur de correction du couplage du moment angulaire F_{AM}^* , se rapportent au complexe activé.

Comme pour le cas du paragraphe précédent, cette équation de la constante de vitesse à haute pression est la base de tous les calculs effectués dans ce travail.

2.8 REACTIONS UNIMOLECULAIRES DANS LA REGION FALL-OFF

La théorie RRKM nous donne la relation (2.26) comme expression de la constante de vitesse en fonction de la pression. Cette expression est assez difficile à résoudre de manière analytique. Un modèle assez simple^{31,32} permet d'obtenir des résultats tout à fait comparables à la théorie RRKM. Si on se réfère aux équations (2.7),(2.8) et (2.9) on obtient une expression sous forme réduite du type :

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{\frac{k_0}{k_\infty}}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}} \equiv F_{LH}\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right) \quad (2.45)$$

Cette équation est définie par un facteur de Lindemann-Hinshelwood $F_{LH}(k_0/k_\infty)$ qui donne une valeur de k extrapolée entre les limites basse pression ($k_0 = k_1[M]$) et haute pression (k_∞). C'est la manière la plus simple de décrire la région fall-off d'un système, mais elle ne tient pas compte du fait que k_1 et k_3 sont fonctions de l'énergie de l'état excité et du complexe activé. Afin d'en tenir compte, Gilbert et ses collaborateurs³² ont formulé une expression du type :

$$\frac{k}{k_\infty} = \left(\frac{\frac{k_0}{k_\infty}}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}} \right) F^{sc}\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right) F^{wc}\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right) \quad (2.46)$$

On retrouve dans le terme de droite le facteur de Lindemann-Hinshelwood, un facteur d'élargissement ("broadening factor") F^{sc} pour les collisions fortes et un facteur d'élargissement F^{wc} pour les collisions faibles.

L'évaluation du facteur $F^{sc}(k_0/k_\infty)$ s'est faite en calculant, pour un système connu, la courbe fall-off de deux manières; d'une part en résolvant l'équation de

Lindemann-Hinshelwood et d'autre part en utilisant la théorie RRKM. La différence entre ces deux courbes correspond au facteur $F^{sc}(k_0/k_\infty)$. La courbe obtenue par différence est une fonction quasiment symétrique par rapport à $k_0/k_\infty = 1$ appelé "centre de la courbe fall-off". Ainsi un nouveau facteur est donné par :

$$F_{cent}^{sc} \equiv F^{sc} \left(\frac{k_0}{k_\infty} = 1 \right) \quad (2.47)$$

Le facteur $F^{wc}(k_0/k_\infty)$ décrit toutes les influences des collisions faibles sur la forme de la courbe fall-off. En résolvant l'équation maîtresse¹⁹ ("master equation") et en appliquant le modèle du transfert d'énergie par collisions³³, une fonction très similaire à celle obtenue pour $F^{sc}(k_0/k_\infty)$ est déterminée. $F_{cent}^{wc} = 0$ pour un coefficient d'efficacité collisionnelle $\beta_c = 1$ est également défini.

Finalement, un facteur d'élargissement général qui tient compte des collisions fortes et faibles $F(k_0/k_\infty)$ est défini et l'équation générale pour décrire la région fall-off s'écrit selon :

$$\frac{k}{k_\infty} = \left(\frac{\frac{k_0}{k_\infty}}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}} \right) F(k_0/k_\infty) \quad (2.48)$$

avec :

$$\log F(k_0/k_\infty) \equiv \frac{\log F_{cent}}{1 + \{ \log(k_0/k_\infty) \}^2} \quad (2.49)$$

2.9 CONCLUSIONS

Comme on aura pu le constater tout au long de ce chapitre, le chemin parcouru entre l'hypothèse de Perrin et le modèle RRKM est particulièrement important. Différents chercheurs ont réussi, au cours du temps, à mettre en évidence qu'une réaction unimoléculaire n'est pas un simple processus engageant un seul état de la molécule réactante, mais au contraire un processus où l'ensemble des états vibrationnels et rotationnels intervient.

Troe a développé un modèle d'une grande facilité d'utilisation. L'évaluation de toutes les expériences de ce travail, à l'aide de ce modèle, nous permettra de mieux cerner la corrélation existant entre la théorie et l'expérience.

REFERENCES

- [1] J.Perrin, *Ann.Phys.* **11**, 1 (1919).
- [2] I.Langmuir, *J.Amer.Chem.Soc.* **42**, 2190 (1920).
- [3] J.A.Christiansen and H.A.Kramers, *Zeit.Phys.Chem.* **104**, 451 (1923).
- [4] F.A.Lindemann, **17**, 598 (1922).
- [5] J.A.Christiansen, Thesis, Copenhagen, 1921.
- [6] B.S.Rabinovitch and K.W.Michel, *J.Amer.Chem.Soc.* **81**, 5065 (1959).
- [7] P.J.Robinson and K.A.Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience ed. London, (1972).
- [8] C.N.Hinshelwood, *Proc.Roy.Soc.(A)*. **113**, 230 (1927).
- [9] O.K.Rice and H.C.Ramsperger, *J.Amer.Chem.Soc.* **49**, 1617 (1927).
- [10] O.K.Rice and H.C.Ramsperger, *J.Amer.Chem.Soc.* **50**, 617 (1928).
- [11] L.S.Kassel, *J.Phys.Chem.* **32**, 225 (1928).
- [12] L.S.Kassel, *J.Phys.Chem.* **32**, 1065 (1928).
- [13] L.S.Kassel, *Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*, Chemical catalog Co, New-York (USA), (1932).
- [14] H.H.Rosenstock, M.B.Wallenstein, A.L.Wahrhaftig, and H.Eyring, *Proc.Nat.Acad.Sci.U.S.A.* **38**, 667 (1952).
- [15] J.C.Giddings and H.Eyring, *J.Chem.Phys.* **22**, 538 (1954).
- [16] R.A.Marcus, *J.Chem.Phys.* **20**, 359 (1952).
- [17] R.A.Marcus and O.K.Rice, *J.Phys. and Colloid Chem.* **55**, 894 (1951).
- [18] S.Glasstone, K.J.Laidler, and H.Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New-York and London, (1941).
- [19] J.Troe, *J.Chem.Phys.* **66**, 4745 (1977).
- [20] J.Troe, *J.Chem.Phys* **66**, 4758 (1977).
- [21] J.Troe, *J.Phys.Chem.* **83**, 114 (1979).
- [22] J.Troe, *J.Chem.Phys.* **75**, 226 (1981).

- [23] N.B.Slater, *Theory of Unimolecular Reactions*, Methuen ed. London, (1959).
- [24] J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons Inc. New York-London-Sydney, (1967).
- [25] M.Quack and J.Troe, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.* **78**, 241 (1974).
- [26] M.Quack and J.Troe, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.* **79**, 469 (1975).
- [27] M.Quack and J.Troe, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.* **79**, 171 (1975).
- [28] E.E.Nikitin, *Theor.Exp.Chem.* **1**, 144 (1965).
- [29] P.Pechukas and J.C.Lighthill, *J.Chem.Phys.* **42**, 3281 (1965).
- [30] M.Quack and J.Troe, *In theoretical Chemistry, Advances and Perspectives*, Academic ed. New-York, (1981).
- [31] J.Troe, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.* **87**, 161 (1983).
- [32] R.G.Gilbert, K.Luther, and J.Troe, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **87**, 169 (1983).
- [33] J.Troe, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.* **77**, 665 (1973).

CHAPITRE 3

ETUDE DE LA CINÉTIQUE DU SYSTÈME



3.1 INTRODUCTION

La première question que l'on pourrait se poser à la lecture du titre de ce chapitre est :

"Pourquoi étudier la réaction $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$?".

La raison première est que nous sommes en présence d'une réaction prototype simple. Cela nous permet de tester la théorie présentée au chapitre 2 car :

- Ce système a l'avantage d'avoir une enthalpie de réaction relativement faible, de l'ordre de 13 kcal/mole, correspondant aux objectifs de ce travail.

- Les constantes thermodynamiques¹ et physiques² sont facilement accessibles dans la littérature.

- Les constantes d'équilibre du système en fonction de la température ont été déterminées par différents auteurs³⁻⁵.

- Des travaux⁶⁻¹⁵ ont été réalisés sur ce système selon plusieurs techniques. Cela nous permettra d'évaluer la validité de notre appareillage en comparant nos résultats aux travaux préalables.

Du point de vue expérimental, les espèces en équilibre sont facilement détectables par spectroscopie UV-visible^{16,17}. Le dimère N_2O_4 est incolore et est présent en grande proportion à basse température. Il absorbe fortement dans le domaine UV autour de 250 nm. Le monomère NO_2 est, quant à lui, de couleur

rouge-brun et possède une large bande d'absorption dans le visible autour de 400 nm. Les deux espèces suivent la relation de Lambert-Beer, ce qui a été vérifié de manière expérimentale à partir de l'absorbance mesurée à une longueur d'onde spécifique, permettant ainsi d'avoir accès aisément aux concentrations de chacune d'elles.

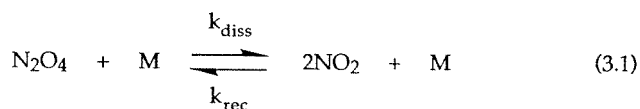
Le choix de l'espèce observée pendant la réaction s'est porté sur la molécule de NO₂ au détriment du N₂O₄. Les raisons de ce choix sont les suivantes:

-La molécule de NO₂ photolyse entre 398 et 244 nm pour former du NO à l'état fondamental et de l'oxygène triplet, ainsi qu'entre 244 et 190 nm pour donner du NO à l'état fondamental et de l'oxygène singulet¹⁸. Ainsi, comme le NO₂ est observé entre 400 et 420 nm, il sera possible de mettre un filtre pour couper toutes les longueurs d'onde, inférieures à 400 nm, émises par la lampe mercure-xénon du faisceau d'analyse.

-La molécule de N₂O₄ est observable autour de 250 nm, longueur d'onde où la molécule de NO₂ absorbe aussi légèrement, cela nécessite une légère correction du coefficient d'extinction molaire effectif. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, le NO₂ photolyse à ces longueurs d'onde.

3.2 RELATIONS CINÉTIQUES

La réaction étudiée est la suivante :



Comme le choix de l'espèce observée pendant la réaction s'est porté sur la molécule de NO₂, on écrira donc une équation de vitesse en fonction de cette espèce :

$$\frac{d[\text{NO}_2]_t}{dt} = 2 k_{\text{diss}}[\text{N}_2\text{O}_4]_t - 2 k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]_t^2 \quad (3.2)$$

[NO₂]_t et [N₂O₄]_t sont fonction du temps

Dans l'équation cinétique, la concentration de M est incluse dans les constantes de vitesse k_{diss} et k_{rec} .

A l'équilibre, la variation temporelle de NO_2 est nulle et on obtient :

$$\frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{rec}}} = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{e}}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{e}}} = K_{\text{c,T,e}} \quad (3.3)$$

On peut également écrire un bilan de masse valable en tout temps :

$$[\text{NO}_2]^* = [\text{NO}_2]_{\text{t}} + 2[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{t}} \quad (3.4)$$

$[\text{NO}_2]^*$ est une grandeur constante, indépendante de la température et du temps. Elle représente la quantité totale de NO_2 présent sous forme de monomère et de dimère.

En utilisant la relation (3.4) dans (3.2), on obtient une équation différentielle à une seule variable :

$$\frac{d[\text{NO}_2]_{\text{t}}}{dt} = k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]^* - k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]_{\text{t}} - 2k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]_{\text{t}}^2 \quad (3.5)$$

Cette équation montre que l'on veut traiter la variation de la concentration de NO_2 en fonction du temps et de là obtenir les constantes de vitesse k_{diss} et k_{rec} .

Il existe trois manières pour résoudre une telle relation:

1^o-La *méthode numérique* consiste à intégrer (3.5) pour de petits intervalles de temps:

$$\frac{\Delta[\text{NO}_2]_{\text{t}}}{\Delta t} = -k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]_{\text{t}}^2 - k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]_{\text{t}} + 2k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]^* \quad (3.5')$$

Cette méthode est longue et fastidieuse; en effet il faut ajuster les constantes k_{rec} et k_{diss} , reliées entre elles par (3.3), puis il faut diminuer Δt jusqu'à ce que l'on n'observe plus de changement dans la forme de la courbe pour un $\Delta t = \Delta t/2$. Ensuite, seulement, on peut comparer la courbe numérique et la courbe

expérimentale. Si le résultat n'est pas bon, on recommence avec un autre couple de constantes.

2°-La *méthode analytique* consiste à intégrer l'équation différentielle (3.5)¹⁹:

$$t = \frac{1}{a} \ln \left| \frac{(-4k_{\text{red}}[\text{NO}_2]_t - k_{\text{diss}} - a)(-4k_{\text{red}}[\text{NO}_2]_{t=0} - k_{\text{diss}} + a)}{(-4k_{\text{red}}[\text{NO}_2]_t - k_{\text{diss}} + a)(-4k_{\text{red}}[\text{NO}_2]_{t=0} - k_{\text{diss}} - a)} \right| \quad (3.5'')$$

$$a = \sqrt{k_{\text{diss}}^2 + 8 k_{\text{diss}} k_{\text{rec}} [\text{NO}_2]^*}$$

$[\text{NO}_2]_{t=0}$ correspond à $[\text{NO}_2]_i$ avant la perturbation

$[\text{NO}_2]_t$ est la concentration de NO_2 au cours du temps

Pour un couple arbitraire de valeurs possibles de k_{diss} et k_{rec} choisi, on se fixe quelques valeurs de concentrations de NO_2 comprises entre $[\text{NO}_2]_{\text{initial}}$ et $[\text{NO}_2]_{\text{final}}$. On calcule par la relation (3.5'') le temps correspondant, puis on trace une courbe analytique. La comparaison avec la courbe expérimentale peut alors se faire.

Cette méthode est plus rapide que la précédente mais elle n'est réalisable que si l'on peut obtenir une solution analytique de l'équation de vitesse.

3°-La *méthode de la théorie de la relaxation*²⁰, décrite dans le chapitre 1, permet de résoudre aisément l'équation (3.5) dans le cas d'un petit déplacement de l'équilibre. Pour cela on pose :

$$[\text{NO}_2]_t = [\text{NO}_2]_{e,Tf} - \Delta[\text{NO}_2]_t \quad (3.6)$$

$[\text{NO}_2]_{e,Tf}$ correspond à la concentration de NO_2 , au nouvel équilibre, à plus haute température.

$\Delta[\text{NO}_2]_t$ correspond à l'écart entre la concentration instantanée de NO_2 et la valeur à l'équilibre vers laquelle elle tend.

D'autre part, la variation de la concentration de l'espèce observée est petite par rapport à sa concentration à l'équilibre:

$$\Delta[\text{NO}_2]_t \ll [\text{NO}_2]_t \quad (3.7)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta[\text{NO}_2]_t = 0$$

En introduisant l'équation (3.6) dans (3.5), on aura :

$$-\frac{d\Delta[\text{NO}_2]_t}{dt} = -2k_{\text{rec}} \left\{ [\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}} - \Delta[\text{NO}_2]_t \right\}^2 - k_{\text{diss}} \left\{ [\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}} - \Delta[\text{NO}_2]_t \right\} + k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]^* \quad (3.8)$$

Pour de petites perturbations, les termes en $\{\Delta[\text{NO}_2]_t\}^2$ sont négligeables, on obtient ainsi une version simplifiée de (3.8):

$$\frac{d\Delta[\text{NO}_2]_t}{dt} = 2k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}}^2 + k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}} - k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]^* - (4k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}} + k_{\text{diss}})\Delta[\text{NO}_2] \quad (3.9)$$

La relation (3.3) appliquée à la température d'équilibre T_f donne :

$$2k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}}^2 + k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}} - k_{\text{diss}}[\text{NO}_2]^* = 0 \quad (3.10)$$

Ce qui nous permet de simplifier (3.9) et d'intégrer. On obtient finalement :

$$\ln \left\{ \frac{\Delta[\text{NO}_2]_t}{\Delta[\text{NO}_2]_{t=0}} \right\} = -\left(\frac{1}{\tau}\right)t \quad (3.11)$$

avec :

$$\frac{1}{\tau} = k_{\text{diss}} + 4k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}} \quad (3.12)$$

Ainsi la pente de la droite $\ln(\Delta[\text{NO}_2]_t/\Delta[\text{NO}_2]_{t=0})$ en fonction du temps donne, au signe près, l'inverse de la constante de relaxation du système. D'après (3.3) et (3.12), on peut déduire les constantes de vitesse de dissociation et de recombinaison selon :

$$k_{\text{rec}} = \frac{\frac{1}{\tau}}{K_{c,\text{Tf}} + 4[\text{NO}_2]_{e,\text{Tf}}} \quad (3.13)$$

$$k_{\text{diss}} = \frac{\frac{1}{\tau}}{1 + \frac{4[\text{NO}_2]_e T_f}{K_c T_f}} \quad (3.14)$$

Cette méthode est particulièrement intéressante puisqu'une simple régression linéaire donne immédiatement la valeur de $1/\tau$. Afin d'évaluer les constantes de vitesse selon (3.13) et (3.14), il est nécessaire d'avoir accès aux concentrations de l'espèce observée avant, pendant et après la perturbation.

Afin de bien comprendre la signification des différents termes utilisés dans l'évaluation de la constante de temps de relaxation $1/\tau$, le schéma ci-dessous nous donne le déroulement d'une mesure de saut de température.

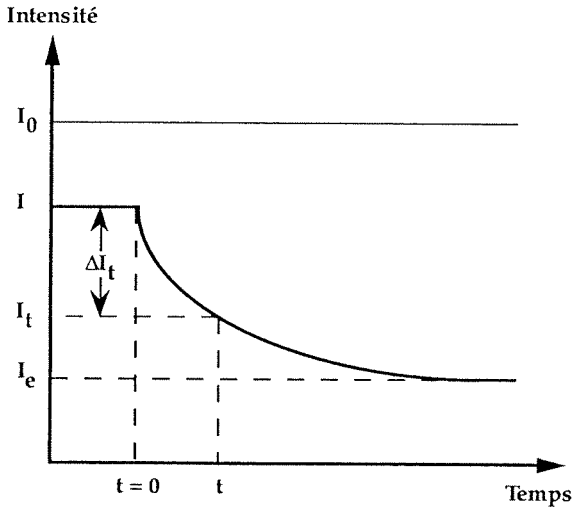


Figure 3.0 :
Signaux mesurés lors d'une expérience de saut de température. I_0 , I correspondent à l'intensité lumineuse mesurée avec la cellule vide, respectivement remplie du mélange $\text{N}_2\text{O}_4 / \text{NO}_2$. I_e correspond au signal au nouvel équilibre après le saut de température.

Pour débiter, nous allons utiliser la loi de Lambert-Beer :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\text{eff}} [\text{NO}_2] l \quad (3.15)$$

I_0, I = intensités lumineuses (ou signaux en mV généré par le tube photomultiplicateur) traversant la cellule de longueur l vide, respectivement remplie, du mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$.

ϵ_{eff} = coefficient d'extinction molaire décadique effectif de l'espèce observée dans les conditions expérimentales d'analyse.

l = longueur du trajet optique d'analyse

Selon (3.6) et (3.15) on peut écrire une nouvelle relation :

$$\Delta[\text{NO}_2]_t = \frac{1}{\epsilon_{\text{eff}} l} \log\left(1 + \frac{I_t - I_e}{I_e}\right) \quad (3.16)$$

I_t , I_e correspondent aux signaux délivrés par le photomultiplicateur au temps t , respectivement au nouvel équilibre.

Etant donné que la perturbation est petite, $\Delta I_t = I_t - I_e$ est petit vis à vis de I_e ce qui simplifie (3.16) :

$$\Delta[\text{NO}_2]_t = \frac{1}{2.3 \epsilon_{\text{eff}} l} \frac{I_t - I_e}{I_e} \quad (3.17)$$

Dès lors, l'équation (3.11) peut être réécrite en n'utilisant que les intensités du signal:

$$\ln\left(\frac{\Delta I_t}{\Delta I_{t=0}}\right) = -\left(\frac{1}{\tau}\right)t \quad (3.18)$$

On voit donc qu'une simple régression linéaire donne immédiatement accès à la constante de relaxation $1/\tau$ sans tenir compte du coefficient d'absorption molaire ϵ_{eff} . La concentration au nouvel équilibre $[\text{NO}_2]_{e,Tf}$ sera déterminée par l'intermédiaire de la relation (3.15), relation nécessitant la connaissance du coefficient d'absorption molaire de l'espèce observée

3.3 RELATIONS THERMODYNAMIQUES

La constante d'équilibre $K_{c,T}$ doit être déterminée pour résoudre l'équation (3.13). La relation de van't Hoff donne la dépendance de la constante d'équilibre $K_{p,T}$ en fonction de la température.

$$\frac{d \ln K_{p,T}}{dT} = \frac{\Delta_r \widetilde{H}_T^0}{RT^2} \quad (3.19)$$

$\Delta_r \widetilde{H}_T^0$ correspond à l'enthalpie moyenne de réaction sur l'intervalle de température considéré.

En considérant le mélange comme idéal, on peut relier $K_{p,T}$ à $K_{c,T}$ selon :

$$K_{c,T} = \frac{K_{p,T}}{RT} \quad (3.20)$$

L'intégration de (3.19) avec (3.20) donne :

$$K_{c,T} = \frac{A}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta_r \widetilde{H}_T^0}{RT}\right) \quad (3.21)$$

A est une constante d'intégration qui peut être déterminée par la connaissance de la constante d'équilibre à une température. Vosper⁵ a mesuré la constante d'équilibre du système $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ entre 243 et 273 K, correspondant à la gamme de températures où nous avons réalisé nos mesures. Ses résultats sont décrits par la relation suivante :

$$K_{c,T} = \frac{1.27 \cdot 10^7}{T} \exp\left(-\frac{6790}{T}\right) \quad \text{mol cm}^{-3} \quad (3.22)$$

Cette équation va nous permettre de déterminer la concentration initiale de NO_2 en connaissant la pression partielle du mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, la température initiale et la constante d'équilibre.

$$[\text{NO}_2]_i = \frac{-K_{c,Ti} + \sqrt{(K_{c,Ti})^2 + 8[\text{NO}_2]^* K_{c,Ti}}}{4} \quad (3.23)$$

3.4 PRINCIPE EXPERIMENTAL

La mesure cinétique de l'équilibre dimère \rightleftharpoons monomère sera effectuée par la méthode du saut de température décrite dans le chapitre 1. Le saut de température, conformément à la théorie de la relaxation²⁰, sera de l'ordre du degré. Il est obtenu par l'absorption du faisceau IR par le SiF_4 : cette molécule, excitée vibrationnellement, relaxe son énergie dans un bain thermalisateur comme l'hélium. Après la perturbation, la variation de l'équilibre du système $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ présent dans le mélange est suivie de manière spectroscopique jusqu'au nouvel équilibre.

3.4.1 APPAREILLAGE

La figure (3.1) montre le schéma d'appareillage utilisé pour les expériences sur le système $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$.

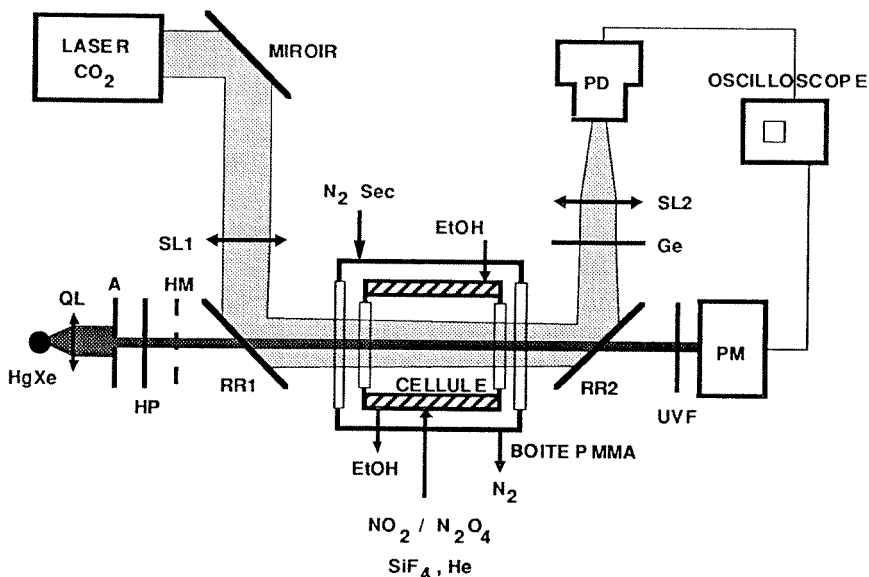


Figure 3.1 : Schéma d'appareillage pour l'étude du système $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$.
Les différentes parties sont décrites dans le texte.

3.4.1.1 La cellule réactionnelle

La cellule utilisée pour les expériences à basse pression ($P \leq 10$ bars) est en laiton recouverte d'environ $100 \mu\text{m}$ d'or. Elle mesure 10 cm de longueur pour un diamètre interne de 3 cm . Elle est thermostatizable par un double manteau dans lequel circule de l'éthanol. A chaque extrémité de la cellule est disposé un thermocouple de type J (fer-constantan), relié à un indicateur digital (Oméga modèle HH-22), permettant de mesurer la température de manière continue pendant l'expérience. La variation de celle-ci, durant une expérience, est au maximum de ± 2 degrés. Des fenêtres en BaF_2 (Janos Technology Inc.), d'un diamètre de 50 mm et d'une épaisseur de 6 mm , ferment la cellule à ses deux extrémités. L'étanchéité est assurée par des O-rings en nitrile spécial (Nitrile spécial No 7377, Rubeli-Guigoz) assurant un vide statique (remontée de pression inférieure à $200 \mu\text{bars}$ par heure à 255 K) jusqu'à 245 K pendant plusieurs heures. Les expériences à plus haute pression ($10 \leq P \leq 200 \text{ bar}$) sont effectuées dans une cellule de même conception en acier inoxydable de 5 cm de longueur pour un diamètre interne de 2 cm . Les fenêtres en BaF_2 (Harshaw / Filtrol Partnership, Crystal & Electronic Products) ont une épaisseur de $12,5 \text{ mm}$ pour un diamètre de 34 mm .

Les fenêtres en BaF_2 ont été testées vis-à-vis de la fluence du laser pulsé jusqu'à $2,5 \text{ Jcm}^{-2}$ à $1031,5 \text{ cm}^{-1}$ ($9,69 \mu\text{m}$) sans aucun dommage. Lors de la thermalisation de la cellule, une variation thermique d'environ 2 degrés par minute est bien tolérée par le matériau.

Suite au démontage de la cellule, il est nécessaire d'effectuer une passivation de celle-ci avant de recommencer les expériences. Après un cycle de pompage de 3 à 4 heures, à température ambiante et à une pression inférieure à $1 \mu\text{bar}$, un mélange de quelques dizaines de mbar de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ et de SiF_4 est introduit pendant 48 heures. Ainsi les parois et les O-rings sont passivés, la disparition de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ observée est inférieure à 10% par heure lors des expériences.

Les mesures à basse pression se font par des jauges absolues MKS Baratron® type 200. L'une d'elle mesure dans la gamme de $0-1 \text{ mbar}$, l'autre de $0-1000 \text{ mbars}$. Les hautes pressions, $1-250 \text{ bar}$, sont mesurées par des manomètres du type Bourdon classe 1.0.

La cellule est placée dans une boîte étanche en PMMA (polyméthylméthacrylate), munie de deux fenêtres en NaCl (Harshaw / Filtrol Partnership, Crystal & Electronic Products). On fait circuler à travers la boîte un flux d'azote (Carbagas N50), préalablement séché sur du tamis moléculaire 5 \AA (Union Carbide Type AW 500), d'environ 1 litre par minute, ceci afin de prévenir

toute condensation sur les fenêtres de la cellule lors des expériences à basses températures. A la sortie de la boîte, une trappe, contenant également du tamis moléculaire, empêche l'entrée d'air humide lors de l'arrêt du flux d'azote.

3.4.1.2 Le Laser pulsé TEA CO₂

L'excitation vibrationnelle du SiF₄ se fait par l'absorption d'un rayonnement infrarouge émis par un laser CO₂ TEA pour "Transversely Excited Atmospheric" (Lumonics, modèle TE-821HP). Celui-ci est accordé sur la ligne 9P(36), à 9,694 μm ou 1031,5 cm⁻¹, à l'aide d'un réseau (Optical Engineering Inc., modèle 16-A). Cette longueur d'onde correspond au maximum de l'absorption monophotonique du SiF₄ comme on peut le voir sur la figure (3.2). Sur cette ligne, l'énergie maximale délivrée est de 2,4 J et la figure (3.3) donne le profil temporel de l'impulsion laser sous ces conditions.

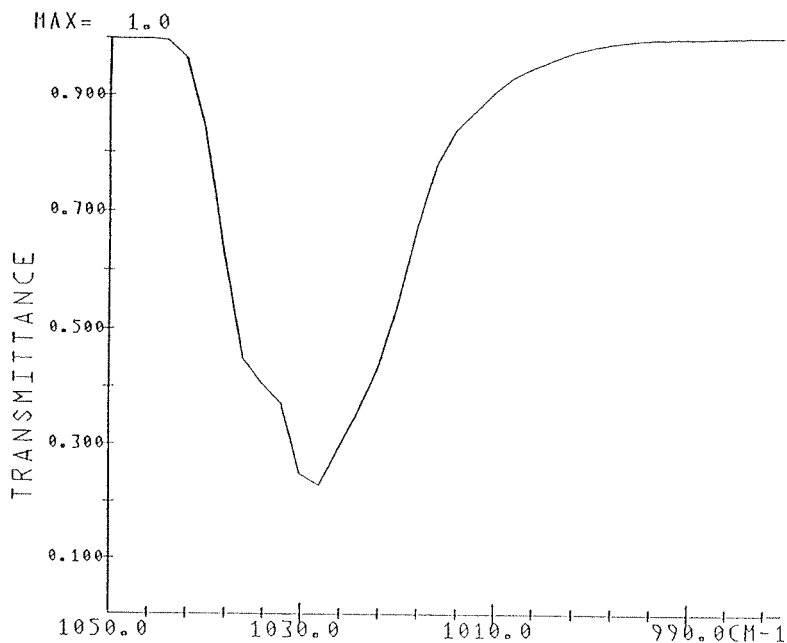


Figure 3.2 : Spectre d'absorption de 5 mbar de SiF₄, trajet optique de 10 cm, dans le domaine d'émission du laser CO₂.

Intensité

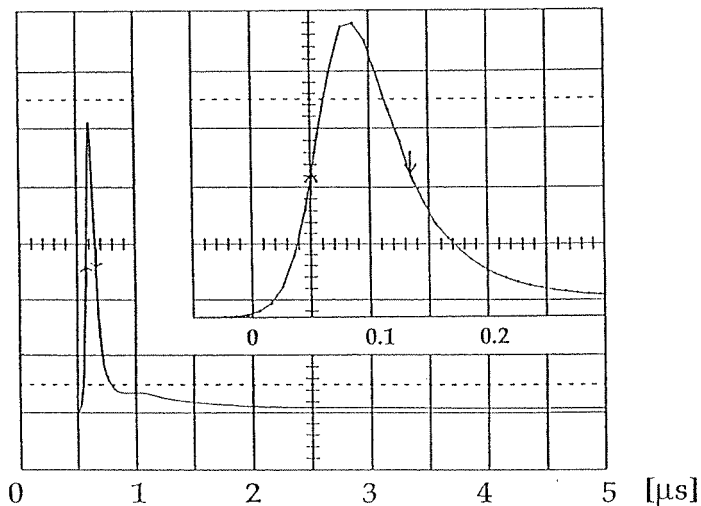


Figure 3.3 : Profil temporel de l'impulsion laser émise par la ligne 9P(36).

Le faisceau laser est légèrement focalisé par une lentille planoconvexe SL1, d'une distance focale de 2 mètres, en NaCl (Harshaw / Filtrop Partnership, Crystal & Electronoc Products). Cette focalisation permet de compenser la perte d'énergie par absorption du rayonnement dans le milieu réactionnel, si bien que la fluence (énergie par unité de surface) reste plus ou moins constante tout au long du trajet optique de la cellule.

Le faisceau IR est pratiquement carré; ses dimensions à l'entrée de la cellule sont de 20x20 mm pour la grande cellule et de 15x15 mm pour la petite. La gamme de fluence est de l'ordre de 0,2 à 0,6 J/cm^2 pour les deux cellules. L'énergie est mesurée par un Joule-mètre Gen-Tec de type ED-200, pour chaque nouvelle

condition d'expérience. Cette mesure permet de vérifier la proportion de l'énergie absorbée par le milieu réactionnel. Si l'absorption est trop importante (> 10%) un important gradient de température sera formé le long de la cellule, ce qui entraînerait un saut de température inhomogène le long du trajet optique.

A l'entrée et à la sortie de la cellule, le faisceau laser est dévié de 90° par réflexions sur deux plaques de quartz RR1 et RR2. Par l'effet "Reststrahlung"²¹, le quartz a une réflexion d'environ 35 % à $9,7 \mu\text{m}$ ²², et une transmission mesurée de 70 % dans l'U.V-visible, autour de 400 nm, pour un angle d'incidence de 45 degrés. Après avoir traversé la cellule, le faisceau est réfléchi par le disque de quartz RR2 et est focalisé par une lentille planoconvexe en NaCl SL2 (Harshaw / Filtrol Partnership, Crystal & Electronic Products), de distance focale 30 cm, sur le détecteur IR (photon-drag detector) PD (Rofin, modèle 7400). Le signal électrique généré par l'impulsion laser sur le photon-drag déclenche l'oscilloscope. Le temps de montée du photon-drag seul est de 1 ns.

Le faisceau IR pulsé, frappant la surface sensible du photon-drag, provoque un petit éclair de lumière visible. Afin qu'aucune lumière ne remonte la voie optique jusqu'au détecteur, on place un disque en Germanium Ge traité antiréflexion des deux côtés. Le photon-drag, la lentille SL2, ainsi que le disque en germanium sont placés dans une boîte noire afin qu'aucune lumière parasite ne parvienne au photomultiplicateur.

3.4.1.3 Le faisceau d'analyse

Une lampe à arc Mercure-Xénon - HgXe - haute pression, continue, de 200 W (Canrad Hanovia, type 901 BII), constitue la source de radiation U.V-visible. Le faisceau d'analyse est rendu parallèle grâce à une lentille en quartz QL de courte distance focale ($f_l = 5 \text{ cm}$). À l'aide d'un diaphragme A, on réduit le diamètre du faisceau d'analyse de façon à ne considérer que la partie centrale du volume irradié par le laser infra-rouge. Le diamètre du faisceau d'analyse est de l'ordre de 5 ± 2 millimètres. Pour éviter la photolyse du NO_2 au-dessous de 400 nm ¹⁸, on place un filtre passe-haut HP (Schott GG420) qui coupe toutes les longueurs d'onde en-dessous de 400 nm . Après avoir passé au travers de la cellule et du second réflecteur RR2, le faisceau U.V passe à travers un filtre interférentiel UVF (Balzers K40) possédant une transmission maximale $T_{\text{max}} = 76 \%$ à $\lambda = 400 \text{ nm}$ et de largeur de bande passante FWHM = 50 nm . Si l'on veut observer le N_2O_4 , on utilise un filtre à réflexion (Oriol R250) ayant une $T_{\text{max}} = 64 \%$ à $\lambda = 253 \text{ nm}$ et une largeur de bande passante FWHM = 43 nm , en lieu et place du filtre UVF. De

plus, il est nécessaire d'enlever le filtre passe-haut HP. Il faut dans ce cas stopper l'irradiation U.V. lorsqu'on n'effectue pas de mesures, pour éviter la photolyse du NO_2 . Des mesures effectuées, avec un mélange de 10 mb de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, ont montré, qu'après 5 minutes d'irradiation continue sans filtre passe-haut, 3 % du NO_2 présent avait photolysé en NO.

Le détecteur PM est un tube photomultiplicateur (RCA, 1P28A) à neuf dynodes. Le filtre interférentiel UVF est directement monté sur le boîtier du photomultiplicateur afin d'éviter la propagation de toute lumière parasite sur le tube. Le signal de sortie passe par un amplificateur rapide (Produit EPFL) puis est enregistré et mémorisé sur un oscilloscope digital (LeCroy 9420).

Le temps de montée du système de détection est essentiellement limité par la valeur de la résistance R sur le photomultiplicateur, et la longueur du câble coaxial qui relie le photomultiplicateur et l'oscilloscope. Pour le système $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, des résistances comprises entre 500 ohm, pour des concentrations en NO_2 élevées, et 5600 ohm, pour de faibles concentrations en NO_2 , ont été utilisées. Le câble coaxial de 0,5 m de longueur et de capacité linéaire de 100 pFm⁻¹, couplé à la résistance la plus grande, donne un temps de montée $\tau = RC$ de 560 ns. Le choix de la résistance est un compromis entre le temps de montée du système de détection et la sensibilité de la mesure du signal. Une grande résistance donne un grand signal mais également un long temps de montée du système de détection.

3.4.1.4 Réactants

Le SiF_4 (Matheson 99,6 %) est dégazé à 173 K, pour enlever l'oxygène, l'azote, le gaz carbonique etc..., jusqu'à la pression de 10^{-3} mbar. Ensuite, il est dégazé par cinq cycles de pompage à 77 K et réchauffage à température ambiante puis est stocké dans un ballon à T_{amb} .

Le mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ (Matheson 99,5 %) est séché sur du tamis moléculaire de 5 Å (Union Carbide Type AW 500) et est laissé réagir pendant 48 heures avec un excès d'oxygène pour éliminer toutes traces de NO. L'oxygène, l'azote, le gaz carbonique etc... sont ensuite pompés à 173 K, jusqu'à la pression de 10^{-3} mbar. Puis, comme pour le SiF_4 , cinq cycles de pompage/chauffage sont effectués à 77 K. Le mélange est conservé dans un ballon à l'abri de la lumière pour éviter la photolyse.

L'hélium (Carbagas N48) est utilisé sans purification.

3.5 CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons vu précédemment, le principe de la relaxation repose sur une petite perturbation du système en équilibre vers un nouvel équilibre. Par conséquent, le saut de température doit être adapté afin d'obtenir une petite variation de concentration de l'espèce observée

La figure (3.4) montre la concentration de NO_2 à l'équilibre, calculée par l'équation (3.23), pour différentes concentrations initiales de mélange introduites dans la cellule.

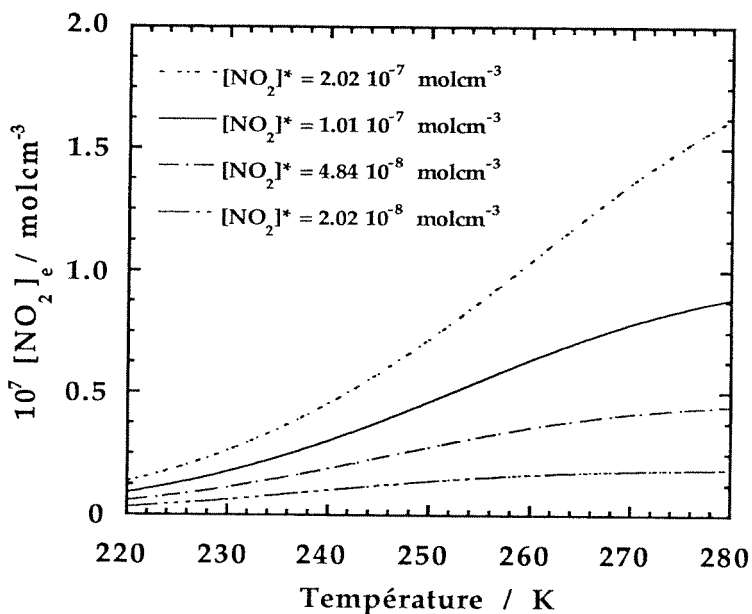


Figure 3.4 : Profils de concentration de NO_2 pour différentes concentrations totales de mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ en fonction de la température.

En choisissant une température correspondant au maximum de la pente des courbes, on observe une variation de $[\text{NO}_2]$ maximale en fonction de la

température. Notre choix s'est porté sur une valeur de 255 K, température correspondant à un $\delta[\text{NO}_2]/\delta T$ maximal.

3.6 DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRE

Le coefficient d'extinction molaire effectif du NO_2 autour de 400 nm a été déterminé pour les conditions optiques de notre système d'analyse représentées sur la figure (3.5) :

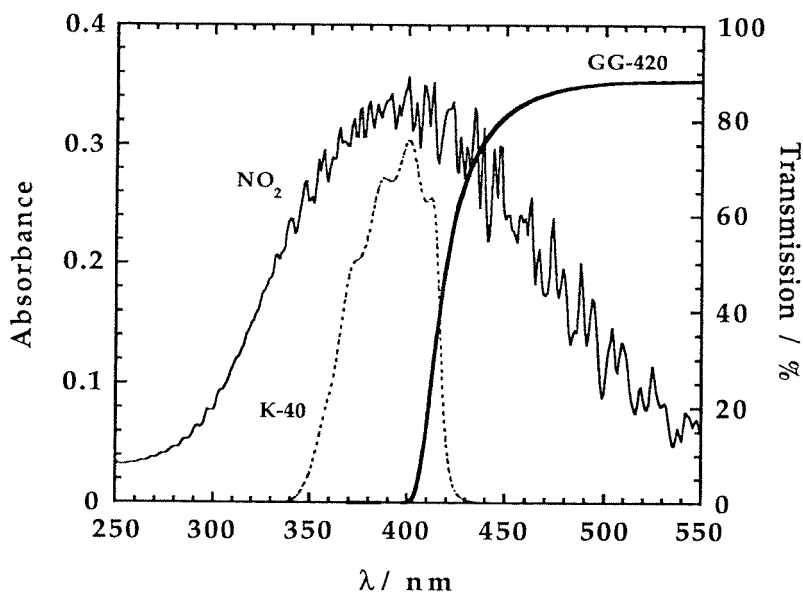


Figure 3.5 : Cette figure montre le domaine des longueurs d'onde dans l'intervalle desquelles on observe le NO_2 . Les courbes GG-420 et K-40 correspondent aux spectres de transmission du filtre passe haut respectivement interférentielle UVF. La courbe du NO_2 correspond au spectre d'absorbance de 2 mbar de mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ à 20 °C pour un trajet optique de 10 cm.

Les mesures d'absorbance s'effectuent en variant la pression totale de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ et en gardant la longueur de la cellule constante. La concentration de NO_2 mesurée peut être déterminée en connaissant la quantité totale de NO_2^* introduite dans la cellule et la valeur de la constante d'équilibre $K_{c,T}$ calculée par (3.22). Nous avons supposé que la constante d'équilibre $K_{c,T}$ était indépendante de la pression totale de NO_2^* du système⁸.

Pour chaque mesure, l'absorbance est relevée lors de l'introduction du mélange dans la cellule, puis lors de l'introduction du gaz inerte. Ces deux mesures permettent de détecter une influence éventuelle de la pression sur l'équilibre ainsi que tous phénomènes de "rejet" de mélange réactionnel hors de la cellule lorsqu'on introduit une grande pression d'un autre gaz. Le flux de gaz inerte, pénétrant dans la cellule, crée des turbulences. On peut suivre ce phénomène en observant la variation de l'absorbance en fonction du temps. Il sera donc nécessaire d'attendre quelques minutes avant d'effectuer les expériences de saut de température afin que le milieu soit à nouveau homogène.

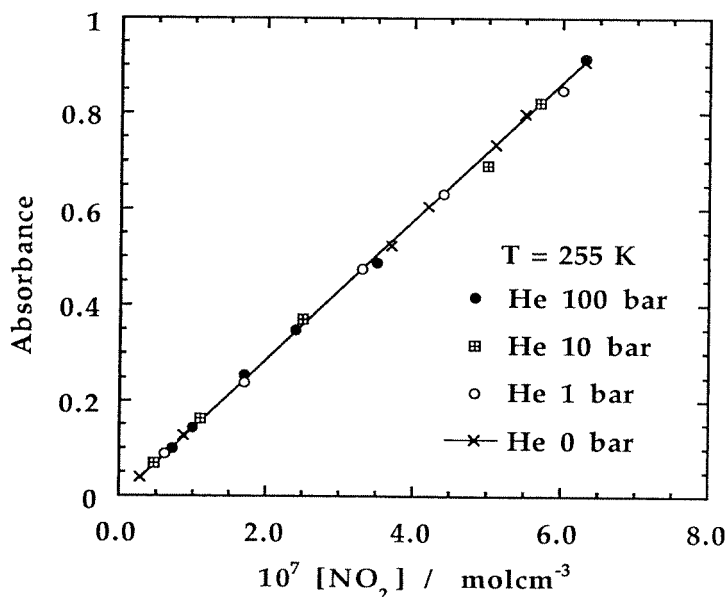


Figure 3.6 : Absorption de l'espèce NO_2 sous différentes pressions de gaz inerte.

La figure (3.6) montre que le coefficient d'absorption molaire effectif du NO_2 suit une relation linéaire et qu'il n'y a pas de dépendance de ce coefficient avec la pression. D'autre part, Gozel²³ a montré qu'il n'y avait pas de dépendance avec la température entre $-40\text{ }^\circ\text{C}$ et $+10\text{ }^\circ\text{C}$, domaine de températures dans lequel on a effectué nos expériences.

On obtient finalement, par régression linéaire de la droite de la figure (3.6), un coefficient d'extinction molaire effectif :

$$\epsilon_{\text{eff}} = 144 \pm 3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

3.7 DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE

Pour chaque expérience de saut de température, on mesure l'absorbance trois fois: lors du remplissage de la cellule avec le mélange de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, après l'introduction du gaz inerte et enfin avant et après la vidange de la cellule. Ces mesures sont comparées entre elles et avec la valeur obtenue par l'intermédiaire de la relation (3.23). De cette manière on a une information sur la possibilité d'une perturbation du système par un défaut d'étanchéité de la cellule, par réaction aux parois ou par photolyse de l'espèce mesurée. Les mesures effectuées après l'introduction du gaz inerte doivent se faire dans un intervalle de 1-10 minutes, suivant la pression de gaz introduite, afin que le milieu soit thermiquement homogène.

La figure (3.7) montre une trace obtenue sur l'oscilloscope en observant l'apparition du NO_2 après un saut de température de 2,8 K. Ce signal est obtenu après moyennage de 100 coups laser. On peut voir que le nouvel équilibre est atteint après environ 1 ms. On est dans une situation décrivant bien le grand avantage du moyennage de signaux. Sachant qu'un moyennage sur 100 coups représente un gain de 10 dans le rapport signal à bruit, on se rend compte qu'une mesure en un coup laser ne donnerait pas une grande précision. La figure (3.8) montre la même expérience, mais avec une échelle de temps 200 fois plus grande. On peut voir que le système retourne à la position d'équilibre initiale, $T = 255\text{ K}$, environ 100 ms après le saut de température. Ce retour est dû aux échanges thermiques aux parois de la cellule. Le signal, avant et après la mesure, se retrouve au même niveau d'intensité. L'observation de cette valeur, au cours de l'expérience, nous donne une information sur le bon déroulement de l'expérience.

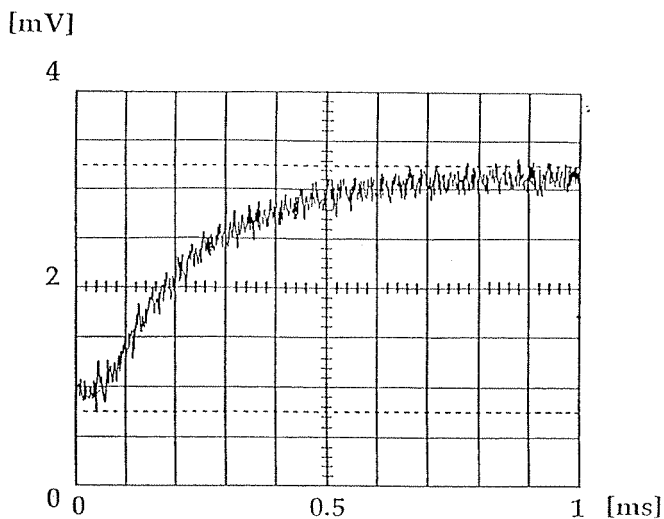


Figure 3.7 : Trace obtenue en observant l'espèce NO_2 . Le signal est moyenné sur 100 mesures. La cellule est remplie avec 100 μbars de SiF_4 , 2,1 mbars de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ et 1 bar d'hélium. La température initiale est de 255 K.

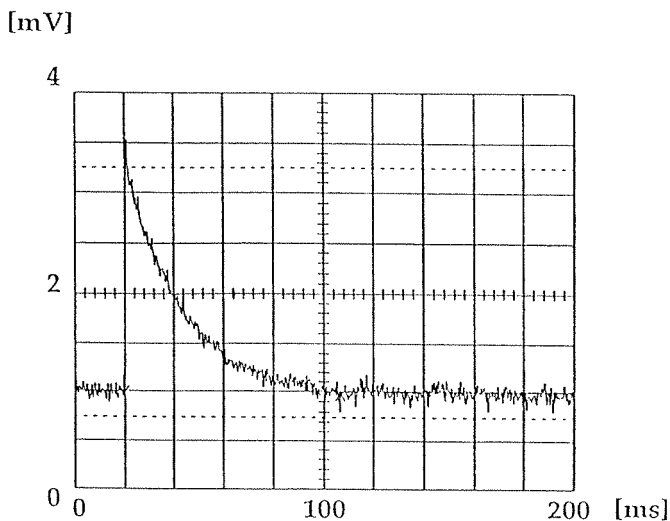


Figure 3.8 : Trace obtenue en observant l'espèce NO_2 dans les mêmes conditions que pour la figure (3.7) mais avec une échelle de temps 200 fois plus grande.

Afin de déterminer les constantes de vitesse k_{rec} et k_{diss} selon les équations (3.13) et (3.14), il est nécessaire de calculer la concentration de NO_2 , ainsi que la constante d'équilibre du système à la nouvelle température.

Conditions initiales : $[\text{NO}_2]^* = 1,70 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$ donnée par la pression de NO_2^* introduite dans la cellule et calculé par la loi des gas parfaits.

$[\text{NO}_2]_i = 5,50 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$ donnée par l'absorbance et calculée par la loi de Lambert-Beer.

$I_{t=0} = 180 \text{ mV}$ signal délivré par le tube photomultiplicateur lorsque la cellule contient le mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ thermostatisé à 255 K.

Après le saut de température, le signal $I_{t=0}$ a diminué de 2,25 mV, correspondant à :

$[\text{NO}_2]_f = 5,96 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$ donnée par l'absorbance et calculée par la loi de Lambert-Beer.

On peut ainsi déduire la valeur de $[\text{N}_2\text{O}_4]_f$ par le bilan de masse et calculer la constante d'équilibre à la température finale. On obtient $K_{C,Tf} = 1,79 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$ correspondant à une température finale de 257,8 K.

Pour déterminer la constante de relaxation du système, il faut prendre le signal donné par la figure (3.7) et le transformer selon l'équation (3.18). La constante de relaxation $1/\tau$ peut être tirée de la régression linéaire de la droite de la figure (3.9).

La constante $1/\tau$ obtenue par régression vaut $5300 \pm 180 \text{ s}^{-1}$. On peut ainsi calculer la constante de vitesse de recombinaison en vertu de la relation (3.13) :

$$k_{\text{rec}} = (1,28 \pm 0,05) 10^{10} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

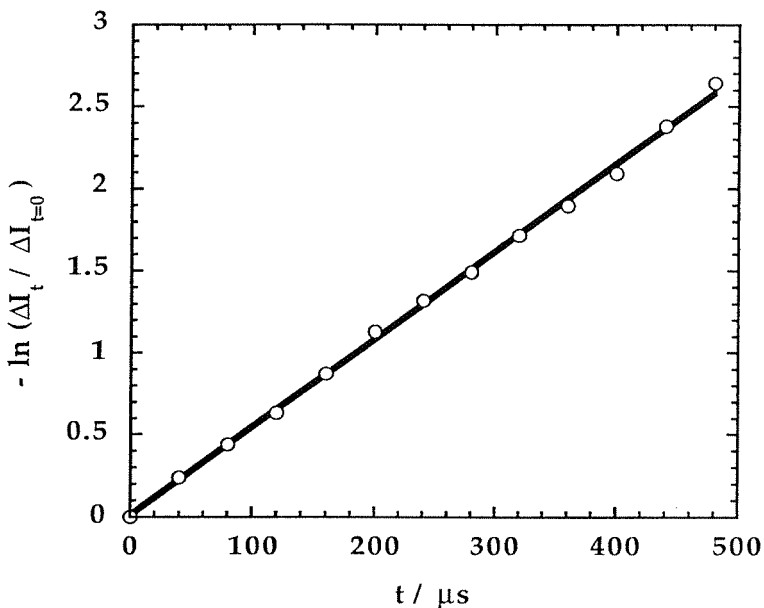


Figure 3.9 : Linéarisation du signal de la figure (3.7).

3.8 RESULTATS

3.8.1 EFFETS DE LA PRESSION DE NO₂^{*} SUR LA VITESSE DE RECOMBINAISON

Les domaines de basse pression et du fall-off sont caractérisés par une dépendance de la constante de vitesse de recombinaison du NO₂ en fonction de la concentration et de la nature du gaz présent dans le mélange. Une courbe fall-off n'est correcte que si l'efficacité collisionnelle de chaque espèce, présente dans le milieu réactionnel, est pareille. Si ce n'est pas le cas, il faut que le processus d'activation / désactivation soit gouverné par un seul gaz, qui se trouvera en large excès.

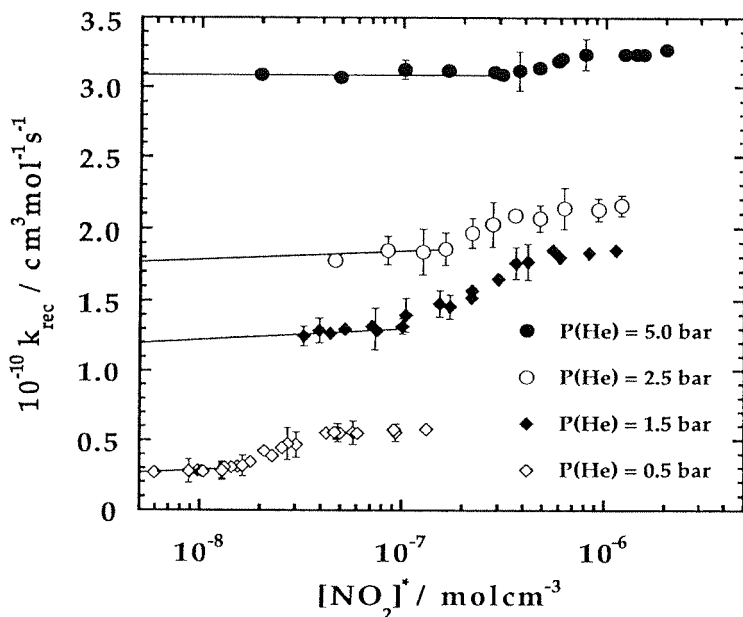


Figure 3.10 : Influence de la concentration de NO_2^* et de la pression du gaz thermalisateur sur la constante de vitesse de recombinaison du système $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

La figure (3.10) montre la dépendance, à 255 K, de la constante de vitesse de recombinaison k_{rec} en fonction de la concentration totale de NO_2 pour différentes pressions de gaz thermalisateur. La pression partielle de SiF_4 et/ou la fluence du faisceau laser sont ajustées proportionnellement à la pression d'hélium afin que l'on obtienne dans toutes les conditions expérimentales un saut de température de $2 \pm 1 \text{ K}$. Chaque point représenté sur le graphique correspond à un minimum de trois expériences. Les barres d'erreur englobent une erreur de 2σ .

A haute pression d'hélium ($P(\text{Ar}) > 10 \text{ bar}$) la constante de vitesse de recombinaison k_{rec} n'est pas une fonction de la concentration totale de NO_2^* . Par contre, lorsque la pression est inférieure à 10 bar, la constante de vitesse devient une fonction de la concentration totale de NO_2^* .

Ce graphique montre des courbes en forme d'escalier. A basse pression d'hélium (0,5 bar), la constante de vitesse augmente d'un facteur deux, lorsque la concentration de NO_2^* passe de $5 \cdot 10^{-9} \text{ molcm}^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$. Quand la pression du gaz thermalisateur augmente, la hauteur de l'escalier diminue, et le point d'inflexion (situé à environ $2 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$ pour 0,5 bar d'hélium) est déplacé vers des valeurs de concentration de NO_2^* plus élevées. Au-delà de 10 bar de pression d'hélium, on n'observe plus de dépendance de k_{rec} avec la concentration de NO_2^* . Le processus d'activation / désactivation par collisions est alors entièrement dominé par l'hélium.

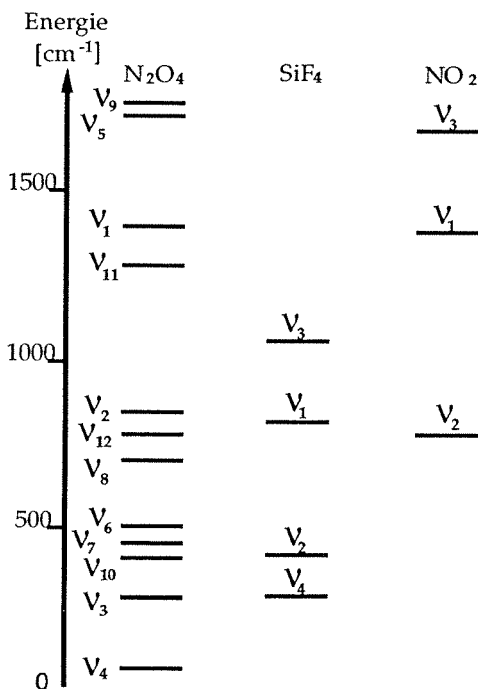


Figure 3.11 :

Niveaux vibrationnels fondamentaux du N_2O_4 , du NO_2 et du SiF_4 tirés des tables JANAF¹.

Cette différence de régime entre les "basses concentrations" et les "hautes concentrations" de NO_2^* , s'explique par la non-thermalisation du milieu réactionnel à "hautes concentrations" de NO_2^* . La figure (3.11), montre qu'il existe un assez grand nombre de modes de vibration du N_2O_4 et du SiF_4 qui possèdent

des énergies voisines. Le laser CO_2 excite le niveau ν_3 du SiF_4 à 1031 cm^{-1} . La probabilité d'un transfert vibration-vibration entre le SiF_4 excité et le N_2O_4 est beaucoup plus grande qu'avec le NO_2 . Probabilité d'autant plus grande si l'on tient compte de toutes les harmoniques et combinaisons des fréquences fondamentales non représentées dans la figure (3.11) ci-dessus.

A basse pression d'hélium et haute concentration de NO_2^* , ce transfert vibration-vibration peut dominer le processus de thermalisation.

A haute pression d'hélium le nombre de collisions entre le SiF_4^{\neq} et l'hélium devient dominant et on n'observe plus l'influence du transfert vibration-vibration entre le N_2O_4 et le SiF_4^{\neq}

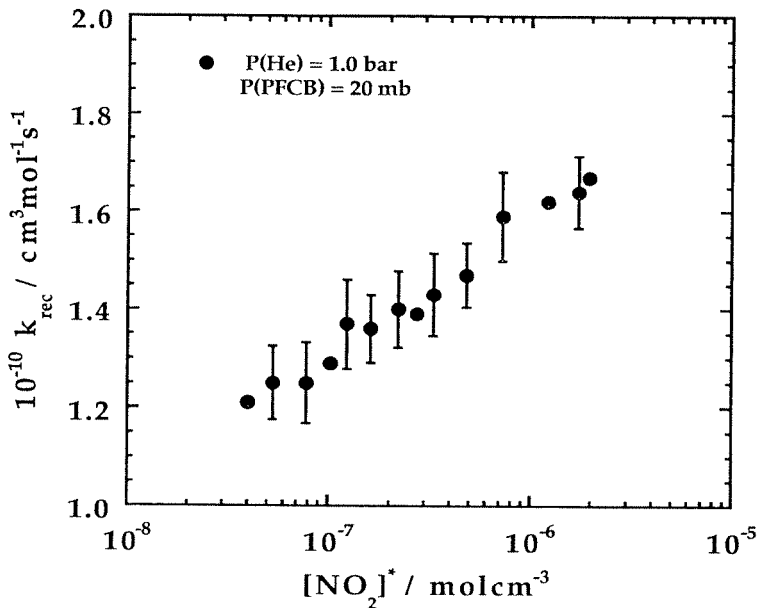


Figure 3.12 : Effets du perfluorocyclobutane sur la constante de vitesse de recombinaison.

Afin de confirmer cette explication, nous avons fait des expériences avec un autre sensibilisateur, le perfluorocyclobutane. Pour effectuer cette expérience, nous avons dû accorder le laser sur la ligne 9R(22) à 9,261 μm . Cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption du perfluorocyclobutane dans la région d'émission du laser CO_2 . La figure (3.12) montre les résultats obtenus. Dans ce cas la forme de courbe en escalier n'est pas détectée dans l'intervalle de concentration mesuré.

Dans l'expérience reportée à la figure (3.12), la pression partielle du perfluorocyclobutane est environ 200 fois plus élevée que celle du SiF_4 sous les mêmes conditions de pression d'hélium. Le perfluorocyclobutane²⁴ possède également des niveaux de vibration qui peuvent permettre un transfert d'énergie intermoléculaire vibration-vibration avec le N_2O_4 . Il possède également plus de niveaux de vibration que le SiF_4 . De plus la différence d'énergie entre les niveaux de vibration $v=1$ et $v=0$ est plus petite que pour le SiF_4 . De ce fait, la molécule de perfluorocyclobutane se relaxe plus rapidement que le SiF_4 et favorise la thermalisation au profit du transfert d'énergie intermoléculaire vibration-vibration avec le N_2O_4 .

Pour vérifier cette explication, nous avons fait une autre expérience dont les résultats sont représentés sur la figure (3.13). Les courbes présentées sur cette figure ont été réalisées sous la même pression d'hélium de 0,9 bar. La fluence du faisceau laser (0,3 Jcm^{-2}), l'énergie déposée dans le volume irradié, et le saut de température de 2 ± 1 degrés, sont indépendants de la concentration de SiF_4 . Pour le cas où l'on utilise 0,2 mbar de SiF_4 , le laser est accordé sur la ligne 9P(36) à 9,694 μm . Lorsque la concentration de SiF_4 est dix fois plus élevée, le laser est accordé sur la ligne 9P(26) à 9,603 μm , longueur d'onde correspondant à un coefficient d'absorption dix fois moins grand (c.f figure 3.2).

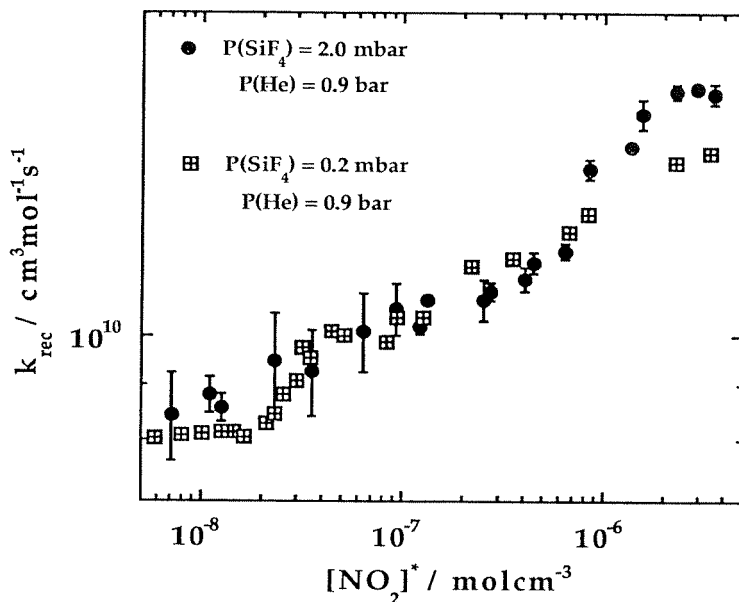


Figure 3.13 : Influence de la concentration du SiF₄ sur la constante de vitesse de recombinaison k_{rec} .

La figure ci-dessus montre un déplacement du point d'inflexion de la concentration $\text{NO}_2^* = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ à $\text{NO}_2^* = 9 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, pour une pression partielle de SiF₄ de 0,2 mbar respectivement 2,0 mbars. Ce déplacement à de plus hautes concentrations correspond à une plus grande concentration de N₂O₄ dans le milieu réactionnel. Cette dernière est nécessaire à la désactivation du SiF₄, lui-même en plus grande quantité, par transfert d'énergie V-V intermoléculaire afin d'obtenir un milieu non-thermalisé.

En résumé, on peut dire que les expériences faites avec le perfluorocyclobutane donnent un milieu réactionnel thermalisé. Le nombre de collisions entre le gaz thermalisateur et le sensibilisateur favorisent un transfert d'énergie V-R et V-T homogène et rapide dans la cellule. Pour les expériences effectuées avec le SiF₄, on a mis en évidence un effet de transfert d'énergie V-V intermoléculaire entre le sensibilisateur et le N₂O₄. Cet effet est caractérisé par le déplacement du point

d'inflexion à de plus hautes concentrations de NO_2^* , pour une augmentation de la pression de sensibilisateur. Ce déplacement vers des concentrations plus élevées se justifie par la nécessité d'avoir plus de N_2O_4 dans le milieu réactionnel pour créer l'effet de non-thermalisation.

Finalement, en se reportant de nouveau à la figure (3.10), on peut voir, avant et après l'escalier, une dépendance linéaire de la constante de vitesse de recombinaison k_{rec} en fonction de la concentration de NO_2^* . La relation entre la concentration de NO_2^* et la constante de vitesse met en évidence une efficacité collisionnelle du système $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ supérieure à celle de l'hélium, puisque la vitesse augmente avec la concentration de NO_2^* . En posant :

$$k_{\text{rec}} = \beta_{\text{NO}_2^*}[\text{NO}_2^*] + \beta_{\text{He}}[\text{He}] \quad (3.24)$$

on peut déterminer l'efficacité relative du système en faisant une régression linéaire de $k_{\text{rec}} = f([\text{NO}_2^*])$. On obtient ainsi²³ :

$$\frac{\beta_{\text{NO}_2^*}}{\beta_{\text{He}}} = \frac{\text{pente de la droite} \times [\text{He}]}{\text{ordonnée à l'origine}} \quad (3.25)$$

[He] est la concentration du gaz thermalisateur sous laquelle la courbe a été établie.

D'après les résultats obtenus, on déduit que le système $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ est environ 20 fois plus efficace que l'hélium dans un processus d'activation / désactivation. Des mesures à plus basses températures²³, dans des conditions où le rapport $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ est plus petit, montrent que l'efficacité du mélange diminue. On en déduit que le NO_2 est plus efficace que le N_2O_4 pour un transfert d'énergie. Ce résultat paraît surprenant à première vue étant donné que le N_2O_4 possède un plus grand nombre de modes de vibration que le NO_2 . Une explication possible de cette plus grande efficacité du système $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ est la formation de complexes intermédiaires entre le NO_2 et le N_2O_4 pouvant accélérer la relaxation^{25,26}. De plus, la relaxation de molécules de basses énergies internes peut être accélérée par un transfert d'énergie résonnant lors d'une collision^{27,28}.

3.8.2 DOMAINE FALL-OFF DE LA REACTION $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

La courbe fall-off expérimentale complète à 255 K est représentée sur la figure (3.14). Le domaine des pressions étudiées, 0,3 à 200 bar, correspond au domaine fall-off de la réaction.

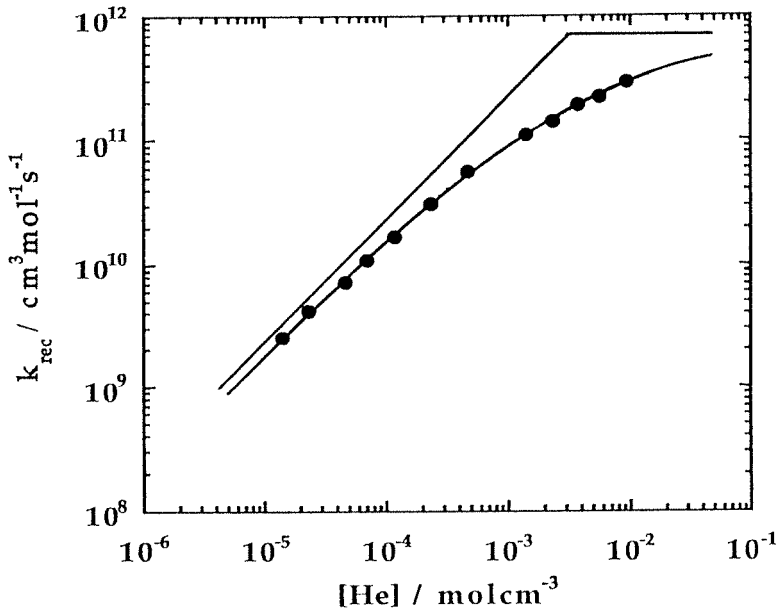


Figure 3.14 : Courbe fall-off de la réaction $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{He} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + \text{He}$ à la température de 255 K.

Chaque point représenté sur le graphique correspond à la valeur de la constante de recombinaison des courbes de la figure (3.10) extrapolé à $\text{NO}_2^* = 0$. L'extrapolation s'est faite de deux manières, d'une part par régression linéaire des valeurs obtenues par l'expérience, et d'autre part par extrapolation graphique. Les deux méthodes donnent des résultats très proches. Dans le cas d'une courbe en escalier, c'est la partie thermalisée qui est utilisée pour déterminer la valeur de la constante de vitesse. En effectuant l'extrapolation à $\text{NO}_2^* = 0$, on annule le

premier terme de la relation (3.24) et on a ainsi un processus d'activation/désactivation entièrement dominé par un seul gaz, l'hélium.

Les valeurs des constantes limites à haute et à basse pression sont obtenues par extrapolation des mesures représentés par les points. La courbe fall-off est ajustée à partir des constantes limites à l'aide du modèle de Troe²⁹ basé sur la résolution des intégrales de Kassel. On obtient pour les deux limites les valeurs expérimentales suivantes :

$$k_{\text{rec}}^{\text{O,wc}} = (2,1 \pm 0,2) 10^{14} \text{ [He] cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{rec}}^{\infty} = (7,0 \pm 0,7) 10^{11} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

L'erreur, sur les valeurs ci-dessus, est donnée par le domaine dans lequel une courbe fall-off peut être tracée au travers des points expérimentaux en tenant compte de leurs erreurs respectives. On peut envisager une incertitude des valeurs limites comprise entre 20 et 30 %. Cette incertitude est certainement plus grande à haute pression où les valeurs mesurées décrivent moins bien la courbe fall-off.

Les résultats complets du fall-off sont répertoriés dans l'annexe A.

3.8.3 DETERMINATION D'UNE RELATION DE TYPE ARRHENIUS

La dépendance de la constante de vitesse avec la température est un point important de la cinétique. La relation d'Arrhénius donne accès au facteur préexponentiel et à l'énergie d'activation. Ces deux paramètres permettent de caractériser le type de réaction.

Afin de déterminer ces variables, une courbe fall-off a été mesurée pour des températures de 260, 268 et 273 K. Comme pour le cas de la figure (3.14), une constante de vitesse de recombinaison à basse et haute pression a été extrapolée. A partir des données obtenues entre 255 et 273 K, on peut en déduire une relation d'Arrhénius.

Pour le domaine haute pression on obtient :

$$k_{\text{rec}}^{\infty} = \left(7,7 \pm \frac{5,5}{2,9} \right) 10^{12} \exp\left(-\frac{(612 \pm \frac{164}{151})}{T}\right) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{diss}}^{\infty} = \left(1,3 \pm \frac{0,8}{0,5} \right) 10^{17} \exp\left(-\frac{(7137 \pm \frac{141}{151})}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

Les énergies d'activation correspondantes sont de $(1,2 \pm 0,3)$ kcalmol⁻¹ pour la réaction de recombinaison et de $(14,2 \pm 0,3)$ kcalmol⁻¹ pour la réaction de dissociation. Ces résultats sont en bon accord avec les données de Carrington⁶ prédisant une énergie d'activation nulle pour la réaction de recombinaison $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ mesurée dans l'azote à 25 °C.

Le facteur préexponentiel donne une information sur la structure du complexe activé^{31,32}. La dissociation d'une molécule polyatomique de type A-B (A,B = NO₂) en deux plus petites molécules implique la conversion de six modes de vibration de la molécule réactante en trois nouvelles translations et trois nouvelles rotations des produits. Ces six modes correspondent à :

- L'étirement de la liaison A-B, relativement à la coordonnée de réaction.
- La rotation interne autour de la liaison A-B.
- Deux modes d'oscillation ("rocking mode") ou de rotation de A relativement à l'axe A-B.
- Deux modes d'oscillation ou de rotation de B relativement à l'axe A-B.

Ces grands changements de géométrie de la molécule réactante, par rapport au produit, influencent beaucoup l'entropie de la réaction. Le facteur préexponentiel à haute pression est relié à l'entropie du complexe activé selon la relation :

$$A_{\infty} = \frac{2,718 \text{ kT}}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{k}\right) \quad (3.26)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = S^{\ddagger} - S$$

On peut voir qu'un grand changement d'entropie entre le complexe activé et la molécule réactante donne un grand facteur préexponentiel. Les réactions de dissociation du type $A-B \rightarrow A + B$ sont caractérisées par un facteur préexponentiel de $10^{16 \pm 1} \text{ s}^{-1}$. Au vu de nos résultats, on peut raisonnablement dire que la réaction de dissociation du N_2O_4 en $2NO_2$ fait partie de ce type de réaction.

Pour le domaine des basses pressions nous avons également établi des relations d'Arrhénius pour la recombinaison et la dissociation.

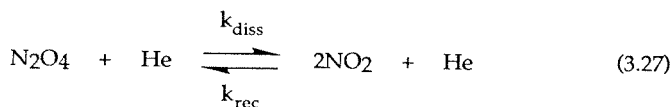
$$\frac{k_{\text{rec}}^{o,wc}}{[\text{He}]} = \left(0,12 \pm \begin{matrix} 1,1 \\ 0,1 \end{matrix} \right) 10^{11} \exp\left(-\frac{(2501 \pm 610)}{T}\right) \quad \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

$$\frac{k_{\text{diss}}^{o,wc}}{[\text{He}]} = \left(0,21 \pm \begin{matrix} 1,7 \\ 0,1 \end{matrix} \right) 10^{15} \exp\left(-\frac{(4030 \pm 545)}{T}\right) \quad \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

3.9 CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

Les réactions unimoléculaires de dissociation, et à l'inverse de recombinaison, en phase gazeuse sont gouvernées par une compétition complexe entre le transfert d'énergie par collisions et le processus de réarrangement intramoléculaire. Il apparaît raisonnable de séparer ces deux aspects. D'une part le domaine limité par les basses pressions et d'autre part le domaine limité par les hautes pressions. La région intermédiaire, appelée fall-off, est décrite par la combinaison de ces deux limites.

Dans les pages qui suivent, les calculs des constantes limites et de la région fall-off vont être exposés en détail pour le système :



3.9.1 LIMITE BASSE PRESSION

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, le processus de transfert d'énergie intermoléculaire constitue l'étape déterminante de la réaction thermique pseudo-unimoléculaire, dans la limite basse pression. La constante de vitesse peut être exprimée par le produit de la constante de vitesse pour des collisions fortes, et par un facteur quantifiant l'efficacité du transfert d'énergie lors de collisions. Ce facteur vaut théoriquement l'unité si chaque collision entre une molécule réactante et le gaz thermalisateur conduit à un transfert d'énergie suffisant pour que la réaction se déroule. Dans ce cas, on parle de collision forte. D'après l'équation (3.27), on exprime la constante de vitesse à basse pression pour la dissociation par :

$$k_{\text{diss}}^{\text{o,wc}} = \beta_c k_{\text{diss}}^{\text{o,sc}} \quad (3.28)$$

"wc" = weak collider ou faible collision

"sc" = strong collider ou forte collision

La constante de vitesse $k_{\text{diss}}^{\text{o,sc}}$ est exprimée par :

$$k_{\text{diss}}^{\text{o,sc}} = [M] Z_{\text{LJ}} \int_{E_0}^{\infty} f(E) dE \quad (3.29)$$

[M] est la concentration du gaz thermalisateur, Z_{LJ} la fréquence de collisions selon Lennard-Jones, E_0 l'énergie au seuil de dissociation et $f(E)$ la population à l'équilibre des états excités.

L'évaluation de l'intégrale de l'équation (3.29) constitue la difficulté majeure dans le calcul de $k_{\text{diss}}^{\text{o,sc}}$. Il est toutefois possible, grâce à la connaissance de certaines données physiques des réactants et des produits, d'estimer au plus près une valeur pour $k_{\text{diss}}^{\text{o,sc}}$ avec un bon niveau de confiance. Le modèle proposé par Troe³³⁻³⁵ constitue la base des calculs présentés dans ce chapitre. Selon ce modèle, l'équation (3.29) devient :

$$k_{\text{diss}}^{\text{o,wc}} = [M] \beta_c Z_{\text{LJ}} \frac{\rho_{\text{vib,h}}(E_0) kT}{Q_{\text{vib}}} \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) F_{\text{anh}} F_E F_{\text{rot}} F_{\text{rot int}} \quad (3.30)$$

La constante de vitesse de recombinaison est calculée par l'intermédiaire de la constante d'équilibre :

$$k_{\text{rec}}^{\text{o,wc}} = \frac{k_{\text{diss}}^{\text{o,wc}}}{K_{\text{C,T}}} \quad (3.30')$$

L'équation (3.30) possède quelques termes qu'il est nécessaire d'évaluer pour la réaction étudiée:

3.9.1.1 Evaluation de la fréquence de collisions selon Lennard-Jones : Z_{LJ}

Z_{LJ} détermine la fréquence à laquelle ont lieu les transferts d'énergie entre des molécules décrites par un potentiel de type Lennard-Jones, et est donné par :

$$Z_{\text{LJ}} = N_{\text{A}} \sigma_{\text{A-M}}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\Pi \mu_{\text{A-M}}}} \Omega_{\text{A-M}}^{(2,2)*} \quad (3.31)$$

N_{A} est le nombre d'Avogadro

$\sigma_{\text{A-M}} = \frac{\sigma_{\text{A}} \sigma_{\text{M}}}{2}$ correspond au diamètre de collision selon Lennard-Jones

$\mu_{\text{A-M}} = \frac{m_{\text{A}} m_{\text{M}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{M}}}$ correspond à la masse réduite

$\Omega_{\text{A-M}}^{(2,2)*}$ est l'intégrale de collision selon Lennard-Jones

L'intégrale de collision selon Lennard-Jones décrit le transport des molécules, en terme de force intermoléculaire et de collisions dynamiques, entre les espèces A et M. $\Omega_{\text{A-M}}^{(2,2)*}$ est une intégrale réduite qui tient compte des déviations par rapport au modèle idéal des sphères rigides. Tabulée dans Hirschfelder², elle peut être approximée par l'équation :

$$\Omega_{\text{A-M}}^{(2,2)*} \cong \left[0.697 + 0.5185 \log \left(\frac{kT}{\epsilon_{\text{A-M}}} \right) \right]^{-1} \quad (3.32)$$

ϵ_{A-M} est la profondeur du puits de potentiel selon Lennard-Jones.

L'erreur maximale de cette évaluation est de 2,5 % dans le domaine:

$$3 \leq \frac{kT}{\epsilon_{A-M}} \leq 300$$

Evaluation pour le système N_2O_4/He :

$$T = 258 \text{ K}$$

$$A = N_2O_4 \quad \sigma = 5,0 \text{ \AA} \quad [\text{réf : 2}] \quad m = 92 \text{ gmol}^{-1} \quad \epsilon/k = 500 \text{ K} \quad [\text{réf : 2}]$$

$$M = He \quad \sigma = 2,6 \text{ \AA} \quad [\text{réf : 2}] \quad m = 4 \text{ gmol}^{-1} \quad \epsilon/k = 10,2 \text{ K} \quad [\text{réf : 2}]$$

$$\mu = 3,83 \text{ gmol}^{-1} \quad \sigma_{A-M} = 3,8 \text{ \AA} \quad \epsilon_{A-M}/k = (\epsilon_A/k * \epsilon_M/k)^{1/2} = 71,4 \text{ K}$$

$$\rightarrow \Omega_{A-M}^{(2,2)*} = 1,02$$

$$Z_{LJ} = 1,05 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3.9.1.2 Efficacité collisionnelle : βc

L'efficacité collisionnelle βc contient deux termes distincts.

- Le premier, $\beta c \sigma$, est donné par le rapport entre le transfert d'énergie selon la fréquence de collisions totale, $Z(E)$, et la fréquence de collisions selon Lennard-Jones, Z_{LJ} . $\beta c \sigma$ a été évalué pour différents gaz M^{36-38} et peut être estimé égal à 1.

- Le deuxième terme, $\beta c \Delta E$, dépend de l'énergie moyenne transférée par collision. Dans le cas limite des collisions faibles, $\beta c \Delta E < 1$.

$\beta c = \beta c \sigma \cdot \beta c \Delta E$ est un paramètre à ajuster de cas en cas suivant le système étudié.

Pour le système N_2O_4/NO_2 dans l'hélium³⁹⁻⁴² :

$$\beta c(He) = 0,15$$

3.9.1.3 Densité d'états harmoniques : $\rho_{vib,h}(E_0)$

La densité d'états des oscillateurs harmoniques peut être obtenue de manière exacte par l'algorithme de Beyer-Swinehart-Stein-Rabinovitch⁴⁰. Whitten et

Rabinovitch⁴¹ ont proposé un modèle simple pour calculer cette densité d'états, aboutissant à la relation suivante:

$$\rho_{\text{vib,h}}(E) = \frac{(E + a(E)E_z)^{s-1}}{s (s-1)! \prod_{i=1}^s (h\nu_i)} \quad (3.33)$$

ν_i = fréquence des vibrations fondamentales

s = nombre d'oscillateurs

$E = E_0$ = seuil d'énergie de dissociation, mesuré depuis le niveau fondamental

E_z = énergie au point zéro, mesuré depuis le fond du puits de potentiel

Le facteur empirique de Whitten-Rabinovitch $a(E)$ est défini par :

$$a(E) = 1 - \beta^* \omega \quad (3.34)$$

$a(E)$ dépend de la distribution des fréquences de vibration moléculaire. La valeur est faible pour une molécule qui possède des fréquences de vibration différentes. Au contraire, $a(E)$ est élevé pour des molécules possédant des fréquences de vibration similaires. La dispersion de ces fréquences peut être mesurée par sa déviation standard. Elle est représentée par le paramètre β^* , appelé " modified frequency dispersion parameter " et défini par :

$$\beta^* = \frac{(s-1)}{s} \left[s + \frac{r}{2} + \frac{[2,3]}{2} \right] \frac{\sum_{i=1}^s \nu_i^2}{\left(\sum_{i=1}^s \nu_i \right)^2} \quad (3.35)$$

s = nombre d'oscillateurs = 12 pour N_2O_4

ν_i = fréquence des vibrations fondamentales

r = nombre de rotations internes libres

La valeur de β^* varie de l'ordre de l'unité, pour les molécules ayant des fréquences de vibration similaires, à environ deux, pour les molécules ayant un large spectre de fréquences. Cette valeur tient également compte de la contribution des rotations externes de la molécule par l'intermédiaire du facteur entre crochets. Le nombre 2 correspond à une molécule linéaire, le nombre 3 à une molécule non linéaire.

$a(E)$ dépend également de l'énergie et augmente avec une augmentation de celle-ci. Cette dépendance est décrite par :

$$\log(\omega) = -1.0506 \left(\frac{E}{E_z} \right)^{0.25} \quad \text{pour } E > E_z \quad (3.36)$$

$$\omega^{-1} = 5 \left(\frac{E}{E_z} \right) + 2,73 \sqrt{\frac{E}{E_z}} + 3,51 \quad \text{pour } E < E_z \quad (3.37)$$

Evaluation pour le système N_2O_4/He :

Les fréquences fondamentales utilisées pour les calculs, ainsi que les modes de vibration correspondants sont donnés par la figure (3.15).

$$E_0 = 2\Delta H_{0,f}^{\circ}(\text{NO}_2) - \Delta H_{0,f}^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) = 53 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i = 59,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$s = 3N - 6 = 12 \quad (\text{c.f figure 3.15})$$

$r = 0$ il n'y a pas de rotation libre dans la molécule⁴³

$$\beta^* = 1,47$$

$E_0 < E_z$, on applique (3.37) pour calculer ω

$$\omega = 9,45 \cdot 10^{-2}$$

$$a(E_0) = 0,89$$

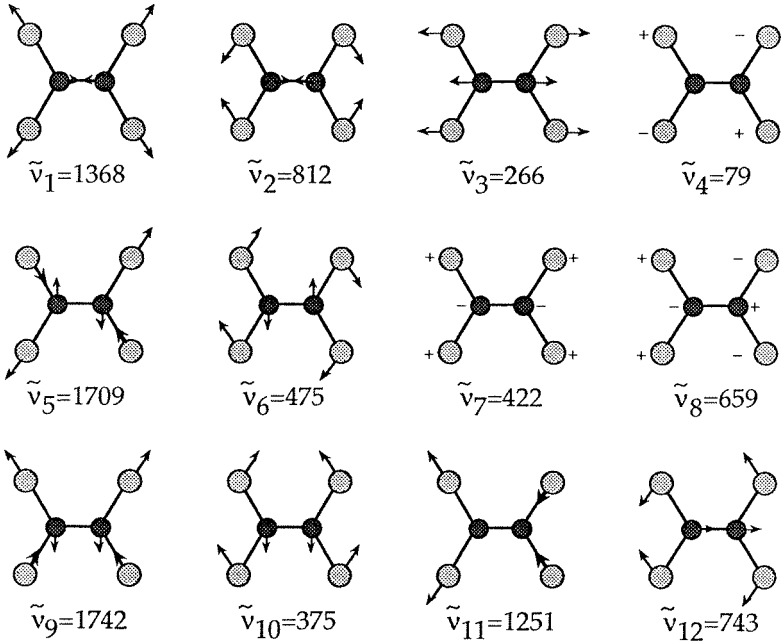
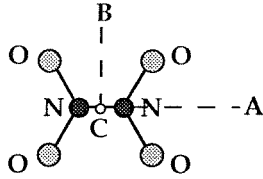


Figure 3.15 : Modes de vibration de la molécule N_2O_4 . Les fréquences de vibration en cm^{-1} sont tirées de la littérature ⁴³⁻⁴⁵.

On obtient finalement la densité d'états harmoniques :

$$\rho_{\text{vib,h}}(E_0) = 14,1 \text{ molJ}^{-1}$$

3.9.1.4 Fonction de partition vibrationnelle : Q_{vib}

Par définition, la fonction de partition de vibration est donnée par :

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^s \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (3.38)$$

En prenant les fréquences de vibration de la figure (3.25), on obtient :

$$Q_{\text{vib}} = 5,18$$

3.9.1.5 Facteur de correction dû à l'anharmonicité : F_{anh}

Le facteur de correction F_{anh} tient compte de l'anharmonicité de la molécule au seuil de dissociation E_0 . Ce facteur s'exprime³⁴ ainsi:

$$F_{\text{anh}} = \frac{\rho_{\text{vib}}(E_0)}{\rho_{\text{vib,h}}(E_0)} \quad (3.39)$$

$\rho_{\text{vib}}(E_0)$ = densité d'états anharmoniques.

On peut approximer ce facteur avec un bon niveau de confiance³⁴ en considérant que la réaction donne lieu à la disparition de m oscillateurs anharmoniques d'énergie E_0 , $(s - m)$ oscillateurs harmoniques classiques restant inchangés. Ainsi :

$$F_{\text{anh}} \cong \left[\frac{(s-1)^m}{(s-\frac{3}{2})^m} \right] \quad (3.40)$$

La relation (3.40) donne une bonne approximation du facteur F_{anh} dans la plupart des cas.

Evaluation pour le système N_2O_4/NO_2 :

$$s = 12$$

La réaction de dissociation du N_2O_4 donne deux molécules de NO_2 . Chacune d'elles possède trois oscillateurs harmoniques. Par conséquent, lors de la réaction, nous avons conservation de six oscillateurs harmoniques.

$$m = 12 - 6 = 6$$

La réaction donne lieu à la disparition de 6 oscillateurs anharmoniques.

$$F_{\text{anh}} = 1,32$$

3.9.1.6 Dépendance de la densité d'états avec l'énergie : F_E

Par définition³⁴, on peut écrire :

$$F_E = \int_{E_0}^{\infty} \frac{1}{kT} \frac{f(E)}{f(E_0)} dE \quad (3.41)$$

$f(E)$ correspond à la distribution de l'énergie selon Boltzmann. On peut réécrire (3.41):

$$F_E = \int_{E_0}^{\infty} \frac{1}{kT} \frac{\rho_{\text{vib}}(E)}{\rho_{\text{vib},h}(E_0)} \exp\left(-\frac{(E - E_0)}{kT}\right) dE \quad (3.42)$$

On peut, par approximations, évaluer cette intégrale par une somme tant que (3.33) est vérifiée. On obtient alors :

$$F_E = \sum_{\nu=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-\nu)!} \left(\frac{kT}{E_0 + a(E_0)E_z} \right)^{\nu} \quad (3.43)$$

Dans la majorité des cas quelques termes suffisent. Si l'on est en présence d'une molécule possédant des rotations internes libres, ou externes sans barrière de rotation, on remplacera $s-1$ par $s-1+r/2+[2;3]/2$ ($[2;3]$ pour une molécule [linéaire;non linéaire]).

Evaluation pour le système N_2O_4/NO_2 :

En prenant les quatre premiers termes de la somme et les valeurs de E_0, E_z et $a(E_0)$ calculées préalablement, on obtient :

$F_E = 1,28$

3.9.1.7 Correction due à la rotation externe : F_{rot}

La valeur du facteur de correction pour la rotation externe est une grande source d'incertitude à basse température à cause de la difficulté de connaître avec exactitude la barrière centrifuge $E_0(J)$. F_{rot} dépend aussi fortement de la forme de la surface du potentiel de la molécule réactante. Dans notre cas, on considère un potentiel de type Morse selon les coordonnées de réaction, ce qui suppose qu'il n'y a pas de barrière pour la réaction inverse de recombinaison. Pour une molécule non-linéaire, on calcule F_{rot} selon :

$$F_{rot} \equiv \frac{(s-1)!}{\left(s + \frac{1}{2}\right)!} \left[\frac{(E_0 + a(E_0)E_z)}{kT} \right]^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2,15 \left(\frac{E_0}{kT}\right)^{\frac{1}{3}}}{2,15 \left(\frac{E_0}{kT}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 + \frac{E_0 + a(E_0)E_z}{\left(s + \frac{1}{2}\right) kT}} \right) \quad (3.44)$$

avec

$$\left(s + \frac{1}{2}\right)! = \sqrt{2\pi\left(s + \frac{1}{2}\right)} \left(s + \frac{1}{2}\right)^{\left(s + \frac{1}{2}\right)} \exp\left(-\left(s + \frac{1}{2}\right)\right) \left(1 + \frac{1}{12\left(s + \frac{1}{2}\right)}\right) \quad (3.45)$$

Evaluation pour le système N_2O_4/NO_2 :

L'équation (3.44) s'évalue facilement en prenant les valeurs calculées dans les paragraphes précédents.

$F_{rot} = 5,42$

3.9.1.8 Correction due à la rotation interne : $F_{rot \text{ int}}$

La molécule N_2O_4 possède une barrière d'énergie de rotation $V_0 = 10 \text{ kJ/mol}^{43}$. Pour une molécule possédant "s" oscillateurs harmoniques et une barrière d'énergie de rotation interne, F_{rot} s'exprime selon³⁴ :

$$F_{\text{rot}} \cong \frac{(s-1)!}{\left(s-\frac{1}{2}\right)!} \left[\frac{(E_0 + a(E_0)E_z)}{kT} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_0}{sV_0}\right) \right] \times \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{kT}{V_0}\right) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\exp\left(-\frac{1,2 kT}{V_0}\right)}{\sqrt{\frac{2\pi I_m kT}{h^2} \left(1 - \exp\left[-\sqrt{\frac{n^2 h^2 V_0}{2I_m kT^2}}\right] \right)}} \right\} \quad (3.45)$$

avec $I_m = \frac{I_A I_B}{I_A + I_B}$ I_x = moment d'inertie de la molécule selon l'axe x

Evaluation pour le système N_2O_4/NO_2 :

En utilisant $V_0 = 10 \text{ kJmol}^{-1}$ et les moments d'inertie¹ $I_A = 12,508 \cdot 10^{-39} \text{ gcm}^2$ et $I_B = 22,609 \cdot 10^{-39} \text{ gcm}^2$, on obtient pour $F_{\text{rot int}}$:

$F_{\text{rot int}} = 1,8$

3.9.1.9 Constante de vitesse dans la limite basse pression

Les constantes de vitesse de dissociation et de recombinaison, calculées selon les relations (3.30) et (3.30') pour une température de 258 K et une constante d'équilibre⁵ $K_{c,258} = 1,87 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$, figurent dans le tableau ci-dessous.

	$k_{\text{diss}}^{\text{o.sc}} / [M]$ s^{-1}	$k_{\text{rec}}^{\text{o.sc}} / [M]$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{diss}}^{\text{o.wc}} / [M]$ s^{-1}	$k_{\text{rec}}^{\text{o.wc}} / [M]$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$M = \text{Helium}$ $\beta_c = 0,15$	$1,9 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^{15}$	$2,8 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^{14}$

Tableau 3.1 : Les valeurs de ce tableau sont calculées à partir du modèle de Troe³⁴ développé dans le paragraphe 3.8.1.

La courbe expérimentale tracée sur la figure (3.14) donne la valeur suivante pour la constante de vitesse de recombinaison à basse pression $k_{\text{rec}}^{\text{O.WC}}/[\text{He}] = (2,1 \pm 0,2) 10^{14} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Si on compare cette valeur à celle calculée selon le modèle ci-dessus, on observe une différence de l'ordre de 30 %.

Essayons d'analyser les différentes incertitudes associées au calcul théorique.

¹⁰ Le calcul de la densité d'états harmoniques est une fonction des fréquences de vibration fondamentales. La littérature donne des valeurs différentes pour la fréquence de torsion des groupes NO_2 autour de la liaison N-N. On y trouve d'une part⁴³ $\nu_4 = 79 \text{ cm}^{-1}$ et d'autre part¹ $\nu_4 = 50 \text{ cm}^{-1}$. Cette variation entraîne une augmentation de la valeur de $\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$ de 14,1 à 20,9 Jmol^{-1} ainsi que de celle de Q_{vib} de 5,2 à 7,6. Dans l'évaluation de la constante de vitesse, un des facteurs intervient au numérateur alors que l'autre est au dénominateur. Par conséquent, la constante de vitesse ne varie que d'environ 3 % ce qui est négligeable par comparaison aux erreurs expérimentales.

²⁰ Le facteur de correction dû à la rotation est également incertain, car il dépend du type de potentiel utilisé pour décrire la réaction. Van den Bergh⁴⁶ a montré l'influence de différents potentiels (van der Waals, Lennard-Jones, Morse) sur le calcul de la barrière rotationnelle $E_0(J)$. Des différences jusqu'à 40 % ont été prédites. On peut donc envisager un facteur F_{rot} environ 1,5 fois plus grand dans le cas d'une utilisation d'un potentiel adapté à une molécule de type rigide et appliqué à une molécule de type détendue ("loose").

³⁰ L'approximation du facteur d'anharmonicité est assez sommaire et ne tient compte que des effets anharmoniques sur l'oscillateur de Morse en négligeant les effets de couplage. Dès lors, cette approximation s'éloigne de la valeur réelle pour les situations extrêmes où tous les oscillateurs harmoniques disparaissent lors de la réaction. On peut considérer que le cas du N_2O_4 est assez loin de cette situation malgré la disparition de la moitié des oscillateurs.

⁴⁰ On peut également faire une erreur dans l'évaluation de la constante de vitesse de recombinaison par l'intermédiaire de la constante d'équilibre du système. Nous avons utilisé la relation (3.22) pour le calcul de la constante d'équilibre en nous basant sur les travaux de Vosper⁵. D'autres relations entre la constante d'équilibre et la température ont été publiées¹⁴, mais dans un domaine de température différent de celui dans lequel nous avons travaillé.

Finalement, le modèle donne une bonne évaluation de la constante de vitesse à basse pression. La différence de 30 % entre la théorie et l'expérience est relativement petite par rapport aux approximations que l'on fait lors du calcul du facteur de correction pour la rotation. D'autre part, nous avons évalué l'incertitude de nos mesures à 20-30 %. On peut donc dire que le modèle à basse pression décrit les expériences dans le cas de la dimérisation du dioxyde d'azote.

3.9.2 LIMITE HAUTE PRESSION

Le processus de réarrangement intramoléculaire de l'énergie, dans le complexe activé, constitue l'étape déterminante de la réaction thermique unimoléculaire dans le domaine haute pression. Troe²⁹ a développé une expression simplifiée de la constante de vitesse de recombinaison et de dissociation dans la limite haute pression. Ce modèle est basé sur la théorie des canaux adiabatiques proposée par Quack et Troe^{47,48}. Il est exprimé en fonction des propriétés du complexe activé et des paramètres β et α . Ces derniers décrivent la surface du potentiel du complexe dans sa coordonnée de réaction, respectivement ses autres coordonnées. Pour la recombinaison, la constante s'écrit :

$$k_{\text{rec}}^{\infty} = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Q_{\text{él}}(\text{N}_2\text{O}_4)}{\{Q_{\text{él}}(\text{NO}_2)\}^2} \frac{Q_{\text{cent}}^* F_{\text{AM}}^* \frac{1}{\sigma^*} \prod Q_{\text{m}}^*}{\{Q_{\text{rot}}(\text{NO}_2)\}^2} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0,z}}{kT}\right) \quad (3.46)$$

Q_{cent}^* = fonction de pseudopartition centrifuge

F_{AM}^* = facteur de correction du moment angulaire

σ^* = nombre de symétrie effectif du complexe activé

Q_{m}^* = fonction de pseudopartition du complexe activé

$\Delta E_{0,z}$ = seuil d'énergie du canal de plus basse énergie

$Q_{\text{él}}$ = fonction de partition électronique

Q_{rot} = fonction de partition rotationnelle

μ = masse réduite

Les variables marquées d'une "*" correspondent à l'état excité et dépendent des paramètres α et β .

3.9.2.1 Fonction de pseudopartition du complexe activé : $\prod^b Q_m^*$

Selon la théorie de Troe²⁹, la fonction de pseudopartition du complexe activé s'écrit :

$$\prod^b Q_m^* = [\Gamma(1 + x_m)]^b \prod^b \left[\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{kT}\right)} \right]^{x_m} \quad (3.47)$$

x_m est un paramètre compris entre 0,5 et 1. La valeur 0,5 signifie que le quanta d'énergie de l'oscillateur réactant va se transformer en énergie de rotation. Si x_m vaut 1, le quanta d'énergie va se transformer en énergie de translation. Une valeur comprise entre 0,5 et 1 donnera une indication sur le caractère rotatoire ou translatore des quantas d'énergie disparaissant au cours de la réaction.

ϵ_m correspond aux quantas d'énergie des oscillateurs harmoniques du réactant lors de la réaction. Dans notre cas, N_2O_4 possède 12 modes de vibration et NO_2 en possède 3. Ainsi $b = 12 - 2 \cdot 3 = 6$ oscillateurs qui vont disparaître lors de la réaction.

Γ est la fonction gamma.

L'évaluation des paramètres x_m et ϵ_m passe par la détermination des quantas d'énergie du complexe activé. Il est nécessaire de faire un schéma de corrélation entre le réactant et les produits afin de déterminer les oscillateurs qui disparaissent lors de la réaction.

La corrélation des modes, représentée sur la figure (3.16), est basée sur la conservation de la symétrie entre les modes de vibration du N_2O_4 , qui disparaissent et les rotations du NO_2 , qui apparaissent lors de la réaction. Les constantes rotationnelles du N_2O_4 et du NO_2 sont calculées à partir des données géométriques¹ pour le N_2O_4 et des données de Smith⁴⁹ pour le NO_2 .

Evaluation de x_m pour le système N_2O_4/NO_2 :

Selon²⁹ :

$$x_m = \exp(-y - y^n) + 0,5 [1 - \exp(-y - y^n)]^n \quad (3.48)$$

$$n \cong 2,25 + 0,5 \cdot 10^{-3} \frac{\bar{\epsilon}_e}{B_\infty}$$

$$y = C_2 \frac{\alpha}{\beta_{\text{eff}}}$$

$$C_2 \cong 1,24 + 55 \frac{\bar{\epsilon}_e}{B_\infty}$$

$$\beta_{\text{eff}} = \beta \sqrt{\frac{D}{D - \frac{b'(E')}{s} - (E_{\text{cent}}(q_e))}}$$

$\bar{\epsilon}_e$ est la moyenne des cinq oscillateurs du réactant

B_∞ est la moyenne des six rotors des produits

α est le paramètre d'élargissement du potentiel

β est le paramètre de Morse du potentiel.

$b' = 4 = b$ - coordonnée de réaction - symétrie axe de coordonnée de réaction

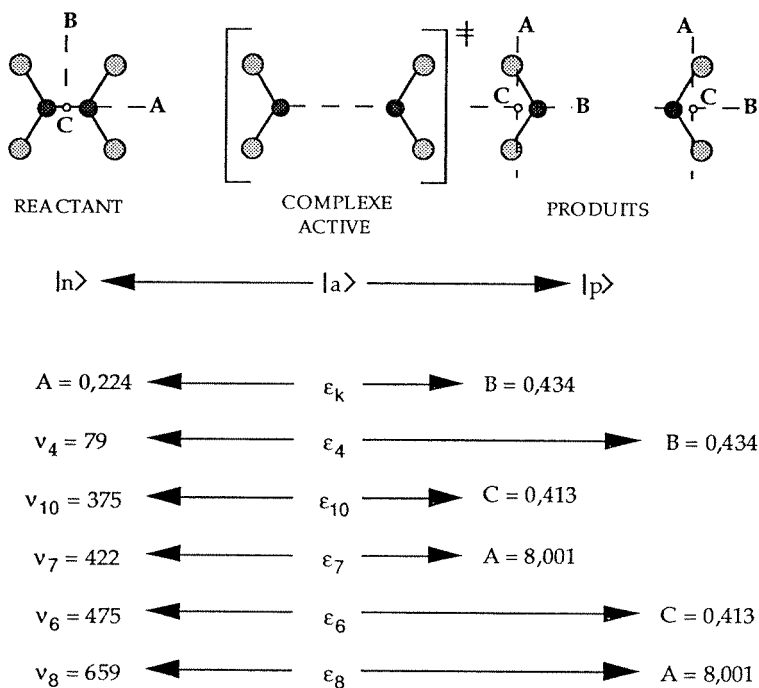


Figure 3.16 : Diagramme de corrélations entre oscillateur de la molécule réactante et rotor des produits. Les valeurs des v_i sont données par Bibart⁴³ et les constantes rotationnelles du NO_2 par Smith⁴⁹.

β_{eff} est une valeur corrigée de β afin de tenir compte de l'effet de l'énergie centrifuge de la molécule réactante ainsi que de l'énergie des oscillateurs disparaissant au cours de la réaction. On obtient ainsi un nouveau potentiel $V_{\text{eff}}(q)$ possédant une énergie de dissociation effective plus petite que l'énergie de dissociation du potentiel de type Morse. $D_{\text{eff}} = D - b'\langle E' \rangle / s - \langle E_{\text{cent}}(qe) \rangle$; $b'\langle E' \rangle / s$ correspondant à l'énergie statistique moyenne donnée aux fragments pendant la réaction sous forme d'énergie cinétique.

$$\bar{\epsilon}_e = 402 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{\text{zn}} = \text{énergie au point zéro des réactants} = 4950 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{B}_\infty = 2,949 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{\text{zp}} = \text{énergie au point zéro des produits} = 3780 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha = 0,63 \text{ \AA}^{-1} \quad [\text{réf : 50}]$$

$$\beta = 1,17 \text{ \AA}^{-1} \quad [\text{réf : 50}]$$

$$\alpha/\beta = 0,54 \quad [\text{réf : 50}]$$

$$D = \Delta H_0^0 + E_{\text{zn}} + E_{\text{zp}} = 5610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle U_{\text{vib}} \rangle = \sum_{i=1}^s \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1} = 394 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle E' \rangle = \Delta H_0^0 + E_{\text{zn}} - E_{\text{zp}} + \langle U_{\text{vib}} \rangle = 6004 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta_{\text{eff}} = 1,49 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\langle E_{\text{cent}}(qe) \rangle = kT = 179 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 2,318$$

$$C_2 = 1,643$$

$$y = 0,695$$

$x_m = 0,526$

Evaluation de ϵ_m pour le système N_2O_4/NO_2 :

Selon²⁹:

$$\frac{\varepsilon - B_\infty}{\varepsilon_c - B_\infty} = \exp\left(-C_3 \frac{\alpha}{\beta_{\text{eff}}} - C_4 \left(\frac{\alpha}{\beta_{\text{eff}}}\right)^4\right) \quad (3.49)$$

$$C_3 = 4,00 - 1,29 \ln \left\{ \frac{\bar{\varepsilon}_e}{D - b \langle E \rangle / s - \langle E_{\text{cent}}(q_e) \rangle} \right\} \cong 6,766$$

$$C_4 = 2,80 - 5,19 \ln \left\{ \frac{\bar{\varepsilon}_e}{D - b \langle E \rangle / s - \langle E_{\text{cent}}(q_e) \rangle} \right\} \cong 13,93$$

En remplaçant C_3 et C_4 dans la relation (3.49), on obtient :

$$\varepsilon = 3,67 \cdot 10^{-2} \varepsilon_e + 0,963[A;B;C] \quad (3.50)$$

En appliquant (3.50) au schéma de corrélation représenté à la figure (3.16) avec: ε_e les modes de la molécule réactante, et $[A;B;C]$ les constantes de rotation des produits, on obtient les quantas du complexe activé :

$\varepsilon_k = 0,43 \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_{10} = 14,16 \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_6 = 17,83 \text{ cm}^{-1}$
$\varepsilon_4 = 3,32 \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_7 = 23,19 \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_8 = 31,89 \text{ cm}^{-1}$

Finalement on applique (3.47) pour déterminer la fonction de pseudopartition du complexe activé :

$$\prod_m^b Q_m^* = \{\Gamma(1,526)\}^6 \prod_m^b \left[\frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_m}{179}\right)} \right]^{0,526}$$

$$\prod_m^b Q_m^* = (0,887)^6 \cdot 20687$$

$\prod_m^b Q_m^* = 1,01 \cdot 10^4$

3.9.2.3 Fonction de pseudopartition centrifuge : Q_{cent}^*

La fonction Q_{cent}^* s'exprime selon²⁹:

$$Q_{\text{cent}}^* = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{E_0(J) - E_0(J=0)}{kT}\right] \quad (3.52)$$

$E_0(J)$ correspond à la barrière centrifuge et est donnée par la valeur maximale du canal potentiel pour un nombre J donné. En tenant compte que notre molécule N_2O_4 peut être représentée par une molécule réactante quasi-diatomique, le potentiel peut s'écrire par :

$$V_a(z) = D [1 - \exp(-z)]^2 + \Delta E_z \exp\left(-\frac{\alpha_z}{\beta}\right) + E_{zP} + B_e J(J+1) \left(\frac{1}{1 + a_1 z + a_2 z^2}\right) \quad (3.53)$$

$$a_1 = \frac{2}{\beta q_e} = 0,985$$

$$a_2 = \frac{2}{(\beta q_e)^2} = 0,243$$

$$q_e = \text{distance de la liaison N-N} = 1,75 \text{ \AA} \quad [\text{réf : 1}]$$

$$\Delta E_z = E_{zN} - E_{zP} - 0,5\epsilon_{rc} = 1037 \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{rc} = 266 \text{ cm}^{-1} = \text{quanta d'énergie de l'oscillateur de coordonnée de réaction}$$

$$D = 5610 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_e = 0,0989 \text{ cm}^{-1} = \text{constante rotationnelle selon l'axe B de } \text{N}_2\text{O}_4$$

En résolvant (3.53) pour différents J et en reportant le $\log [E_0(J) - E_0(J=0)]$ en fonction du $\log [J(J+1)]$, il apparaît une relation du type³⁴:

$$E_0(J) - E_0(J=0) = C_V (J(J+1))^V \quad (3.54)$$

Les paramètres centrifuges C_V et v peuvent être calculés en résolvant (3.53) pour une petite et pour une grande valeur de J .

En remplaçant (3.54) dans (3.52), on obtient une fonction de pseudopartition centrifuge en fonction du nombre J .

$$Q_{\text{cent}}^* = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{C_V [J(J+1)]^V}{kT}\right) \quad (3.55)$$

$$Q_{\text{cent}}^* = \sum_{l=0}^{\infty} f(l)$$

La contribution principale de Q_{cent}^* est donnée pour des valeurs de J comprises entre 0 et $2J_{\text{max}}(T)$. La variable $J_{\text{max}}(T)$, correspondant au maximum de la distribution de $f(J)$, est donné par :

$$J_{\text{max}}(T) \cong \left(\frac{kT}{2vC_V}\right)^{\frac{1}{2v}} - \frac{1}{2} \quad (3.56)$$

A partir d'un premier couple de valeurs C_V et v , on peut évaluer $J_{\text{max}}(T)$. Puis C_V et v peuvent être recalculés pour une petite valeur de J et une valeur de $J = 2J_{\text{max}}(T)$ afin de prendre en compte la population dans son ensemble. La fonction de pseudopartition centrifuge peut être évaluée directement en remplaçant la somme de la relation (3.55) par une intégrale. Elle devient :

$$Q_{\text{cent}}^* = \Gamma\left(1 + \frac{1}{v}\right) \left(\frac{kT}{C_V}\right)^{\frac{1}{v}} \quad (3.57)$$

A partir des valeurs du tableau (3.2), il est possible d'écrire deux équations du type de celle en (3.54) et de déterminer un premier couple de valeur pour C_V et v . La relation (3.56) nous donne la valeur maximum de J qui, réintroduite dans la relation (3.54), en lieu et place de $J=100$, permet d'obtenir C_V et v pour la totalité de la population.

	$V_a(z)_{\max} = E_0(J)$ [cm ⁻¹]	$E_0(J=0) - E_0(J)$ [cm ⁻¹]
J = 0	9404,5	-
J = 10	9405,1	0,6
J = 100	9471,6	67,1

Tableau 3.2 : Calculs de la valeur maximale du potentiel du canal réactant pour une petite et une grande valeur de J.

$$C_V^1 = 4,84 \cdot 10^{-3}$$

$$v^1 = 1,034$$

$$J_{\max} = 157$$

$$C_V = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

$$v = 1,051$$

$$\Gamma(1,951) = 0,98$$

On obtient finalement pour la fonction de pseudopartition :

$$Q_{\text{cent}}^* = 2,34 \cdot 10^4$$

3.9.2.4 Correction due au couplage du moment angulaire : F_{AM}^*

La disparition d'un oscillateur au profit d'un rotor lors de la réaction a introduit une erreur sur la constante du moment angulaire. C'est le caractère rotationnel des oscillateurs ϵ_m disparaissant lors de la réaction qui est responsable de cette correction. De manière similaire à l'évaluation des quantas ϵ_m , nous allons extrapoler F_{AM}^* entre un oscillateur de la molécule réactante et un rotor du produit:

$$F_{AM}^* = F_{AM\infty}^* + (F_{AMe}^* - F_{AM\infty}^*) \exp\left(-C_3 \frac{\alpha}{\beta}\right) \quad (3.58)$$

F_{AMe}^* et $F_{AM\infty}^*$ correspondent aux limites rigide ($\alpha/\beta = 0$) et détendue ou "loose" ($\alpha/\beta \rightarrow \infty$) du complexe activé.

$$F_{AM\infty}^* = \frac{2^6}{\pi^2} \quad [\text{réf : 29}]$$

$$F_{AMe}^* = 2 \quad [\text{réf : 29}]$$

$$F_{AM}^* = 6,36$$

3.9.2.5 Nombre de symétrie du complexe activé : σ^*

Comme pour le cas du couplage du moment angulaire, le nombre de symétrie du complexe activé est extrapolé entre les limites rigide et détendue du complexe.

$$\sigma^* \cong \sigma_1 \sigma_2 S_\infty + (\sigma S_e - \sigma_1 \sigma_2 S_\infty) \exp\left(-C_3 \frac{\alpha}{\beta}\right) \quad (3.59)$$

σ_1 et σ_2 sont les nombres de symétrie des deux fragments

$S_\infty = 1; 2$ si les deux fragments sont différents; respectivement identiques

$S_e = \sigma_q / \sigma = 1$ σ_q correspond au nombre de symétrie de la molécule déformée le long de la coordonnée de réaction

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma(\text{NO}_2) = 2$$

$$\sigma_q = \sigma = \sigma(\text{N}_2\text{O}_4) = 4$$

$$\sigma^* = 7,9$$

3.9.2.6 Fonctions de partition classiques

$$Q_{\text{él}}(\text{N}_2\text{O}_4) = 1 \quad Q_{\text{él}}(\text{NO}_2) = 2$$

$$Q_{\text{rot}}(\text{NO}_2) = 1,77 \cdot 10^3$$

$$\mu = 23 \text{ gmol}^{-1}$$

3.9.2.7 Barrière adiabatique au point zéro : $\Delta E_{0,z}$

Considérons un seuil d'énergie $E_0 = E_0(J=0)$ pour le canal réactant de plus basse énergie, pour lequel aucun canal oscillateur et aucune rotation ne sont excités. Dans ce cas, la théorie SACM prédit une barrière au point zéro donnée par le maximum du potentiel du canal considéré:

$$V_a(q,J=0) = D(1 - \exp(-\beta(q-q_e)))^2 + \Delta E_z \exp(-\alpha(q-q_e)) + E_{zp} \quad (3.60)$$

Pour un $\alpha/\beta \rightarrow 0$, la barrière tend vers ΔE_z . Pour $\alpha/\beta \geq 1$, elle disparaît. Une équation empirique donnée par Troe²⁹ permet de relier ces deux limites en posant :

$$\Delta E_{0,z} = E_0(J=0) - D - E_{zp} \quad (3.61)$$

Evaluation pour le système N_2O_4/NO_2 :

$$E_0(J=0) = 9404,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$D = 5610 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{zp} = 3780$$

$$\Delta E_{0,z} = 14,5 \text{ cm}^{-1}$$

3.9.2.8 Calcul de la constante limite à haute pression

On obtient finalement selon l'équation (3.46) et en prenant les termes calculés ci-dessus :

$$k_{\text{rec}}^{\infty} = 5,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

En comparant le résultat ci-dessus avec celui que l'on obtient par l'expérience, on trouve, comme dans le cas de la constante à basse pression, une différence de l'ordre de 30 %. Différents termes du modèle peuvent être la source d'une erreur.

¹⁰ Lors du calcul de la fonction de partition du complexe activé, il est nécessaire de faire un schéma de corrélation comme sur la figure (3.16). Les oscillateurs du réactant, qui disparaissent lors de la réaction, sont transformés en rotors des produits. Les modes de vibration décrits sur la figure (3.15) permettent de corréler les oscillateurs et les rotors en conservant la symétrie des axes de rotation. Le modèle donne une restriction sur l'ordre des quantas d'énergie du complexe: ils doivent être dans un ordre croissant d'énergie. Le schéma de la figure (3.15) fait apparaître une inversion de croissance entre les quantas ϵ_7 et ϵ_6 . Cette inversion est due à la conservation de la symétrie lors de la transformation de l'oscillateur en rotor. En recalculant une fonction de partition du complexe avec une inversion entre les modes de vibration ν_6 et ν_7 , nous n'avons obtenu qu'une différence de 5 % entre nos résultats. Par contre, nous avons également fait un schéma de corrélation en intervertissant les axes de rotation A et B des produits. Dans ce cas la valeur de la fonction de partition est six fois plus petite. Il est nécessaire de définir les axes de rotation des réactants et des produits d'une manière stricte en les calculant à partir des moments d'inertie et des données géométriques des molécules.

²⁰ Le problème central du modèle est l'évaluation du rapport α/β . Le paramètre du potentiel de Morse β est assez facilement obtainable par²⁹ :

$$\beta = \sqrt{\frac{f_{rc}}{2D}} \quad (3.62)$$

f_{rc} = constante de force de la coordonné de réaction

$D = \Delta H_0^0 + E_{zn} - E_{zp}$

Pour le paramètre α , représentant la partie angulaire du potentiel, il n'existe pas de relation simple qui permette de le calculer. Cobos⁵⁰ a fait une analyse de 26 réactions unimoléculaires différentes pour essayer de tirer une valeur standard du rapport α/β et du paramètre α . Ces travaux ont donné deux résultats :

$\alpha \approx 1 \text{ \AA}^{-1} \approx \text{"valeur standard"}$
$\alpha/\beta = 0,46 \pm 0,09$

Pour le système $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$, les travaux de Borell¹⁰ donnent des valeurs de 0,54 pour α/β et 0,63 \AA^{-1} pour α .

Dans notre cas, nous avons fait des calculs pour $\alpha/\beta = 0,66$ et $\alpha/\beta = 0,44$ afin de déterminer la sensibilité du paramètre α sur la constante de vitesse de recombinaison. Dans les deux situations β est constant. La différence obtenue entre ces deux extrêmes est de l'ordre d'un facteur 30. On peut donc voir que la constante de vitesse est très sensible au paramètre α . Les résultats expérimentaux donnés par la figure (3.14) correspondent à un rapport $\alpha/\beta = 0,56$ ce qui donne une valeur de 0,66 \AA^{-1} pour α .

Si l'on se réfère aux travaux de Cobos⁵⁰, on trouve une valeur de k_{rec}^∞ 10 à 100 fois plus basse que la majorité des autres réactions radicalaires. En séparant la constante de vitesse de recombinaison en deux facteurs, un facteur f_{loose}^∞ et un facteur de rigidité $f_{\text{rigid}}^\infty = k_{\text{rec}}^\infty/f_{\text{loose}}^\infty$ défini ci-dessous, on trouve un facteur de rigidité extrêmement petit, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$, par rapport aux autres réactions où le facteur de rigidité se situe entre 0,1 et 0,8.

$$f_{\text{rigid}}^\infty = \frac{F_{\text{AM}}^* \frac{1}{\sigma^*} \prod_{\text{m}}^{\text{b}} Q_{\text{m}}^*}{Q_{\text{rot}}(\text{NO}_2) Q_{\text{rot}}(\text{NO})} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0,z}}{kT}\right)$$

L'origine de ce petit facteur de rigidité se situe au niveau de la corrélation entre les oscillateurs disparaissant de basses fréquences et les petites constantes rotationnelles des rotors des produits. Un facteur de rigidité faible a été récemment mesuré⁵³ pour le système $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6/\text{FSO}_3$. Dans ce cas, il y a également une corrélation entre les basses fréquences des réactants et les petites constantes rotationnelles des produits.

Cette grande différence entre le facteur de rigidité et le rapport α/β indique que l'état de transition est inhabituellement rigide pour ce type de réaction. Le rapport α/β donne une information sur le caractère de la réaction; la limite $\alpha/\beta = 0$ correspond à un complexe rigide alors qu'un $\alpha/\beta \geq 1$ correspond à un complexe détendu. La valeur de 0,56 pour le système $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ montre un caractère intermédiaire correspondant, d'une manière surprenante, à l'intervalle donné par Cobos⁵⁰ pour des réactions unimoléculaires et ceci malgré un

paramètre α éloigné de la valeur standard de 1 Å. De ce fait, le α petit est probablement dû à un petit paramètre de Morse pour la liaison N-N.

3.9.3 REGION FALL-OFF

Les courbes fall-off sont calculées d'après une version améliorée par Troe^{51,52} des intégrales de Kassel, afin de tenir compte du modèle RRKM. On obtient ainsi:

$$\log\left(\frac{k}{k_{\text{rec}}}\right) = \log\left(\frac{\frac{k_{\text{rec}}^0}{k_{\text{rec}}^\infty}}{1 + \frac{k_{\text{rec}}^0}{k_{\text{rec}}^\infty}}\right) + \frac{\log(F_{\text{cent}})}{1 + \left(\frac{\log\left(\frac{k_{\text{rec}}^0}{k_{\text{rec}}^\infty}\right)}{\frac{N}{N}}\right)^2} \quad (3.63)$$

k_{rec}^0 et k_{rec}^∞ sont les constantes de vitesse de recombinaison dans le domaine basse, respectivement haute pression.

F_{cent} est un facteur d'élargissement général permettant de tenir compte des effets des collisions faibles ("weak collision") et des collisions fortes ("strong collision") dans le domaine fall-off.

$$\log(F_{\text{cent}}) = \log\left(F_{\text{cent}}^{\text{sc}}(S_k; B_k)\right) + \log\left(F_{\text{cent}}^{\text{wc}}(\beta_c)\right) \quad (3.64)$$

Le facteur N donne la largeur de la fonction entre les domaines limite basse pression et limite haute pression. Il est défini selon :

$$N \cong 0,75 - \log(F_{\text{cent}}) \cong 0,97$$

¹⁰ Facteur d'élargissement $F_{\text{cent}}^{\text{sc}}$

Lindemann et Hinshelwood ont proposé une forme réduite de la constante de vitesse (2.45) qui ne tient pas compte du fait que les constantes k_1 et k_3 sont

fonction de l'énergie que possède l'état excité. Troe⁵¹ propose de prendre en compte cet effet par l'intermédiaire d'un coefficient $F^{\text{sc}}(k_0/k_\infty)$.

$$\frac{k}{k_\infty} = F_{\text{LH}}\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right) F^{\text{sc}}\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right) \quad (3.65)$$

Pour évaluer ce facteur, il a calculé, pour une vingtaine de systèmes, la courbe fall-off par les théories RRKM (modifié SACM pour le complexe activé) et de Lindemann. En déconvoluant la courbe exacte en deux facteurs, il a obtenu $F^{\text{sc}}(k_0/k_\infty)$. La fonction obtenue est approximativement symétrique par rapport à $k_0/k_\infty = 1$, ce qui donne un nouveau facteur d'élargissement :

$$F_{\text{cent}}^{\text{sc}} = F^{\text{sc}}\left(\frac{k_0}{k_\infty} = 1\right) \quad (3.66)$$

Afin de donner une expression pour la fonction $F_{\text{cent}}^{\text{sc}}$, Troe a proposé de modéliser cette fonction à partir des paramètres S et B des intégrales de Kassel. Il a ainsi obtenu :

$$-\log(F_{\text{cent}}^{\text{sc}}) = \frac{(1,06 \log(S_k))^2}{1 + C_1 S_k^{C_2}} \quad (3.67)$$

$$C_1 = 0,10 \exp\left(\frac{2,5}{B_k} - 0,22B_k - 6 \cdot 10^{-10} B_k^6\right)$$

$$C_2 = 1,9 + 4,6 \cdot 10^{-5} B_k^{2,8}$$

$$S_k = 1 + \frac{U_{\text{vib}}^\ddagger}{kT}$$

$$B_k = \left(\frac{S_k - 1}{S - 1}\right)^{1,6} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT}\right)$$

2⁰ Facteur d'élargissement $F_{\text{cent}}^{\text{WC}}$

Le facteur $F_{\text{cent}}^{\text{WC}}$ décrit les influences des collisions faibles sur la forme de la courbe fall-off et est une fonction du facteur d'efficacité collisionnelle β_c . De manière analogue au facteur $F_{\text{cent}}^{\text{SC}}$, Troe⁵² propose un modèle empirique basé sur l'étude de plusieurs systèmes.

$$\log(F_{\text{cent}}^{\text{WC}}) = 0,14 \log(\beta_c) \quad (3.68)$$

Le calcul du fall-off nécessite la connaissance de $U_{\text{vib}}^{\ddagger}$. Dans le cas présent, on considère que le complexe activé possède les mêmes modes de vibration fondamentaux que la molécule N_2O_4 mais on ne tient pas compte de la fréquence ν_6 qui correspond à la coordonnée de réaction.

Evaluation pour le système N_2O_4/NO_2 :

$$U_{\text{vib}}^{\ddagger} = \sum_{i=1}^{s-1} \frac{h\nu_i^{\ddagger}}{\exp\left(\frac{h\nu_i^{\ddagger}}{kT}\right) - 1} = 315 \text{ cm}^{-1}$$

$$S_k = 2,76 \quad B_k = 7,77 \quad C_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \quad C_2 = 1,91$$

$$\log(F_{\text{cent}}^{\text{SC}}(S_k; B_k)) = -0,16$$

$$\log(F_{\text{cent}}^{\text{WC}}(\beta_c)) = -0,12$$

$$\log(F_{\text{cent}}) = -0,17$$

3⁰ Courbe fall-off

La courbe fall-off tracée sur la figure (3.14) correspond aux données suivantes :

$$k_{\text{rec}}^{0, \text{WC}} = 2,1 \cdot 10^{14} [\text{He}] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \beta_c = 0,15 \quad F_{\text{cent}} = 0,67$$

$$k_{\text{rec}}^{\infty} = 7,0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad N = 0,97$$

3.9.4 COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LA LITTERATURE

Les tableaux ci-dessous montrent les résultats obtenus par d'autres auteurs pour le système $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$.

Pour la constante limite basse pression, sous les mêmes conditions de pression totale $[M] = 10^{-4} \text{ molcm}^{-3}$, on trouve :

Auteurs	T / [K]	$k_{rec}^{o.wc}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Méthode expérimentale
P.Gozel ²³	258	3,8 10^{10} M=Ar 1,7 10^{10} M=He	Saut de température induit par laser
J.Brunning ¹¹	224	6,5 10^{10} M=CF ₄ 3,6 10^{10} M=N ₂ 1,0 10^{10} M=He	Photolyse éclair
T.Carrington ⁶	298	2,4 10^{10} M=N ₂	Tube à ondes de choc
Brass ⁵⁴	298	1,5 10^{10} M=N ₂	Saut de pression
P.Borell ¹⁰	298	4,3 10^{10} M=N ₂	Photolyse par laser
Ce travail	258	2,1 10^{10} M=He	Saut de température induit par laser

Tableau 3.3 : Résultats expérimentaux pour le système $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ sous une condition de $10^{-4} \text{ molcm}^{-3}$ de gaz thermalisateur.

Pour la constante limite haute pression, on a les résultats suivants:

Auteurs	T / [K]	k_{rec}^{∞} $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Méthode expérimentale
P.Goze[23]	258	$5,5 \cdot 10^{11}$	Saut de température induit par laser
P.Borell[10]	298	$5,0 \cdot 10^{11}$	Photolyse par laser
M.Van Rozendaal[13,14]	298	$4,8 \cdot 10^{11}$	Spectroscopie optoacoustique non-résonnante
Ce travail	258	$7,0 \cdot 10^{11}$	Saut de température induit par laser

Tableau 3.4 : Résultats expérimentaux pour le système $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ extrapolés au domaine haute pression.

On peut voir que les valeurs obtenues par la technique du saut de température sont en accord avec les autres techniques de mesure. Si l'on se réfère à la figure (3.14) on voit que les mesures décrivent mieux le domaine basse pression du domaine fall-off que le domaine haute pression.

3.10 CONCLUSIONS

De cette étude du système $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, nous pouvons tirer divers enseignements:

¹⁰ La technique du saut de température, induit par laser, donne des résultats en accord avec les autres techniques de mesure présentées dans la littérature. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre et de pouvoir explorer un grand domaine de pressions.

Grâce au moyennage des signaux, il a été possible d'effectuer des mesures dans une vaste gamme de concentrations. Ainsi nous avons pu mettre en évidence un phénomène de non-thermalisation du système dans le domaine basse pression. Nous avons également montré qu'un transfert d'énergie vibration-vibration entre le sensibilisateur SiF_4 et la molécule de N_2O_4 pouvait en être la raison. Ces différentes observations montrent que la technique du saut de température induit par laser rend le système à mesurer plus complexe par l'adjonction de plusieurs constituants, et qu'il ne faut pas négliger les interactions entre le système étudié et l'environnement nécessaire à l'expérience.

²⁰ Le modèle de Troe nous a permis de calculer, d'une manière relativement simple, les limites basse et haute pressions. Cette facilité apparente ne doit pas éclipser la difficulté d'évaluer certains paramètres:

-Dans le cas limite basse pression, il est nécessaire de bien déterminer les modes de vibration de la molécule réactante. L'autre point clé est le choix du modèle du potentiel utilisé pour le calcul.

-Dans le domaine haute pression, le paramètre α et le schéma de corrélation doivent faire preuve de la plus grande attention. Les "valeurs standards" pour α ne s'appliquent plus à certains systèmes comme le $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

D'une manière générale, le modèle de Troe décrit bien le système étudié et prédit avec une bonne confiance les valeurs limites des constantes.

³⁰ Certains problèmes expérimentaux sont apparus tout au long de cette étude.

-Pour effectuer un saut de température, une certaine énergie est déposée dans le milieu réactionnel. L'énergie déposée augmente avec la pression, ce qui peut provoquer une inhomogénéité de la température le long de l'axe de la cellule. Pour cela, nous avons vérifié que l'absorption totale le long de la cellule ne dépasse pas les 10 %. La quantité de SiF_4 et la fluence du faisceau laser ont été ajustées pour différentes pressions de gaz thermalisateur.

-Un des problèmes majeurs, rencontré lors des expériences, est l'effet "Schlieren". Cet effet a pour origine un chauffage non homogène du mélange réactionnel qui provoque ainsi une onde de choc. Cela se traduit par un gradient de température, donc d'indice de réfraction, dans la cellule. Une oscillation, proportionnelle à l'onde de choc, va se superposer au signal mesuré. Dans le cas d'un signal lent, de l'ordre de la milliseconde, l'oscillation ne va pas gêner la mesure. Par contre pour des signaux rapides, obtenus à haute pression, le signal est fortement perturbé. Gozel²³ a essayé différentes configurations de faisceau exciteur I.R et

d'analyse U.V. Dans le meilleur des cas, il faut deux faisceaux coaxiaux dans l'axe de la cellule et diminuer au minimum la distance cellule-photomultiplicateur.

REFERENCES

- [1] D. R. Stull and H. Prophet, in *JANAF Thermochemical Tables*, (NSRDS-NBS37, Washington DC, (1971).
- [2] J.O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids, 2nd Editions*, Wiley and Sons, New-York, (1964).
- [3] M. Bodenstein, *Z.Physik.Chem.* **100**, 68 (1922).
- [4] F. H. Verhoek and F. Daniels, *J.Amer.Chem.Soc.* **53**, 1250 (1931).
- [5] A. J. Vosper, *J.Chem.Soc.A* 625 (1970).
- [6] T. Carrington and N. Davidson, *J.Phys.Chem.* **57**, 418 (1953).
- [7] E. Zimet, *J.Chem.Phys.* **53**, 515 (1970).
- [8] P. Gozel, B. Calpini, and H. van den Bergh, *Isr.J.Chem.* **24**, 210 (1984).
- [9] P. Borell, C. J. Cobos, A. E. Croce de Cobos, H. Hippler, K. Luther, A. R.Ravishankara, and J. Troe, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **89**, 337 (1985).
- [10] P. Borell and C. J. Cobos, *J.Phys.Chem.* **92**, 4377 (1988).
- [11] J. Brunnig, M. J. Frost, and I. W. M. Smith, *Int.J.Chem.Kin.* **20**, 957 (1988).
- [12] G. Inoue, Y. Nakata, Y. Usui, H. Akimoto, and M. Okuda, *J.Chem.Phys.* **70**, 15 (1979).
- [13] M. Van Roozendael and M. Hermann, *Chem.Phys.* **139**, 391 (1989).
- [14] M. Van Roozendael and M. Hermann, *Chem.Phys.Lett.* **166**, 233 (1990).
- [15] M. Friedler and P. Hess, in *Proceedings of Photoacoustic and Photothermal processes*, Berlin, (1988).
- [16] T. C. Hall Jr and F. E. Blacet, *J.Chem.Phys.* **20**, 1745 (1952).

- [17] A. M. Bass, A. E. Ledford Jr, and A. H. Laufer, *J.of research of the National Bureau of Standards* **80A**, 143 (1976).
- [18] H. S. Johnston and R. Graham, *Can.J.Chem.* **52**, 1415 (1974).
- [19] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover éd., New-York, (1970).
- [20] G. H. Czerlinski, *Chemical Relaxation*, ed. (Marcel Dekker, New-York, (1966).
- [21] E. Lynk .T. and L. B. Major, *Rev.Sci.Instrum.* **45**, 132 (1974).
- [22] D. E. McCarthy, *Appl.Opt.* **2**, 591 (1963).
- [23] P. Gozel, Thesis, EPFL, 1985.
- [24] W. C. Harris and D. B. Yang, *J.Chem.Phys.* **60**, 4175 (1974).
- [25] K. Glänzer and J. Troe, *J.Chem.Phys.* **63**, 4352 (1975).
- [26] K. Glänzer and J. Troe, *J.Chem.Phys.* **65**, 4324 (1976).
- [27] C. B. Moore, *Adv.Chem.Phys.* **23**, 41 (1973).
- [28] E. Weitz and G. Flynn, *Annv.Rev.Phys.Chem.* **25**, 275 (1974).
- [29] J. Troe, *J.Chem.Phys.* **75**, 226 (1981).
- [30] S. W. Benson, *The foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New-York Toronto London, (1960).
- [31] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics, 2nd Editions*, Wiley, New-York, (1976).
- [32] R. G. Gilbert and S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications, Oxford London Edinburgh Boston Melbourne, (1990).

- [33] J. Troe, *J.Chem.Phys.* **66**, 4745 (1977).
- [34] J. Troe, *J.Chem.Phys.* **66**, 4758 (1977).
- [35] J. Troe, *J.Phys.Chem.* **83**, 114 (1979).
- [36] D. C. Tardy and B. S. Rabinovitch, *J.Chem.Phys.* **48**, 1282 (1968).
- [37] H. van den Bergh, N. Benoit-Guyot, and J. Troe, in *Proceedings of Internat.J.Chem.Kinetics*, (1976).
- [38] H. Hippler, C. Schippert, and J. Troe, in *Proceedings of Internat.J.Chem.Kinetics, Symposium No.1*, (1975).
- [39] M. Quack and J. Troe, *Gas Kinet.Energy Transfert* **2**, 175 (1977).
- [40] S. E. Stein and B. S. Rabinovitch, *J.Chem.Phys.* **58**, 2438 (1973).
- [41] G. Z. Whitten and B. S. Rabinovitch, *J.Chem.Phys.* **38**, 2466 (1963).
- [42] D. C. Tardy and B. S. Rabinovitch, *Chem.Rev.* **77**, 369 (1977).
- [43] C. H. Bibart and G. Ewing, *J.Chem.Phys.* **61**, 1284 (1974).
- [44] R. F. Holland and W. B. Maier II, *J.Chem.Phys.* **78**, 2928 (1983).
- [45] J. Laane and J. R. Ohlsen, *Progress Inorg. Chem.* **27**, 465 (1980).
- [46] H. van den Bergh, *Chem.Phys* **22**, 131 (1977).
- [47] M. Quack and J. Troe, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **78**, 240 (1974).
- [48] M. Quack and J. Troe, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **79**, 170 (1975).
- [49] I. W. M. Smith and G. Yarwood, *Faraday Discuss.Chem.Soc.* **84**, 205 (1983).
- [50] C. J. Cobos and J. Troe, *J.Chem.Phys.* **83**, 1010 (1985).

- [51] J. Troe, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **87**, 161 (1983).
- [52] J. Troe, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **87**, 169 (1983).
- [53] C.J. Cobos, A.E. Croce de Cobos, H. Hippler, and E. Castellano, J.Phys.Chem. **93**, 3089 (1989)
- [54] Brass, and Tolman, J.Amer.Chem.Soc. **54**,1003 (1932)

CHAPITRE 4

ETUDE CINÉTIQUE DU SYSTÈME



4.1 INTRODUCTION

Après l'étude du système $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, nous avons porté notre choix sur le système $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$ pour les raisons suivantes :

-L'enthalpie de réaction de cet équilibre est plus faible ($\sim 9,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) que celle de l'équilibre entre le dimère et le monomère du tétroxyde d'azote. On étudie ainsi un système plus bas en énergie, en accord avec une des idées de ce travail consistant à déterminer les limites du modèle de Troe dans le traitement des réactions unimoléculaires.

-Les constantes physiques du système sont connues¹⁻⁴, permettant ainsi un traitement complet du système par le modèle théorique.

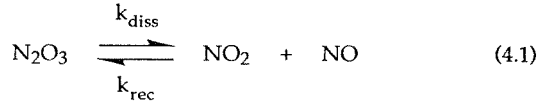
-La thermodynamique⁵⁻⁹ de l'équilibre est bien décrite.

-Ce système est en équilibre avec le système $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ et il met en jeu l'espèce NO_2 et non pas N_2O_4 . On pourra ainsi confirmer ou infirmer le transfert d'énergie vibration-vibration intermoléculaire entre le SiF_4 excité et le N_2O_4 .

Expérimentalement, notre choix s'est porté sur l'observation du N_2O_3 autour de 250 nm. Dans cette région, l'absorption du N_2O_3 est assez forte tandis que le NO et le NO_2 n'absorbent pas ou faiblement. La cinétique du système $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ étant beaucoup plus lente que celle du système $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$, la concentration de l'espèce N_2O_4 est constante sur l'échelle de temps de l'observation du N_2O_3 .

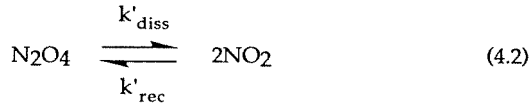
4.2 RELATIONS CINÉTIQUES

L'équation d'équilibre du système étudié est définie selon :



$$K_{\text{C,T}} = \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{rec}}} = \frac{[\text{NO}_2][\text{NO}]}{[\text{N}_2\text{O}_3]} \quad (4.1')$$

Etant donné que l'espèce NO_2 est en équilibre avec N_2O_4 , on doit également écrire :



$$K'_{\text{C,T}} = \frac{k'_{\text{diss}}}{k'_{\text{rec}}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \quad (4.2')$$

A partir de ce système d'équations, on peut écrire une équation de vitesse pour l'espèce N_2O_3 :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_3]_t}{dt} = k_{\text{rec}}[\text{NO}_2]_t[\text{NO}]_t - k_{\text{diss}}[\text{N}_2\text{O}_3]_t \quad (4.3)$$

Comme pour le chapitre précédent, nous allons résoudre l'équation (4.3) par la méthode de la relaxation. Pour cela, il est nécessaire d'écrire une équation différentielle à une seule variable. Afin d'éliminer les variables NO_2 et NO on fait les hypothèses suivantes :

¹⁰ La concentration de NO est en excès par rapport à la concentration totale de NO_2 présent sous forme de NO_2 , de N_2O_4 et de N_2O_3 . Smith¹⁰ a montré que la vitesse de recombinaison, pour des rapports de concentrations $\text{NO}/(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4)$ compris entre 7 et 25, ne changeait pas, ce qui implique :

$$\begin{aligned}
 [\text{NO}] &\gg [\text{NO}_2] \\
 [\text{NO}]_t &= [\text{NO}]^* = \text{cst}
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

2⁰ La cinétique de dissociation du N₂O₃ est beaucoup plus rapide que celle du N₂O₄. Dans ce cas on peut écrire :

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_t = [\text{N}_2\text{O}_4]_e = \text{cst} \tag{4.5}$$

Le bilan de masse sur l'espèce NO₂ s'écrit :

$$\begin{aligned}
 [\text{NO}_2]^* &= [\text{NO}_2]_t + 2[\text{N}_2\text{O}_4]_t + [\text{N}_2\text{O}_3]_t \\
 \Rightarrow [\text{NO}_2]_t &= [\text{NO}_2]^* - 2[\text{N}_2\text{O}_4]_e - [\text{N}_2\text{O}_3]_t
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

A partir de ces hypothèses et du bilan de masse (4.6) on peut réécrire une équation de vitesse :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_3]_t}{dt} = k_{\text{rec}}[\text{NO}]^* \{ [\text{NO}_2]^* - 2[\text{N}_2\text{O}_4]_e - [\text{N}_2\text{O}_3]_t \} - k_{\text{diss}}[\text{N}_2\text{O}_3]_t \tag{4.7}$$

Après réarrangement :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_3]_t}{dt} = -[\text{N}_2\text{O}_3]_t \{ k_{\text{rec}}[\text{NO}]^* + k_{\text{diss}} \} + k_{\text{rec}}[\text{NO}]^* \{ [\text{NO}_2]^* - 2[\text{N}_2\text{O}_4]_e \} \tag{4.7'}$$

[NO]^{*}, [NO₂]^{*} et [N₂O₄]_e sont constants lors de la réaction. On posera :

$$A = k_{\text{rec}}[\text{NO}]^* \{ [\text{NO}_2]^* - 2[\text{N}_2\text{O}_4]_e \} \tag{4.8}$$

En appliquant une petite perturbation sur l'espèce N₂O₃

$$[\text{N}_2\text{O}_3]_t = [\text{N}_2\text{O}_3]_e - \Delta[\text{N}_2\text{O}_3]_t \tag{4.9}$$

avec

$$\Delta[\text{N}_2\text{O}_3]_t \ll [\text{N}_2\text{O}_3]_t$$

et

$$\frac{d[N_2O_3]_t}{dt} = \underbrace{\frac{d[N_2O_3]_e}{dt}}_{=0} - \frac{d\Delta[N_2O_3]_t}{dt}$$

En introduisant (4.8) et (4.9) dans (4.7) on a :

$$\frac{d\Delta[N_2O_3]_t}{dt} = -\Delta[N_2O_3]_t \left\{ k_{rec}[NO]^* + k_{diss} \right\} + [N_2O_3]_e \left\{ k_{rec}[NO]^* + k_{diss} \right\} - A \quad (4.10)$$

Lorsque $[N_2O_3]_t = [N_2O_3]_e$, on a $\frac{d\Delta[N_2O_3]_t}{dt} = 0$. On peut donc écrire :

$$[N_2O_3]_e \left\{ k_{rec}[NO]^* + k_{diss} \right\} = A \quad (4.11)$$

Une équation différentielle à une seule inconnue est ainsi obtenue :

$$\frac{d\Delta[N_2O_3]_t}{dt} = -\Delta[N_2O_3]_t \left\{ k_{rec}[NO]^* + k_{diss} \right\} \quad (4.12)$$

En intégrant (4.12), on a finalement une relation du type :

$$\ln \left\{ \frac{\Delta[N_2O_3]_t}{\Delta[N_2O_3]_{t=0}} \right\} = -\left(\frac{1}{\tau}\right)t \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{\tau} = k_{rec}[NO]^* + k_{diss} \quad (4.13')$$

De manière similaire au chapitre 3, une simple régression linéaire du $\ln \{ \} = f(t)$ nous donne accès à la constante de relaxation du système étudié. Les constantes de dissociation et de recombinaison peuvent être calculées à partir des relations (4.1'), (4.2') et (4.13'). On obtient pour les deux constantes :

$$k_{diss} = \frac{\frac{1}{\tau}}{1 + \frac{[NO]^*}{K_{c,Tf}}} \quad (4.14)$$

$$k_{\text{rec}} = \frac{\frac{1}{\tau}}{[\text{NO}]^* + K_{c,Tf}} \quad (4.15)$$

Pour évaluer les constantes de vitesse, il faut avoir accès à la constante d'équilibre du système et à la concentration totale de NO:

-la constante d'équilibre, à la température finale, nécessite de connaître les concentrations de NO₂ et de N₂O₃ au nouvel équilibre.

-La concentration de NO étant constante, d'après l'hypothèse formulée, elle correspond à la pression partielle du NO introduite dans la cellule lors de l'expérience.

4.3 CONCENTRATIONS DES DIFFERENTES ESPECES A L'EQUILIBRE

On veut déterminer les concentrations de NO₂, N₂O₄ et N₂O₃ à l'équilibre. Si l'on se réfère aux équations (4.1') et (4.2') par l'intermédiaire desquelles on tire les concentrations [N₂O₄]_e et [N₂O₃]_e, on peut réécrire le bilan de masse (4.6) selon:

$$[\text{NO}_2]^* = 2 \frac{[\text{NO}_2]^2}{K_{c,Te}} + [\text{NO}_2]_e + \frac{[\text{NO}]_e [\text{NO}_2]_e}{K_{c,Te}} \quad (4.16)$$

D'après l'hypothèse formulée [NO]_e = [NO]* et en l'introduisant dans (4.16), on peut calculer la concentration [NO₂]_e selon :

$$[\text{NO}_2]_e = \frac{-\left(1 + \frac{[\text{NO}]^*}{K_{c,T}}\right) + \sqrt{\left(1 + \frac{[\text{NO}]^*}{K_{c,T}}\right)^2 + \frac{8}{K_{c,T}} [\text{NO}_2]^*}}{\frac{4}{K_{c,T}}} \quad (4.17)$$

A partir de (4.17) et de (4.2'), il est facile d'obtenir une relation pour la concentration de [N₂O₄]_e :

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_e = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{K_{c,T}} \quad (4.18)$$

Enfin, le bilan de masse (4.6) donne accès à la concentration [N₂O₃]_e :

$$[\text{N}_2\text{O}_3]_e = [\text{NO}_2]^* - 2[\text{N}_2\text{O}_4]_e - [\text{NO}_2]_e \quad (4.19)$$

Les équations (4.17) à (4.18) nous permettent de déterminer les concentrations à l'équilibre en fonction de la température. Toutefois, elles ne tiennent pas compte des tensions de vapeur respectives de chaque produit. Lors du choix des conditions expérimentales, il est nécessaire de faire intervenir cette limitation car à basse température, les espèces N_2O_3 et N_2O_4 ne sont plus en équilibre mais limitées par leurs tensions de vapeur respective.

4.4 CONSTANTES D'EQUILIBRE

Dans le chapitre 3 nous avons déterminé une constante d'équilibre pour le système $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ d'après la relation de Van't Hoff. Les mesures de Vosper¹¹ ont permis d'écrire une relation du type :

$$K_{c,T} = \frac{1,27 \cdot 10^7}{T} \exp\left(-\frac{6790}{T}\right) \quad \text{mol cm}^{-3} \quad (4.20)$$

Pour le système $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$, différents auteurs ont déterminé l'enthalpie de réaction:

Auteurs	Température [K]	$\Delta \tilde{H}_r^0$ calmol ⁻¹
Beattie ¹²	278 - 318	9527 ± 96
Vosper ⁸	243 - 283	9785 ± 150
Chao ⁹	298	9780
JANAF ¹	298	9650

Tableau 4.1 : Enthalpie de réaction du système $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$.

Pour déterminer une relation analogue à l'équation (4.20), il est nécessaire de connaître la constante d'équilibre pour une température donnée. Chao⁹ a proposé, à partir des travaux effectués par Beattie¹², Verhoek¹³ et Abel¹⁴, une relation empirique pour la constante d'équilibre. En utilisant cette relation pour calculer une constante d'équilibre à une température connue et en utilisant une valeur pour l'enthalpie moyenne de réaction de 9690 calmol⁻¹, on obtient pour le système $N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO$:

$$K_{c,T} = \frac{2,98 \cdot 10^5}{T} \exp\left(-\frac{4876}{T}\right) \quad \text{mol cm}^{-3} \quad (4.21)$$

Ainsi, les relations (4.17) à (4.21) permettent de caractériser un système en équilibre décrit par les équations (4.1) et (4.2). De plus, il est nécessaire de connaître les pressions partielles de NO_2^* et NO^* ainsi que la température.

4.5 CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

De manière similaire au système N_2O_4/NO_2 , il est nécessaire d'effectuer le saut de température dans une région où la concentration de l'espèce observée, le N_2O_3 dans notre cas, varie au maximum avec une variation de température. Les figures (4.1) et (4.2) montrent deux conditions d'équilibre des espèces mises en jeu dans les réactions (4.1) et (4.2).

Dans le cas de la figure (4.1), nous avons calculé l'équilibre d'un mélange de $4,5 \cdot 10^{-8}$ molcm⁻³ de NO_2/N_2O_4 et $4,5 \cdot 10^{-7}$ molcm⁻³ de NO introduit dans une cellule. Ce rapport des concentrations est conforme à l'hypothèse $[NO]^* \gg [NO_2]^*$. En faisant varier la température, nous avons recalculé les concentrations de NO_2 , N_2O_4 et N_2O_3 à l'équilibre par l'intermédiaire des relations (4.17) à (4.21). Dans le cas de la figure (4.2), les mêmes calculs ont été effectués pour des concentrations des produits dix fois plus élevées. Ces deux limites correspondent au domaine de concentrations dans lequel s'est déroulé notre étude.

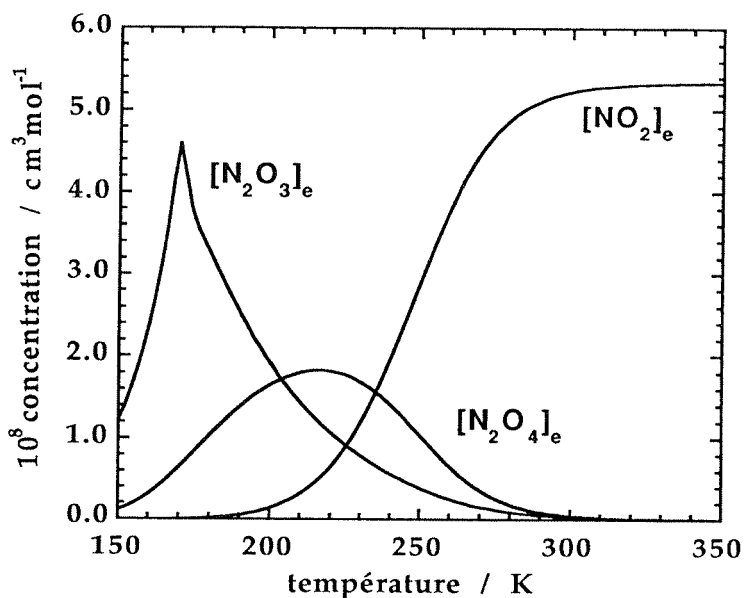


Figure 4.1 : Concentrations en équilibre des espèces NO_2 , N_2O_4 et N_2O_3 pour une concentration totale de $\text{NO}^* = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ et $\text{NO}_2^* = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$.

La figure ci-dessus montre qu'au-dessus de 250 K, la variation de $[\text{N}_2\text{O}_3]_e$, pour un saut de température donné, diminue fortement. De plus, la quantité de N_2O_3 en équilibre est faible. En-dessous de 170 K, la concentration allant décroissant, on se trouve limité par la tension de vapeur du N_2O_3 aux températures inférieures. Un domaine intéressant se situe entre 200 et 230 K. En effet, dans cette zone, la variation de $[\text{N}_2\text{O}_4]_e$ est quasiment nulle pour une petite variation de température.

La figure (4.2) ci-dessous montre qu'à partir de 200 K on se trouve limité par la tension de vapeur de l'espèce N_2O_3 . Cette température sera la limite inférieure pour nos expériences.

Finalement, nous opterons pour une température de travail de 225 K. A cette température, nous avons l'avantage de travailler dans un domaine où la concentration en N_2O_4 ne varie quasiment pas avec la température. Ainsi, même

si, contrairement à l'hypothèse, la vitesse de dissociation de N_2O_4 n'est pas beaucoup plus lente que celle du N_2O_3 , l'observation de l'espèce N_2O_3 ne sera pas perturbée par une variation de N_2O_4 .

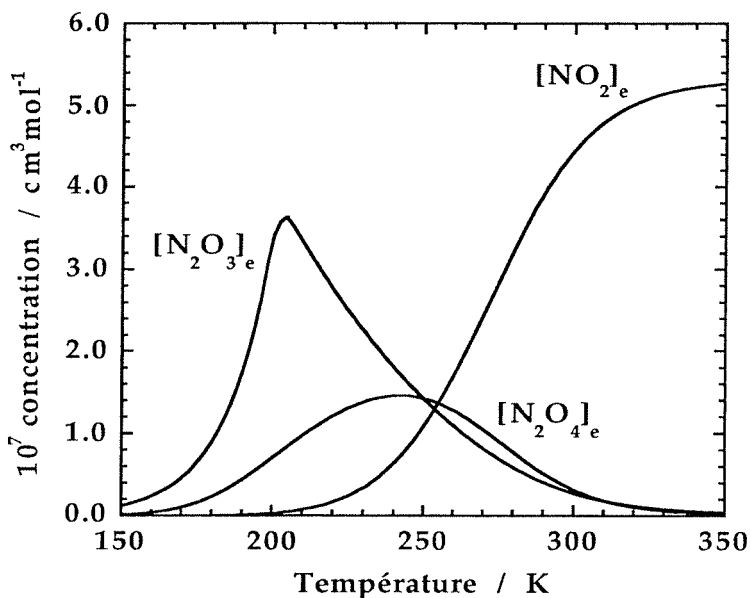


Figure 4.2 : Concentrations en équilibre des espèces NO_2 , N_2O_4 et N_2O_3 pour une concentration totale de $NO^* = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ molcm}^{-3}$ et $NO_2^* = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$.

4.6 APPAREILLAGE

Comme on peut le voir sur la figure (4.3) ci-dessous, l'appareillage est pratiquement similaire à celui utilisé pour les expériences du système $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. Certaines différences dans le dispositif d'analyse et des conditions d'étanchéité à basse température sont décrites dans les paragraphes suivants:

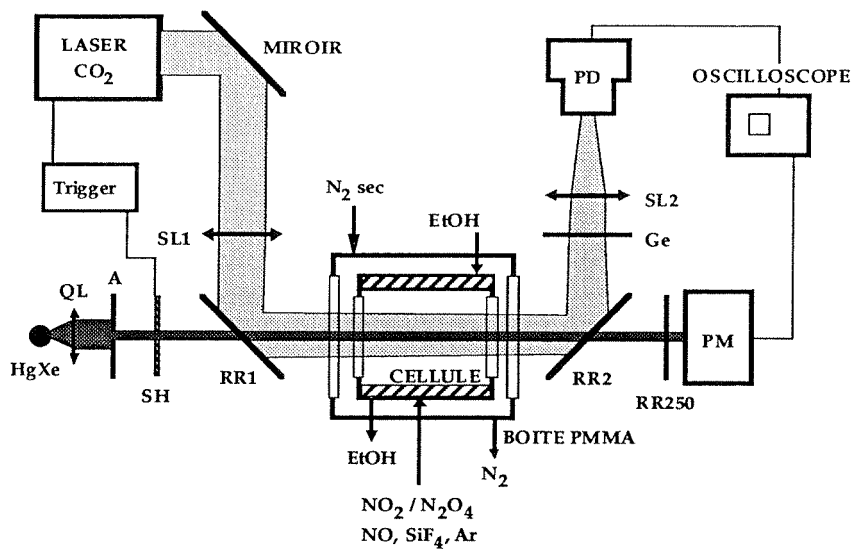


Figure 4.3 : Schéma de l'installation expérimentale pour l'étude du système $N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO$.

-Le filtre interférentiel U.V.F. (Balzers K40) a été remplacé par un filtre à réflexion RR250 (Oriel R250), avec une transmission maximale $T_{max} = 53\%$ à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 254\text{ nm}$ et une bande passante $FWHM = 43\text{ nm}$. Ce changement est nécessaire pour l'observation du N_2O_3 qui possède une bande d'absorption entre 200 et 300 nm ^{7,11,15}. Le filtre passe-haut (Schott GG420), qui coupe toutes les longueurs d'onde inférieures à 400 nm , est supprimé.

-Le hacheur mécanique HM est remplacé par un obturateur électromécanique SH (Uniblitz) commandé par un trigger (EPFL). Nous avons vu au chapitre 3 que le NO_2 est photolysé aux longueurs d'onde d'observation du N_2O_3 . Il est nécessaire d'éviter la photolyse en limitant la durée d'irradiation du mélange lorsqu'aucune mesure ne se fait. Pour cela, un trigger génère un signal pour l'ouverture de l'obturateur pendant un temps de 100 ms , dans le cas de l'observation du retour à l'équilibre initial, et de 30 ms dans le cas de l'observation de la cinétique de relaxation. Un second signal, décalé de 10 ms , déclenche le coup laser. Ainsi, pour un moyennage de mille coups, le temps

d'irradiation le plus long est de cent secondes soit un taux de photolyse du NO_2 inférieur à 0,5 %.

-Les conditions à basse température ont nécessité quelques changements au niveau de la cellule. Le flux d'azote sec, circulant dans la boîte en plexiglass, provoque un assez grand échange de chaleur avec la surface de la cellule et empêche celle-ci de se refroidir à 225 K. Pour éviter ce problème, nous avons isolé la cellule avec un manteau de néoprène. D'autre part, l'étanchéité entre les fenêtres de BaF_2 et la cellule n'est pas garantie avec les O-rings en nitrile. On les remplace par des O-rings métalliques, recouverts de téflon, de type Omniseal (Johanssen A.G.).

4.7 REACTANTS

-Le SiF_4 et le mélange de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ sont identiques à ceux utilisés pour le système $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$. Ils sont purifiés de la même manière que décrit dans le chapitre 3.6.

-Le gaz thermalisateur est de l'argon (Carbagas N48), il est utilisé directement de la bouteille. Nous avons utilisé de l'argon et non pas de l'hélium pour diminuer l'effet Schlieren.

-Le NO (Linde 99%) est pompé au travers d'une trappe refroidie à - 80 °C pour éliminer toutes traces de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. Ensuite, il est condensé dans de l'azote liquide. Ce processus est répété cinq fois avant de faire un cycle de trois dégazages à 77 K puis réchauffage à température ambiante. Le NO est stocké à température ambiante et à l'abri de la lumière.

4.8 DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRE

Le coefficient d'extinction molaire effectif du N_2O_3 dans la région des 250 nm a été déterminé pour les conditions optiques de notre système d'analyse. La figure (4.4) montre que l'espèce NO n'absorbe pas dans le domaine de transmission du filtre à réflexion RR250. Par contre, les espèces N_2O_4 et NO_2 , sous des conditions de concentrations expérimentales, ont une faible absorption à chaque extrémité de la bande passante du filtre.

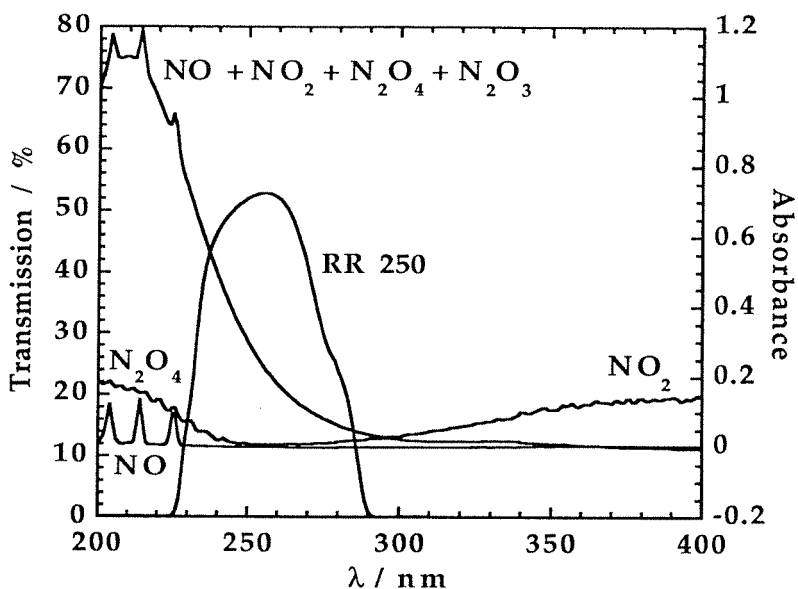


Figure 4.4 : Spectres d'absorption à température ambiante de 20 mb de NO, 2mb de mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ et à -50°C du mélange $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4/\text{N}_2\text{O}_3$. La voie optique est de 10 cm. Le spectre de transmission du filtre à réflexion RR250 donne l'intervalle de longueurs d'onde où l'on observe le N_2O_3 .

Afin de déterminer le coefficient d'absorption molaire effectif de l'espèce N_2O_3 , nous avons effectué des mesures sur chaque constituant du mélange réactionnel. Les résultats obtenus pour le NO montrent, comme le laissait supposer la figure (4.4), qu'il n'y a pas d'absorption, mesurable par notre système de détection, jusqu'à 200 millibar de NO.

Pour le cas du $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, nous avons introduit dans la cellule thermostatisée une pression connue de mélange. Connaissant la constante d'équilibre, nous pouvons déterminer la concentration de N_2O_4 à l'équilibre. L'absorption est mesurée lors du remplissage de la cellule, lors de l'addition de gaz inerte et enfin

lors de la vidange de la cellule. La figure (4.5) nous montre la dépendance de l'absorption en fonction de la concentration de N_2O_4 .

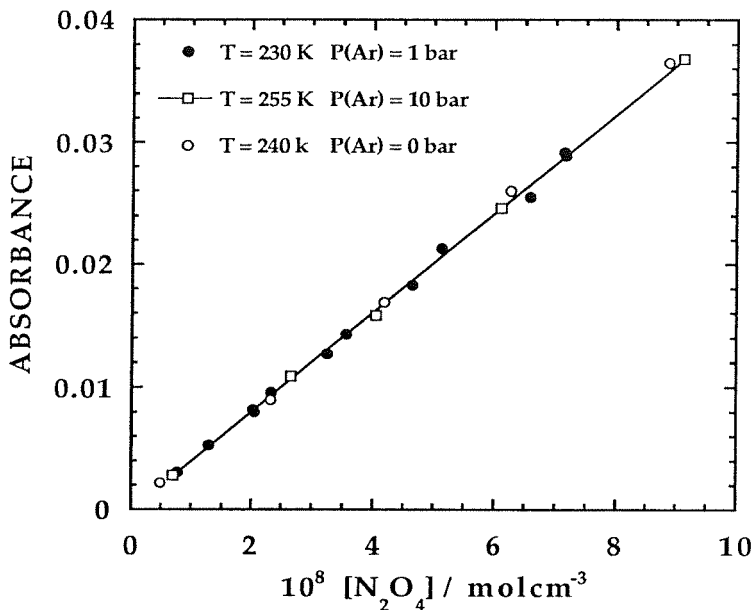


Figure 4.5 : Absorption du N_2O_4 pour les conditions expérimentales décrites par les figures (4.3) et (4.4).

La relation de Lambert-Beer est vérifiée. Nous obtenons comme coefficient d'absorption molaire effectif pour le N_2O_4 :

$$\epsilon_{\text{eff}}(N_2O_4) = 40,3 \pm 0,8 \quad \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons considéré que l'espèce NO_2 absorbait de manière négligeable et n'influçait pas la mesure du coefficient du N_2O_4 . Ces considérations sont établies à partir des deux conditions suivantes :

¹⁰ L'absorption du NO_2 est quatre-vingt fois inférieure à celle du N_2O_4 dans le domaine des longueurs d'onde mesurées⁶ à concentration égale.

20 A la température à laquelle les expériences de saut de température sont faites, la concentration de N_2O_4 est cinq fois plus élevée que celle du NO_2 .

A partir de ces mesures, on peut écrire une relation permettant l'évaluation du coefficient d'extinction molaire effectif pour l'espèce N_2O_3 .

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon_{\text{eff},N_2O_3} \{ [N_2O_3]_e l \}^{\gamma} + 4,03 \cdot 10^5 [N_2O_4]_e l \\
 \Rightarrow A - 4,03 \cdot 10^5 [N_2O_4]_e l &= \epsilon_{\text{eff},N_2O_3} \{ [N_2O_3]_e l \}^{\gamma}
 \end{aligned}
 \tag{4.22}$$

La relation (4.22) permet de déterminer le coefficient $\epsilon_{\text{eff},N_2O_3}$ en tenant compte des équations (4.17) à (4.19) donnant accès aux concentrations de N_2O_4 et N_2O_3 à l'équilibre.

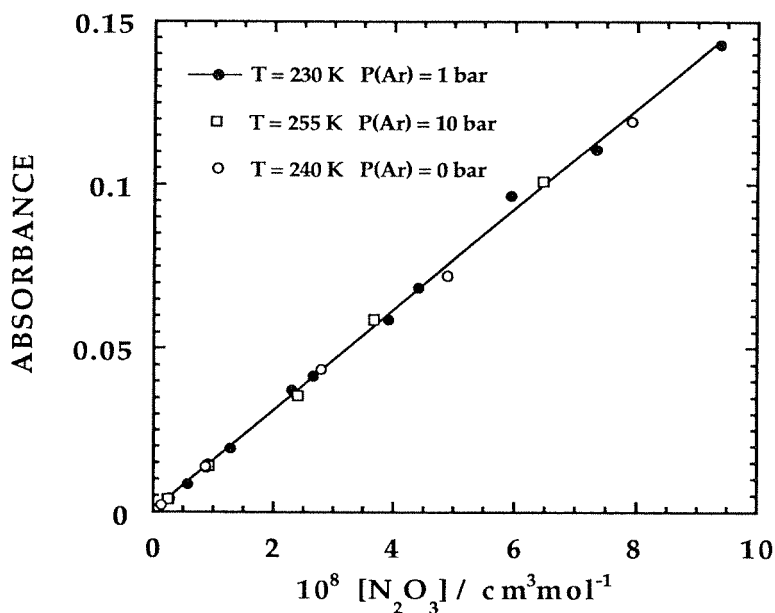


Figure 4.6 : Absorption du N_2O_3 pour les conditions expérimentales décrites par les figures (4.3) et (4.4).

Pour chaque point, l'absorbance est mesurée quatre fois : lors de l'introduction du mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, après introduction d'une pression de NO connue, après introduction du gaz thermalisateur et enfin lors de la vidange de la cellule.

La première mesure permet de détecter une éventuelle fuite du système. Connaissant le coefficient d'extinction molaire du N_2O_4 , on peut aisément vérifier la corrélation entre la concentration de N_2O_4 mesurée et celle calculée.

Les trois mesures suivantes permettent de voir si le gaz thermalisateur a une influence sur la mesure, ou si une réaction avec les parois, ou une réaction de photolyse du mélange se déroule.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (4.6). La relation de Lambert-Beer est linéaire. Par régression linéaire, on obtient :

$$\epsilon_{\text{eff},\text{N}_2\text{O}_3} = (1,562 \pm 0,067) 10^2 \quad \text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

4.9 DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE

Après avoir thermostatisé la cellule à la température de travail, il est nécessaire de caractériser le système dans ses conditions initiales. On cherche ainsi à connaître les concentrations de NO , NO_2 , N_2O_4 et N_2O_3 à l'équilibre, à la température initiale. Nous pouvons calculer par l'intermédiaire des équations (4.17) à (4.21) ces différentes concentrations si l'on connaît la température et les concentrations totales de NO_2 et NO introduites dans la cellule.

La température est mesurée aux deux extrémités de la cellule, par conséquent elle est connue. Les concentrations de NO_2^* et NO^* sont calculées par la loi des gaz parfaits étant donné que l'on connaît la pression partielle de chaque espèce introduite dans la cellule et la température T_1 . A partir des relations (4.17) à (4.19) on peut déterminer les concentrations de N_2O_4 et de N_2O_3 .

Nous pouvons comparer ces résultats avec la mesure de l'absorbance du N_2O_4 et du N_2O_3 .

La figure (4.7) représente le scénario de remplissage de la cellule. Dans un premier temps, on introduit une certaine quantité de mélange de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. Connaissant la valeur du coefficient d'extinction molaire effectif du N_2O_4 et la constante d'équilibre, on peut calculer sa concentration. Dans un second temps, on introduit un excès de NO . Le nouveau signal mesuré correspond à l'absorption du N_2O_3 formé et du N_2O_4 en équilibre aux nouvelles conditions.

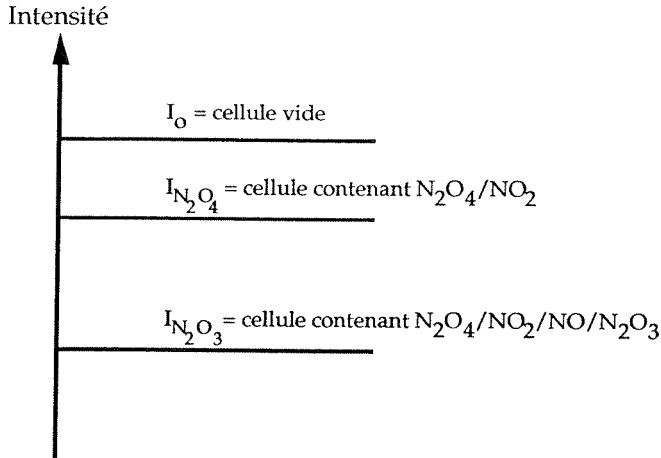


Figure 4.7 : Variation de l'intensité du signal, à 250 nm, mesuré pour les différentes étapes de remplissage de la cellule.

A partir des signaux $I_{N_2O_4}$ et $I_{N_2O_3}$, on peut en déduire la relation :

$$\log \left(\frac{I_{N_2O_4}}{I_{N_2O_3}} \right) = \epsilon_{\text{eff}(N_2O_3)} [N_2O_3]_e l - \epsilon_{\text{eff}(N_2O_4)} \left\{ [N_2O_4]'_e - [N_2O_4]_e \right\} l \quad (4.23)$$

$[N_2O_4]'_e$ correspond à la concentration de N_2O_4 en équilibre avec NO_2

$[N_2O_4]_e$ correspond à la concentration de N_2O_4 en équilibre avec $NO/NO_2/N_2O_3$

La relation (4.23) nous permet de comparer la concentration à l'équilibre de N_2O_3 obtenue par calcul par rapport à celle mesurée. Les résultats obtenus sont en bon accord. Les différences maximales observées, dans le cas de petites concentrations de N_2O_3 , ne dépassent pas 5 %.

Après l'introduction du gaz thermalisateur, nous avons les conditions initiales suivantes :

$$[NO_2]^* = 1,53 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$$

$$[NO]^* = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ molcm}^{-3}$$

$$T_i = 225 \text{ K}$$

$$K_{N_2O_4} = 4,42 \cdot 10^{-9} \text{ molcm}^{-3}$$

$$K_{N_2O_3} = 5,13 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{NO}_2]_{e,\text{Ti}} &= 1,47 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3} \\
 [\text{N}_2\text{O}_4]_{e,\text{Ti}} &= 4,88 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3} \\
 [\text{N}_2\text{O}_3]_{e,\text{Ti}} &= 4,05 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}
 \end{aligned}$$

Les valeurs ci-contre sont calculées à partir des relations (4.17) à (4.19) et comparées à la mesure de $[\text{N}_2\text{O}_3]_{e,\text{Ti}}$.

La figure (4.8) montre un signal moyenné à partir de 100 mesures. Le signal décroît avec la disparition du N_2O_3 sur environ 80 μs .

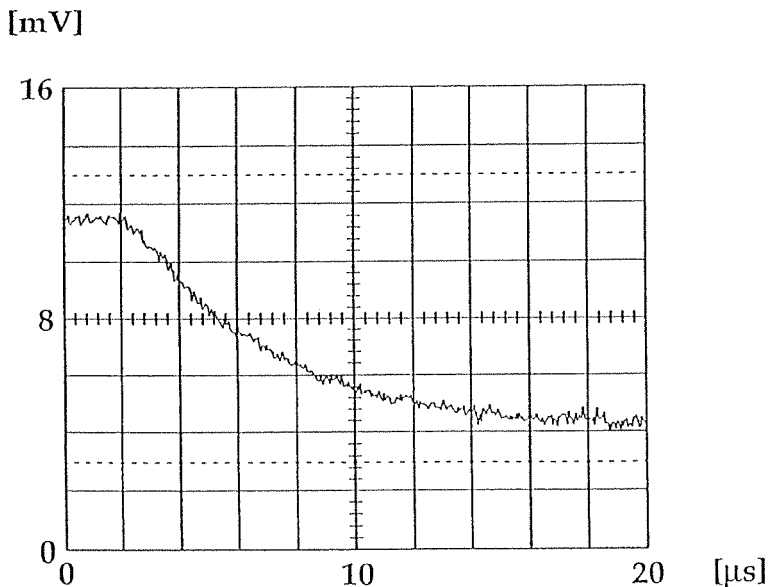


Figure 4.8 : Signal moyenné sur 100 mesures à la suite d'un saut de température sous une pression de 0,5 bar d'Argon. Les concentrations des produits sont : $[\text{NO}_2]_{e,\text{Ti}} = 1,47 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$, $[\text{N}_2\text{O}_4]_{e,\text{Ti}} = 4,88 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$ et $[\text{N}_2\text{O}_3]_{e,\text{Ti}} = 4,05 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$.

La figure (4.8) confirme l'hypothèse selon laquelle la vitesse de la réaction de la dissociation du N_2O_3 est beaucoup plus rapide que celle de dimérisation du N_2O_4 .

On se souvient que l'échelle de temps pour le système N_2O_4 / NO_2 est de l'ordre de la milliseconde. Dans le cas du N_2O_3 , on est environ 50 fois plus rapide.

Dès lors, l'hypothèse, selon laquelle la concentration du N_2O_4 est constante, durant la réaction de dissociation du N_2O_3 , est bien vérifiée.

A partir du signal de la figure (4.8), on peut calculer la concentration de l'espèce mesurée à la nouvelle température T_f .

Condition d'absorbance initiale :

$$A = \epsilon_{\text{eff}}(N_2O_4) [N_2O_4]_{e,T_i} l + \epsilon_{\text{eff}}(N_2O_3) [N_2O_3]_{e,T_i} l \quad (4.24)$$

Condition d'absorbance finale :

$$A' = \epsilon_{\text{eff}}(N_2O_4) [N_2O_4]_{e,T_f} l + \epsilon_{\text{eff}}(N_2O_3) [N_2O_3]_{e,T_f} l \quad (4.25)$$

Ayant émis l'hypothèse que la concentration de N_2O_4 est constante durant la réaction, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \Delta A &= A - A' = A'' = \epsilon_{\text{eff}}(N_2O_3) \{ \Delta [N_2O_3] \} l \\ \Rightarrow \Delta [N_2O_3] &= \frac{\log\left(\frac{I'}{I}\right)}{\epsilon_{\text{eff}}(N_2O_3) l} \end{aligned} \quad (4.26)$$

I ; I' correspondent à l'intensité du signal avant ;
respectivement après l'expérience.

Selon la figure (4.8), le ΔI vaut 7,3 mV. Le signal avant l'expérience vaut 600 mV. On peut ainsi appliquer la relation (4.26) avec $I = 600\text{mV}$. $I' = 607,3\text{ mV}$ et $\epsilon_{\text{eff},N_2O_3} = 1,562 \cdot 10^6 \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$. On obtient ainsi $\Delta [N_2O_3] = 7,00 \cdot 10^{-10} \text{ molcm}^{-3}$, ce qui donne pour $[N_2O_3]_{e,T_f} = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$.

Connaissant les relations des constantes d'équilibre $K_{N_2O_3}$ et $K'_{N_2O_4}$ en fonction de la température, il est possible de déterminer par itération les concentrations de NO_2 et N_2O_4 au nouvel équilibre. On obtient ainsi la valeur de ΔT pour le saut de température. A partir du signal, on peut, de manière similaire au N_2O_4 , déterminer la constante de relaxation du système. Nous avons obtenu une constante de relaxation de $5,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ pour le signal de la figure (4.8).

Après le saut de température, le système se trouve dans les conditions:

$$[\text{NO}_2]^* = 1,53 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$$

$$[\text{NO}]^* = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ molcm}^{-3}$$

$$T_f = 225,7 \text{ K}$$

$$K_{\text{N}_2\text{O}_4} = 4,84 \cdot 10^{-9} \text{ molcm}^{-3}$$

$$K_{\text{N}_2\text{O}_3} = 5,47 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$$

$$[\text{NO}_2]_{e,Tf} = 1,54 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_{e,Tf} = 4,89 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_3]_{e,Tf} = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ molcm}^{-3}$$

On peut ainsi calculer une constante de vitesse de recombinaison selon la relation (4.15) :

$$k_{\text{rec}} = 2,86 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}$$

[mV]

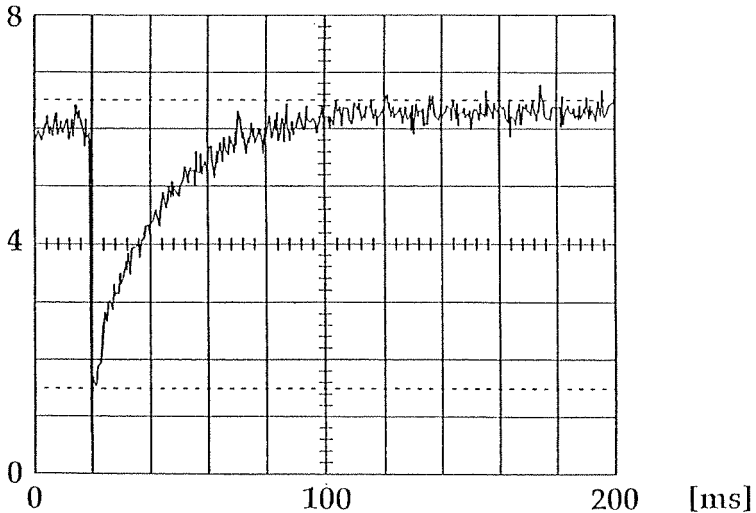


Figure 4.9 : Représentation d'un signal moyenné à partir de 100 mesures sous les mêmes conditions expérimentales que la figure (4.8) mais avec une échelle de temps 10^4 fois plus grande.

La figure ci-dessus montre que le retour à l'équilibre, à la température initiale, se fait en environ 100 ms. Ce temps correspond à celui mesuré pour le système $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. C'est le temps nécessaire pour thermaliser le gaz inerte, par échange thermique aux parois de la cellule, aux conditions initiales de température.

Si l'on observe la réaction dans un intervalle de temps correspondant à la dimérisation du N_2O_4 , on devrait voir une variation du signal puisque le N_2O_4 absorbe également dans la région des 250 nm. La figure (4.10) montre un signal présentant une diminution de son intensité, conséquence d'une formation de N_2O_4 . La base de temps, de l'ordre de la milliseconde, correspond à celle que l'on avait observé dans le chapitre 3 pour des conditions de pression de gaz thermalisateur similaires.

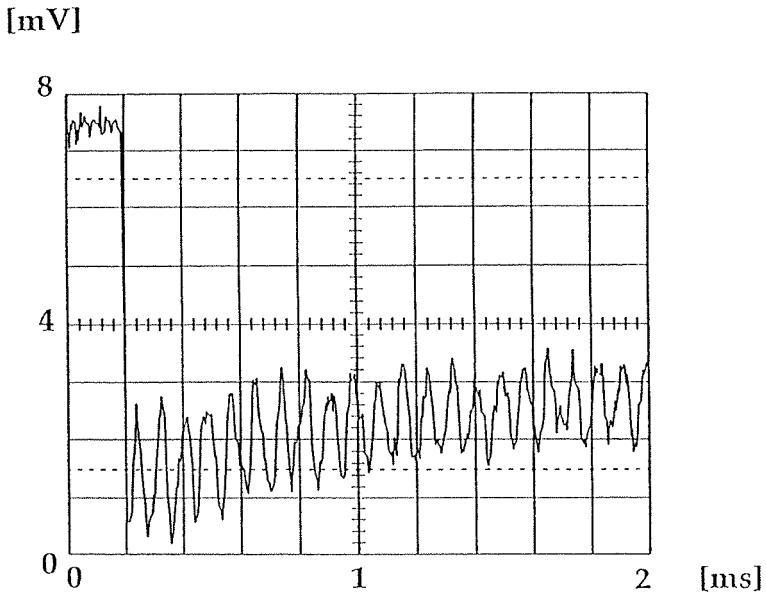


Figure 4.10 : Signal moyenné à partir de 100 mesures, sous les mêmes conditions que la figure (4.8). La base de temps permet d'observer la cinétique d'équilibre entre le N_2O_4 et le NO_2 .

La trace de la figure ci-dessus montre un signal fortement perturbé par une oscillation. On se trouve dans une situation où l'effet Schlieren, décrit dans le chapitre 3, est important. Cette perturbation peut être atténuée en modifiant l'alignement des faisceaux d'excitation et d'analyse.

L'observation de ces différents signaux permet d'affirmer que les hypothèses formulées lors du traitement cinétique sont valables. La dimérisation du N_2O_4 est beaucoup plus lente que la réaction du N_2O_3 et ne perturbe pas l'observation de cette dernière.

4.10 EFFETS DE LA PRESSION SUR LA CONSTANTE DE VITESSE

De manière identique au système $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, nous cherchons à obtenir la constante de vitesse de recombinaison du système $N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO$ pour différentes pressions de gaz thermalisateur. Afin que le processus d'activation / désactivation ne soit gouverné que par une seule espèce, nous avons effectué des mesures de la vitesse de recombinaison en fonction de la concentration de N_2O_3 à l'équilibre. L'extrapolation à une concentration de N_2O_3 tendant vers zéro, graphiquement ou par régression linéaire, donne la constante de vitesse de recombinaison sous une pression donnée de gaz thermalisateur.

La pression partielle de SiF_4 et la fluence du laser sont ajustées pour que le saut de température soit de 2 ± 1 K dans toutes les conditions de pression de gaz thermalisateur.

Chaque point, représenté sur les graphiques, correspond à un minimum de trois mesures et les barres d'erreur correspondent à 2σ .

Contrairement à ce que l'on avait observé pour le système NO_2/N_2O_4 , les mesures ne présentent pas de forme en escalier. En appliquant un saut de température, le N_2O_3 et le N_2O_4 se dissocient pour former d'une part du NO_2 et du NO , et d'autre part du NO_2 . Comme nous l'avons vu précédemment, la vitesse de réaction pour la dissociation du N_2O_3 est environ 50 fois plus rapide que celle pour le N_2O_4 . Ainsi, l'effet d'un transfert d'énergie intermoléculaire entre le N_2O_4 et le SiF_4 vibrationnellement excité ne peut pas créer un effet de non-thermalisation sur la réaction d'équilibre du N_2O_3 car le déplacement de l'équilibre entre le N_2O_4 et le NO_2 est beaucoup trop lent pour influencer la mesure de N_2O_3 .

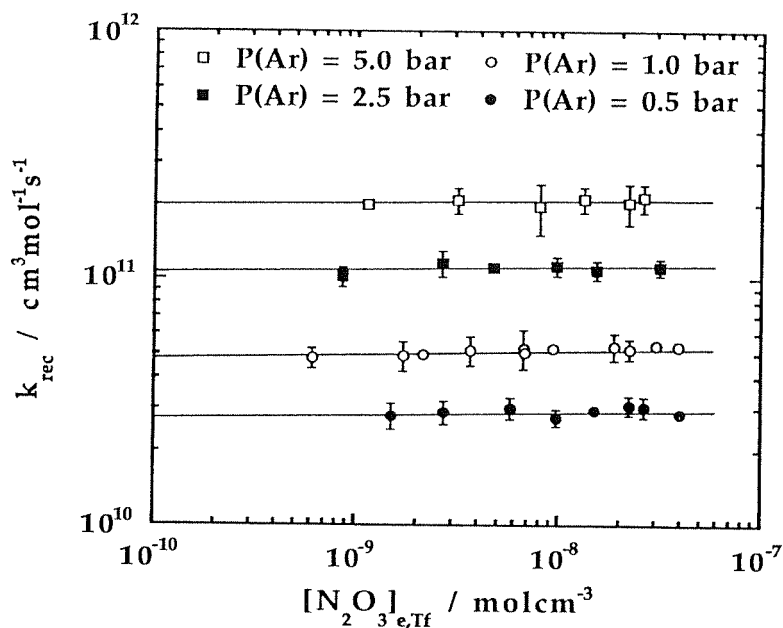


Figure 4.11 : Influence de la concentration de N_2O_3 sur la constante de vitesse de recombinaison. Les mesures ont été effectuées à une température initiale de 225 K.

On peut également se demander si le N_2O_3 ne peut pas lui aussi faire un transfert d'énergie vibration-vibration avec le sensibilisateur. La figure (4.11) montre que les concentrations de N_2O_3 , pour lesquelles nous avons effectué des mesures, sont très basses. Par comparaison avec le cas du N_2O_4 , observé entre 10^{-8} et 10^{-6} mol cm^{-3} , nous nous trouvons dans une situation de thermalisation. De plus, la molécule de N_2O_3 ne possède pas de modes de vibration fondamentaux autour de 1030 cm^{-1} , énergie du mode excité ν_3 du SiF_4 , ni dans un intervalle proche. La probabilité d'un tel transfert est donc peu envisageable.

Les conditions de concentration pour le NO_2 correspondent à la thermalisation du milieu réactionnel d'après les observations faites dans le chapitre 3. Il est toutefois difficile d'exclure totalement un transfert d'énergie vibration-vibration intermoléculaire entre le NO_2 et le SiF_4 vibrationnellement excité étant donné

qu'il existe un niveau fondamental de vibration du NO_2 permettant un tel transfert avec le SiF_4 .

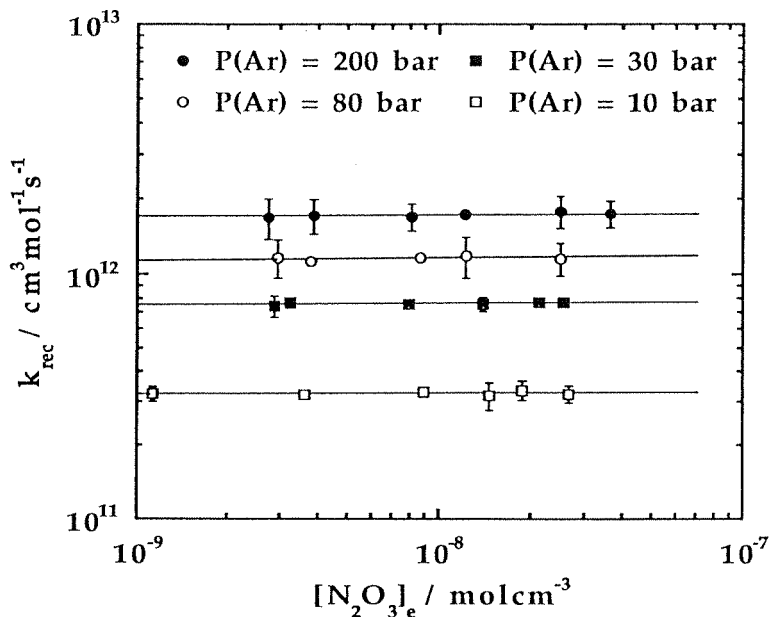


Figure 4.12 : Mesures effectuées sous les mêmes conditions de température que celles représentées sur la figure (4.11).

4.11 COURBE FALL-OFF

Le domaine fall-off de la réaction $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Ar}$ est représenté par la figure (4.13). Chaque point correspond à l'extrapolation à $[\text{N}_2\text{O}_3]_e = 0$, par régression linéaire, des mesures données par les figures (4.11) et (4.12). De cette manière, on obtient une constante de vitesse caractéristique de l'argon comme partenaire de collision.

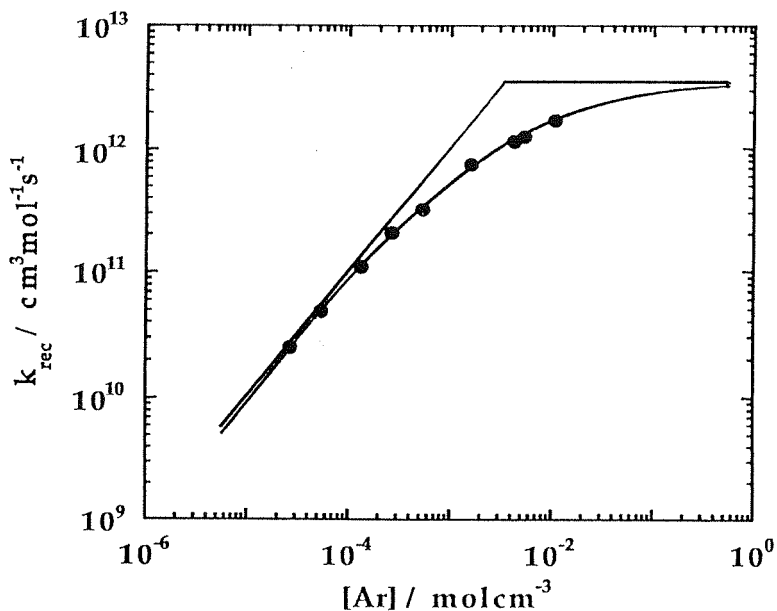


Figure 4.13 : Domaine fall-off, établi sous une température de 227 K, de la réaction $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Ar}$.

$$k_{\text{rec}}^{\infty} = (3,5 \pm 1,0) 10^{12} \quad \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\frac{k_{\text{rec}}^{0,\text{wc}}}{[\text{Ar}]} = (1,0 \pm 0,5) 10^{15} \quad \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Les constantes de vitesse limites, ci -dessus, sont déterminées graphiquement à partir des points expérimentaux. La courbe fall-off, est quant à elle, calculée à

partir de ces constantes limites et du modèle de Quack¹⁶, ce dernier étant basé sur la résolution des intégrales de Kassel.

Les erreurs sur les constantes correspondent à un intervalle dans lequel on peut tracer une courbe fall-off en tenant compte des erreurs sur les points expérimentaux. La figure (4.14) montre les résultats obtenus par rapport au domaine d'erreur donné pour les constantes limites.

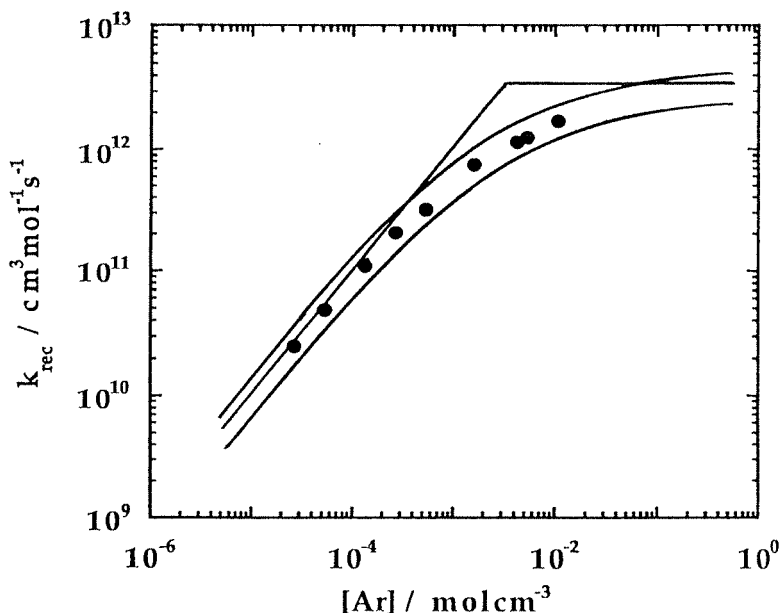


Figure 4.14 : Courbe fall-off de la figure (4.13) tracée dans le domaine d'erreur donné par les constantes limites.

De manière similaire au chapitre 3, on peut considérer que les résultats obtenus pour les constantes limites basse et haute pression ont un niveau de confiance de l'ordre d'un facteur 2.

Les résultats expérimentaux du système $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Ar}$ sont donnés dans l'annexe B.

4.12 RELATION DE TYPE ARRHENIUS

Pour déterminer les paramètres d'Arrhénius, nous avons effectué des mesures à 260 K dans le domaine fall-off. De manière similaire au paragraphe 4.11, nous avons ajusté les constantes limites aux valeurs mesurées.

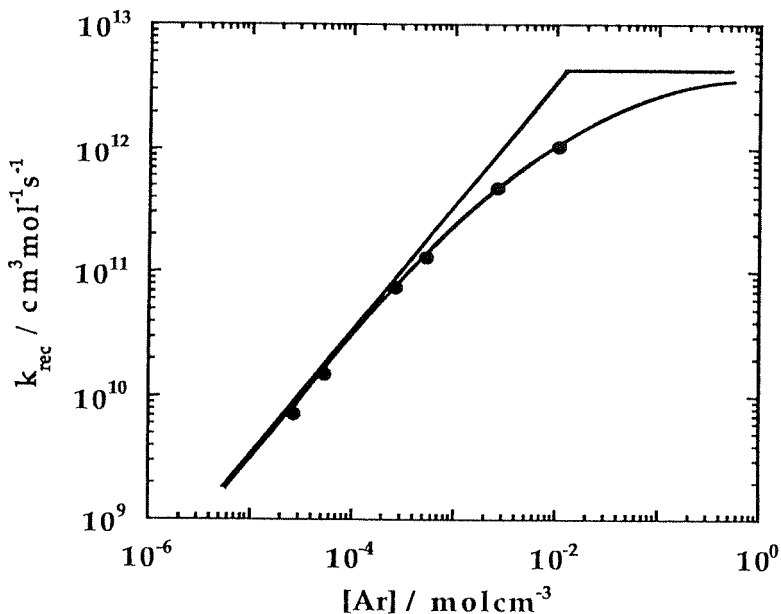


Figure 4.15 : Domaine fall-off, établi sous une température de 260 K, de la réaction $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Ar}$.

A partir des constantes limites basse et haute pressions établies à 225 et 260 K, on peut déduire une relation de type Arrhénius.

Pour le domaine haute pression, on obtient :

$$k_{\text{rec}}^{\infty} = \left(1,6 \pm \begin{matrix} 1,6 \\ 0,5 \end{matrix}\right) 10^{13} \exp\left(-\frac{344 \pm \begin{matrix} 126 \\ 50 \end{matrix}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{diss}}^{\infty} = \left(6,8 \pm \begin{matrix} 2,2 \\ 1,6 \end{matrix}\right) 10^{15} \exp\left(-\frac{4960 \pm \begin{matrix} 110 \\ 90 \end{matrix}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

L'énergie d'activation, pour la recombinaison, vaut $0,7 \pm 0,2$ kcalmol⁻¹. Pour la dissociation, elle vaut $9,9 \pm 0,3$ kcalmol⁻¹.

Selon Benson¹⁷, les réactions de recombinaison, du type de celle étudiée, sont caractérisées par une énergie d'activation proche de zéro et un facteur préexponentiel de l'ordre de 10^{12} cm³mol⁻¹s⁻¹. On peut donc voir que nos résultats sont en accord avec cette règle générale.

Dans le cas de la dissociation, un facteur préexponentiel de $10^{16} \pm 1$ ¹⁸ est caractéristique de telles réactions. Avec un facteur de $6,8 \cdot 10^{15}$ cm³mol⁻¹s⁻¹, notre système suit bien cette règle.

Nous avons également déterminé des relations de type Arrhénius pour la limite basse pression. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

$$\frac{k_{\text{rec}}^{0,\text{wc}}}{[\text{Ar}]} = \left(2,7 \pm \begin{matrix} 3,1 \\ 1,6 \end{matrix}\right) 10^{11} \exp\left(\frac{1850 \pm \begin{matrix} 160 \\ 130 \end{matrix}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_{\text{diss}}^{0,\text{wc}}}{[\text{Ar}]} = \left(1,2 \pm \begin{matrix} 2,1 \\ 0,8 \end{matrix}\right) 10^{14} \exp\left(-\frac{2780 \pm \begin{matrix} 220 \\ 240 \end{matrix}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

4.13 CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

De manière identique au chapitre 3, nous allons calculer les constantes de vitesse dans les domaines limites basse et haute pression. Les termes du modèle¹⁹⁻²² utilisé ayant été développés dans le chapitre précédent, nous allons simplement donner les valeurs des différents paramètres nécessaires au calcul.

4.13.1 LIMITE BASSE PRESSION

4.13.1.1 Fréquence de collisions selon Lennard-Jones : Z_{LJ}

$$Z_{LJ} = N_A \sigma_{A-M}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\Pi \mu_{A-M}}} \Omega_{A-M}^{(2,2)*}$$

$T = 225 \text{ K}$	$m_A = 76 \text{ gmol}^{-1}$	$m_M = 40 \text{ gmol}^{-1}$
$A = \text{N}_2\text{O}_3$	$\sigma_A = 4,4 \text{ \AA}$ [réf : 25]	$\epsilon_A/k = 330 \text{ K}$ [réf : 2]
$M = \text{Ar}$	$\sigma_M = 3,4 \text{ \AA}$ [réf : 2]	$\epsilon_M/k = 124 \text{ K}$ [réf : 2]

$$\sigma_{A-M} = \frac{\sigma_A + \sigma_M}{2} = 3,9 \text{ \AA} \qquad \frac{\epsilon_{A-M}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{k} \frac{\epsilon_M}{k}} = 202 \text{ K}$$

$$\mu_{A-M} = \frac{m_A m_M}{m_A + m_M} = 26,2 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\Omega_{A-M}^{(2,2)*} \equiv \left[0.697 + 0.5185 \log \left(\frac{kT}{\epsilon_{A-M}} \right) \right]^{-1} = 1,38$$

$$Z_{LJ} = 5,41 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4.13.1.2 Efficacité collisionnelle : β_c

Comme dans le cas de l'hélium au chapitre 3, on prend une valeur moyenne donnée par la littérature^{23,24} pour le coefficient d'efficacité collisionnelle de l'argon.

$$\beta_c = 0,3$$

4.13.1.3 Densité d'états harmoniques : $\rho_{\text{vib},h}(E_0)$

$$\rho_{\text{vib},h}(E) = \frac{(E + a(E)E_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s (h\nu_i)}$$

$$a(E) = 1 - \beta^* \omega$$

Le calcul de la densité d'états harmoniques nécessite la connaissance des modes de vibration fondamentaux de la molécule N_2O_3 :

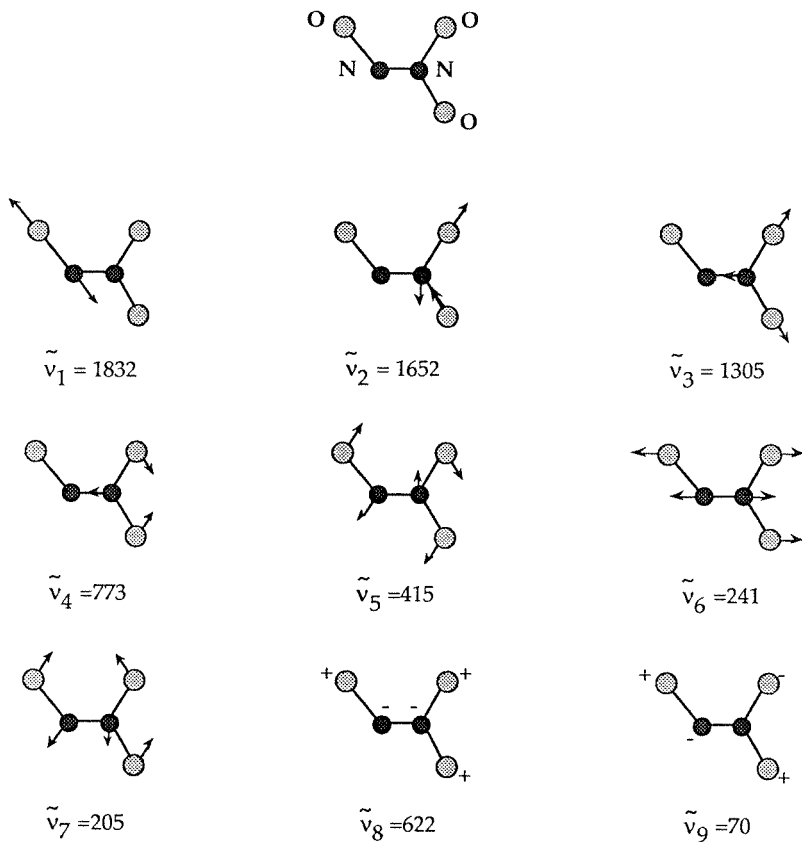


Figure 4.16 : Modes de vibration fondamentaux de la molécule N_2O_3 ⁴.
Les énergies sont données en cm^{-1} ²⁵.

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i = 3557,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_0 = \Delta H_{0,f}^0(\text{NO}) + \Delta H_{0,f}^0(\text{NO}_2) - \Delta H_{0,f}^0(\text{N}_2\text{O}_3) = 3303 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{réf} : 1]$$

$r =$ nombre de rotations libres dans la molécule $\text{N}_2\text{O}_3 = 0$ [réf : 4]

$s = 3N - 6 = 9$ oscillateurs

$$E_z > E_0 \rightarrow \omega = \left(5 \left(\frac{E}{E_z} \right) + 2,73 \sqrt{\frac{E}{E_z}} + 3,51 \right)^{-1} = 9,27 \cdot 10^{-2}$$

$$\beta^* = \frac{(s-1)}{s} \left[s + \frac{3}{2} \right] \frac{\sum_{i=1}^s \nu_i^2}{\left(\sum_{i=1}^s \nu_i \right)^2} = 1,67 \quad a(E_0) = 0,845$$

$$\rho_{\text{vib,h}}(E_0) = 1,91 \text{ molJ}^{-1}$$

4.13.1.4 Fonction de partition vibrationnelle : Q_{vib}

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^s \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right]^{-1}$$

En prenant les fréquences de vibration de la figure (4.16), on obtient :

$$Q_{\text{vib}} = 5,43$$

4.13.1.5 Dépendance de la densité d'états avec l'énergie : F_E

$$F_E = \sum_{i=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-i)!} \left(\frac{kT}{E_0 + a(E_0)E_z} \right)^i$$

En prenant les cinq premiers termes, on trouve :

$$F_E \approx 1,24$$

4.13.1.6 Correction due à l'anharmonicité : F_{anh}

$$F_{\text{anh}} \cong \left[\frac{(s-1)^m}{\left(s - \frac{3}{2}\right)} \right]$$

$s = 9$ oscillateurs

$$m = s_{\text{produit}} - s_{\text{réactants}} = 9 - (3 + 1) = 5$$

$$F_{\text{anh}} = 1,38$$

4.13.1.7 Correction due à la rotation externe : F_{rot}

$$F_{\text{rot}} \cong \frac{(s-1)! \left[\frac{(E_0 + a(E_0)E_z)}{kT} \right]^{\frac{3}{2}}}{\left(s + \frac{1}{2} \right)!} \left(\frac{2,15 \left(\frac{E_0}{kT} \right)^{\frac{1}{3}}}{2,15 \left(\frac{E_0}{kT} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 + \frac{E_0 + a(E_0)E_z}{\left(s + \frac{1}{2} \right) kT}} \right)$$

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i = 3557,5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{calculée à partir des } \nu_i \text{ donnés par la figure (4.16)}$$

$$E_0 = \Delta H_{0,f}^0(\text{NO}) + \Delta H_{0,f}^0(\text{NO}_2) - \Delta H_{0,f}^0(\text{N}_2\text{O}_3) = 3303 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{réf : 1}]$$

$$a(E_0) = 0,845$$

$$F_{\text{rot}} = 5,83$$

4.13.1.8 Correction due à la rotation interne : $F_{\text{rot int}}$

La molécule de trioxyde d'azote possède une barrière d'énergie pour la rotation interne⁴ $V_0 = 4,2 \text{ kJmol}^{-1}$. Pour une molécule possédant "s" oscillateurs harmoniques et une barrière d'énergie de rotation interne, on exprime le facteur de correction selon :

$$F_{\text{rot int}} \equiv \frac{(s-1)!}{\left(s-\frac{1}{2}\right)!} \left[\frac{(E_0 + a(E_0)E_z)}{kT} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_0}{sV_0}\right) \right] \\ \times \left[1 - \exp\left(-\frac{kT}{V_0}\right) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\exp\left(-\frac{1,2 kT}{V_0}\right)}{\sqrt{\frac{2\pi I_m kT}{h^2} \left(1 - \exp\left[-\sqrt{\frac{n^2 h^2 V_0}{2 I_m kT^2}}\right] \right)}}$$

En utilisant les valeurs E_0 , $a(E_0)$, E_z , s et V_0 données préalablement et en prenant les moments d'inertie $I_A = 22,694 \cdot 10^{-39}$ gcm² et $I_B = 29,577 \cdot 10^{-39}$ gcm², on obtient:

$$F_{\text{rot int}} = 3,5$$

4.13.1.9 Constantes de vitesse dans la limite basse pression

Les constantes de vitesse de recombinaison et de dissociation calculées à la température de 227 K, pour une constante d'équilibre $K_{c,227} = 6,16 \cdot 10^{-7}$ molcm⁻³, se trouvent dans le tableau ci-dessous.

	$k_{\text{rec}}^{\text{o.sc}} / [\text{M}]$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{\text{rec}}^{\text{o.wc}} / [\text{Ar}]$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{\text{diss}}^{\text{o.sc}}$ s ⁻¹	$k_{\text{diss}}^{\text{o.wc}}$ s ⁻¹
Ar $\beta_c = 0,3$	1,7 10 ¹⁵	5,0 10 ¹⁴	1,0 10 ⁹	3,1 10 ⁸

Tableau 4.2 : Constantes de vitesse, dans le domaine basse pression, calculées à une température de 227 K et avec une constante d'équilibre $K_{c,Tf} = 6,158 \cdot 10^{-7}$ molcm⁻³.

4.13.2 LIMITE HAUTE PRESSION

Le chapitre 3 a montré que le point le plus important du modèle à haute pression est l'évaluation du paramètre α . Dans ce chapitre, nous utiliserons une valeur de 0,54 pour le rapport α/β . Cette valeur correspond à celle que nous avons prise pour le système N₂O₄/NO₂, la littérature²⁶ ne donnant pas de

valeur pour ce système. Cela devrait être une assez bonne approximation, compte tenu de la similitude en énergie et en géométrie des deux complexes activés.

4.13.2.1 Fonction de pseudopartition du complexe activé : $\prod^b Q_m^*$

Pour l'évaluation de cette fonction de pseudopartition, il est nécessaire de faire un diagramme de corrélation entre les oscillateurs qui disparaissent lors de la réaction et les rotors des produits formés. $\nu_6 = 241 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la coordonnée de réaction.

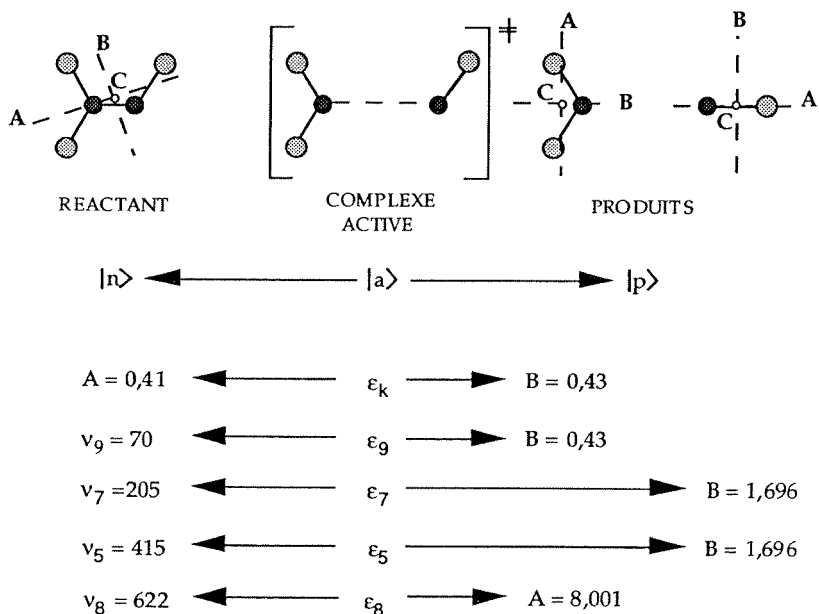


Figure 4.17 : Diagramme de corrélation des oscillateurs se transformant en rotors lors de la réaction. Les constantes rotationnelles sont données par Smith²⁷

Le diagramme de la figure (4.17) est établi en corrélant les oscillateurs du réactant avec les rotors des produits en fonction de leur énergie croissante.

Evaluation de x_m pour le système $N_2O_3/NO_2/NO$:

$$\bar{\epsilon}_e = 328 \text{ cm}^{-1} \qquad E_{zn} = 3557,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{B}_\infty = 2,45 \text{ cm}^{-1} \qquad E_{zp} = 2782 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta H_0^0 = 3303 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha = 0,60 \text{ \AA}^{-1} \qquad b' = 5 - 2 = 3$$

$$\beta = 1,11 \text{ \AA}^{-1} \text{ [réf: 26]}$$

$$\alpha/\beta = 0,54$$

$$D = \Delta H_0^0 + E_{zn} + E_{zp} = 4078,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle U_{\text{vib}} \rangle = \sum_{i=1}^s \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1} = 320 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle E' \rangle = \Delta H_0^0 + E_{zn} - E_{zp} + \langle U_{\text{vib}} \rangle = 4398,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle E_{\text{cent}(qe)} \rangle = kT = 157,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta_{\text{eff}} = 1,43 \text{ \AA}^{-1}$$

$$n = 2,317$$

$$C_2 = 1,651$$

$$y = 0,692$$

$$x_m = 0,527$$

Evaluation de ϵ_m pour le système $N_2O_3/NO_2/NO$:

$$C_3 = 4,00 - 1,29 \ln \left\{ \frac{\bar{\epsilon}_e}{D - b'(E')/s - \langle E_{\text{cent}(qe)} \rangle} \right\} \cong 6,596$$

$$C_4 = 2,80 - 5,19 \ln \left\{ \frac{\bar{\epsilon}_e}{D - b'(E')/s - \langle E_{\text{cent}(qe)} \rangle} \right\} \cong 13,25$$

$$\epsilon = 4,18 \cdot 10^{-2} \epsilon_e + 0,958 [A;B;C]$$

En appliquant la relation ci-dessus aux modes de vibration du N_2O_3 et aux constantes rotationnelles de NO_2 et NO décrites par la figure (4.17), on obtient les quantas d'énergie du complexe activé :

$\epsilon_k = 0,43 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_9 = 3,34 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_7 = 10,19 \text{ cm}^{-1}$
$\epsilon_5 = 18,96 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_8 = 33,65 \text{ cm}^{-1}$	

On obtient ainsi la fonction de pseudopartition du complexe activé :

$$\prod_{m=1}^b Q_m^* = 3,056 \cdot 10^3$$

4.13.2.2 Fonction de pseudopartition centrifuge : Q_{cent}^*

$$D = 4078,5 \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_{rc} = 241 \text{ cm}^{-1} \quad \alpha/\beta = 0,54$$

$$\Delta E_z = E_{zn} - E_{zp} - \epsilon_{rc}/2 = 655 \text{ cm}^{-1}$$

$$q_e = 1,87 \text{ \AA} \text{ [réf : 25]} \quad B_e = 0,14 \text{ cm}^{-1} \text{ [réf : 27]}$$

$$a_1 = \frac{2}{\beta q_e} = 0,964 \quad a_2 = \frac{2}{(\beta q_e)^2} = 0,232$$

On calcule à partir d'une petite et d'une grande valeur de J un premier couple C_v et v .

	$V_a(z)_{max} = E_0(J)$	$E_0(J=0) - E_0(J)$
J = 0	6868,0	-
J = 10	6868,9	0,8
J = 80	6929,1	61,1

Tableau 4.3 : Calculs de la valeur maximale du potentiel du canal réactant pour une petite et une grande valeur de J.

A partir des valeurs du tableau (4.3), on calcule :

$$C_v^1 = 6,02 \cdot 10^{-3} \quad v^1 = 1,051 \quad J_{max} = 141$$

On calcule à nouveau un couple C_v et v pour J = 10 et J = 282

$$C_v = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

$$v = 1,051$$

$$\Gamma(1,916) = 0,96$$

$$Q_{\text{cent}}^* = 1,28 \cdot 10^4$$

4.13.2.3 Correction due au couplage du moment angulaire : F_{AM}^*

$$F_{AM}^* = F_{AM\infty}^* + (F_{AM_e}^* - F_{AM\infty}^*) \exp\left(-C_3 \frac{\alpha}{\beta}\right)$$

$$F_{AM\infty}^* = \frac{2^5}{\pi^2} = 3,24 \quad [\text{réf} : 20] \quad F_{AM_e}^* = 2 \quad [\text{réf} : 20]$$

$$F_{AM}^* = 3,20$$

4.13.2.4 Nombre de symétrie du complexe activé : σ^*

$$\sigma^* \equiv \sigma_1 \sigma_2 S_{\infty} + (\sigma S_e - \sigma_1 \sigma_2 S_{\infty}) \exp\left(-C_3 \frac{\alpha}{\beta}\right)$$

$$\sigma_1(\text{NO}_2) = 2$$

$$S_{\infty} = 1$$

$$\sigma_2(\text{NO}) = 1$$

$$S_e = 1$$

$$\sigma = 1$$

$$\sigma^* = 3,92$$

4.13.2.5 Fonctions de partition classiques

$$Q_{\text{él}}(\text{N}_2\text{O}_3) = 1$$

$$Q_{\text{rot}}(\text{NO}) = 92$$

$$Q_{\text{él}}(\text{NO}_2) = 2$$

$$Q_{\text{rot}}(\text{NO}_2) = 1459$$

$$Q_{\text{él}}(\text{NO}) = 2,9$$

$$\mu = 18,2 \text{ gmol}^{-1}$$

4.13.2.6 Barrière adiabatique au point zéro : $\Delta E_{0,z}$

$$E_0(J=0) = 6868 \text{ cm}^{-1}$$

$$D = 4078,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{z,p} = 2782 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{0,z} = 7,5 \text{ cm}^{-1}$$

4.13.2.7 Calcul de la constante limite à haute pression

On obtient finalement la constante de vitesse de recombinaison à haute pression suivante :

$$k_{\text{rec}}^{\infty} = 2,25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

4.13.3 LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LE MODELE

Le tableau ci-dessous donne les constantes de vitesse mesurées et celles calculées.

	k_{rec}^{∞} $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rec}}^{\text{O.WC}} / [\text{Ar}]$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
mesurées	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{12}$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{15}$
calculées	$2,25 \cdot 10^{12}$	$5,03 \cdot 10^{14}$

De manière semblable au système $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$, la constante de vitesse à basse pression calculée est inférieure d'un facteur 2 à celle mesurée.

Nous avons vu qu'une des sources d'erreur dans le modèle pouvait être l'évaluation de la densité d'états harmoniques et de la fonction de partition de vibration. Ces erreurs étaient dues à l'incertitude sur les valeurs des basses énergies des modes de vibration de la molécule réactante. Pour le N_2O_3 , la littérature^{14,25} donne des différences d'énergies, pour les différents modes, n'entraînant pas une erreur supérieure à 2-3 % de la constante de vitesse, donc négligeable par rapport aux incertitudes expérimentales.

Dans le cas de la limite haute pression, la différence est de l'ordre de 30 %. Le point clé du modèle se trouve dans l'évaluation du paramètre α . Nous avons choisi, pour nos calculs, une valeur de $\alpha/\beta = 0,54$. Le choix de cette valeur était dicté par les résultats obtenus pour le système $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$. D'autre part, les résultats de Croce de Cobos²⁸ donnent une valeur de 0,37 pour le système $\text{N}_2\text{O}_5/\text{NO}_3/\text{NO}_2$, système qui possède un caractère plus rigide que le $\text{N}_2\text{O}_3/\text{NO}_2/\text{NO}$. Afin de déterminer le rapport α/β correspondant à nos

mesures, nous avons calculé la constante de vitesse de recombinaison pour des rapports compris entre 0,3 et 1,2. Le rapport $\alpha/\beta = 0,59$ donne une valeur pour la constante de vitesse de $3,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ce résultat correspond à un complexe activé de type intermédiaire entre détendu et rigide.

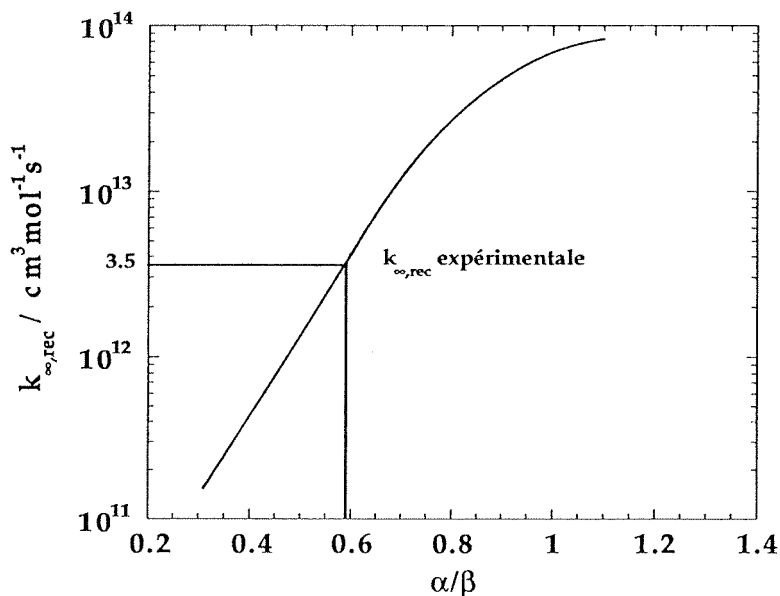


Figure 4.18 : Calcul de la constante de vitesse de recombinaison de la réaction $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Ar}$ en fonction des paramètres α et β .

Afin de pouvoir comparer avec les systèmes répertoriés par Cobos²⁶, nous allons calculer les constantes $k_{\text{rec},\infty}^{\text{loose}}$ et $f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}}$.

$$f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}} = \frac{F_{\text{AM}}^* \frac{1}{\sigma^*} \prod_{\text{m}}^b Q_{\text{m}}^*}{Q_{\text{rot}}(\text{NO}_2) Q_{\text{rot}}(\text{NO})} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0,z}}{kT}\right) = 2,9 \cdot 10^{-2}$$

$$k_{\text{rec},\infty}^{\text{loose}} = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Q_{\text{él}}(\text{N}_2\text{O}_3) Q_{\text{cent}}^*}{Q_{\text{él}}(\text{NO}_2) Q_{\text{él}}(\text{NO})} = 2,0 \cdot 10^{-10}$$

On obtient un petit facteur de rigidité par rapport aux autres réactions étudiées par Cobos qui possèdent un facteur compris entre 0,1 et 0,8.

On se trouve à nouveau dans une situation décrite comme standard par le rapport α/β , mais en réalité il s'agit d'un complexe de type détendu. Le diagramme de corrélation montre que les oscillateurs disparaissant lors de la réaction sont de basse énergie et que les rotors des produits possèdent de faibles constantes rotationnelles. Cobos²⁶ a montré que pour les réactions mettant en jeu l'espèce NO_2 , les valeurs standards pour α et α/β ne sont pas correctes.

4.13.4 DOMAINE FALL-OFF

On applique les relations de Troe basées sur les intégrales de Kassel. Les paramètres pour la meilleure courbe fall-off de la figure (4.13) sont les suivants :

$$U_{\text{vib}}^{\ddagger} = 2976 \text{ J} \quad \text{obtenu en prenant les modes de vibration de } \text{N}_2\text{O}_3 \\ \text{exceptée la coordonnée de réaction } \nu_6 = 241 \text{ cm}^{-1}.$$

$$S_K = 2,59 \qquad C_1 = 2,34 \cdot 10^{-2}$$

$$B_K = 8,02 \qquad C_2 = 1,916$$

$$\log (F_{\text{cent}}^{\text{sc}} (S_K ; B_K)) = -1.458 \cdot 10^{-1}$$

$$\log (F_{\text{cent}}^{\text{sc}} (\beta_c)) = -7.32 \cdot 10^{-2}$$

$$\log (F_{\text{cent}}) = -2.190 \cdot 10^{-1}$$

$$F_{\text{cent}} = 0,604 \qquad N = 1,028$$

4.13.5 COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE

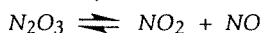
Le tableau (4.4) donne les différents résultats obtenus pour le système $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$.

En observant les valeurs données par Smith, on voit qu'il existe une bonne corrélation avec nos résultats. Le domaine de pressions, dans lequel il a travaillé,

se situe entre 200 et 7000 Torr. La constante de vitesse à haute pression est probablement mieux évaluées dans notre cas due au plus grand domaine de pressions étudiées.

Auteurs	T/K	M	$k_{\text{rec}}^{\text{O.W.C}} / [\text{Ar}]$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_{rec}^{∞} $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Technique de mesure
Smith ²³	208	Ar He N ₂	2,43 10 ¹⁵ 1,52 10 ¹⁵ 3,30 10 ¹⁵	2,05 10 ¹²	Photolyse flash
Ce travail	227	Ar	1,0 10 ¹⁵	3,5 10 ¹²	Saut de température

Tableau 4.4 : Constantes de vitesse de recombinaison expérimentales données par la littérature et par ce travail pour la réaction



4.14 CONCLUSIONS

Cette étude du système N₂O₃/NO₂/NO nous a apporté plusieurs informations intéressantes :

-dans un premier temps, nous avons pu mettre en évidence que le transfert d'énergie vibration-vibration intermoléculaire entre le SiF₄ excité et la molécule de N₂O₄ ne peut pas influencer la cinétique de dissociation du N₂O₃ étant donné que cette dernière est beaucoup plus rapide que celle mettant en jeu le N₂O₄. D'autre part, les molécules de NO₂ et de N₂O₃ possèdent peu ou pas de niveaux d'énergie permettant un tel transfert. De plus la concentration de chacune des deux espèces est très faible et correspond à un domaine de thermalisation comme décrit dans le chapitre 3.

-la détermination des paramètres d'Arrhénius montre que nous avons affaire à une réaction de type dissociation-recombinaison radicalaire ou moléculaire. Le

facteur préexponentiel et l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison correspondent parfaitement à ce type de réaction.

-les calculs des facteurs de rigidité et de la constante de vitesse loose ont montré que le complexe activé est plus détendu que ne le laisse supposer le rapport α/β . Cette situation intermédiaire, décrite par le rapport α/β , est probablement due à un paramètre de Morse β petit.

-le modèle de Troe est une bonne approche pour déterminer les constantes à basse et haute pression. Il est toutefois très important d'évaluer des paramètres comme :

- les modes de vibration fondamentaux de la molécule réactante
- le diagramme de corrélation
- le paramètre α

avec beaucoup d'attention. Le travail de Cobos²⁶, donnant des informations sur un grand nombre de réactions, peut être une bonne aide pour évaluer le paramètre α . Cette aide sera d'autant plus importante lors de l'évaluation de systèmes sans passer par l'expérimentation. Il est également intéressant d'évaluer le facteur de rigidité $f_{rec,\infty}^{rigid}$, car celui-ci donne une information sur le caractère du complexe activé et peut ainsi permettre la critique du choix de α .

- le niveau de confiance des résultats expérimentaux n'a pas été discuté jusqu'ici. Il est difficile d'évaluer avec exactitude la validité d'une expérience lorsque celle-ci dépend d'un grand nombre de facteurs. Dans le cas de nos mesures, une constante de vitesse, sous une pression donnée, doit être reproductible dans un intervalle de l'ordre de 10-20 %. Par contre, la détermination des constantes de vitesse limites est sujette à un ajustement subjectif de la courbe fall-off. Ainsi on peut dire qu'un facteur 2, sur la limite haute pression, n'est certainement pas usurpé. Cet intervalle de confiance est largement couvert par le modèle de Troe pour autant qu'on ne fasse pas une grossière erreur sur α (voir figure 4.18).

- on peut donc dire que les réactions étudiées, avec une enthalpie de réaction et une énergie d'activation d'environ 10 kcalmol⁻¹, suivent la théorie des réactions unimoléculaires et peuvent être évaluées par le modèle de Troe.

REFERENCES

- [1] D. R. Stull and H. E. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS37 2nd ed.*, Washington DC, (1971).
- [2] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley and Sons, New-York, (1964).
- [3] L. I. Stiel and G. Thodos, *J.Chem.Eng.Data* **7**, 234 (1962).
- [4] C. H. Bibart and G. E. Ewing, *J.Chem.Phys.* **61**, 1293 (1974).
- [5] I. C. Hisatsune, *J.Chem.Soc.*, 2249 (1961).
- [6] A. M. Bass and A. E. Ledford Jr., *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **80A**, 143 (1976).
- [7] A. W. Show and A. J. Vosper, *J.Chem.Soc.(A)*, 1592 (1971).
- [8] A. J. Vosper, *J.C.S.Dalton*, 135 (1976).
- [9] J. Chao, R. C. Wilhoit, and B. J. Zwolinski, *Therm.Chem.Acta* **10**, 359 (1974).
- [10] I. W. M. Smith and G. Yarwood, *Faraday Discuss.Soc.* **84**, 205 (1987).
- [11] A. J. Vosper, *J.Chem.Soc.(A)*, 625 (1970).
- [12] I. R. Beattie and S. W. Bell, *J.Chem.Soc.*, 1681 (1957).
- [13] F. H. Verhoek and F. Daniels, *J.Amer.Chem.Soc.* **53**, 1250 (1931).
- [14] E. Abel and J. Proisl, *Z.Electrochem.* **35**, 712 (1929).
- [15] W. R. Stockwell and J. G. Calvert, *J. Photochem.* **8**, 193 (1978).
- [16] M. Quack and J. Troe, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **78**, 240 (1974).

- [17] S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Book Company, New-York Toronto London, (1960).
- [18] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley ed. New-York, (1976).
- [19] J. Troe, *J.Chem.Phys.* **66**, 4758 (1977).
- [20] J. Troe, *J.Chem.Phys.* **75**, 226 (1981).
- [21] J. Troe, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **87**, 161 (1983).
- [22] R. G. Gilbert, K. Luther, and J. Troe, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **87**, 169 (1983).
- [23] D. C. Tardy and B. S. Rabinovitch, *Chem.Rev.* **77**, 369 (1977).
- [24] M. Quack and J. Troe, *Gas Kinetic Energy Transfert.* **2**, 175 (1977).
- [25] L. A. Chewter and I. W. M. Smith, *Mol.Physics* **63**, 843 (1988).
- [26] C. J. Cobos and J. Troe, *J.Chem.Phys.* **83**, 1010 (1985).
- [27] I. W. M. Smith and G. Yarwood, *Faraday Discuss.Chem.Soc.* **84**, 205 (1983).
- [28] A. E. Croce de Cobos, H. Hippler, and J. Troe, *J.Phys.Chem.* **88**, 5083 (1984).

CHAPITRE 5

ETUDES CINÉTIQUES DE L'ISOMÉRISEMENT DE L'ACROLEÏNE ET DU 1,3-BUTADIÈNE

5.1 INTRODUCTION

Les systèmes des chapitres 3 et 4 ont montré que des réactions de dissociation, ayant une énergie d'activation et une enthalpie de réaction de l'ordre de 10 kcal/mol, suivaient la théorie des réactions unimoléculaires. Nous avons également montré que le modèle théorique de Troe est applicable à ces réactions de basse énergie et qu'il prédit les constantes limites basse et haute pression avec un bon niveau de confiance.

L'idée, en étudiant des systèmes isomères comme l'acroléïne et le 1,3-butadiène, est d'appliquer la théorie des réactions unimoléculaires à des systèmes d'énergie de réaction inférieure à 10 kcal/mol. La littérature donne différentes indications sur l'enthalpie de réaction *s-trans* → *s-cis* et sur la barrière d'énergie de rotation autour de la liaison C-C centrale de l'acroléïne et du 1,3-butadiène. Les tableaux (5.1) et (5.2) résument les valeurs reportées dans la littérature.

Nous allons mesurer la cinétique de réaction par la méthode du saut de température induit par laser en observant, dans le cas présent et dans l'UV, l'absorbance des formes *s-cis* de chaque isomère. Les formes *s-trans* absorbent à des longueurs d'ondes inférieures à 200 nm, seuil en-dessous duquel les mesures en atmosphère ambiante deviennent difficiles.

La forme s-trans de l'acroléine possède une bande d'absorption autour de 210 nm; pour le 1,3-butadiène c'est autour de 250 nm.

ACROLEINE			
Auteurs	ΔH_0 / kcalmol ⁻¹	E_a / kcalmol ⁻¹	Méthodes d'évaluation
De Maré ^{1,2}	1,7	8,2	Calcul analytique
Liljefors ³	1,6	6,5	Calcul analytique
Courtieu ⁴	2,8	5,0	Spectroscopie RMN
Ruoff ⁵	1,9	5,7	Spectroscopie micro-ondes

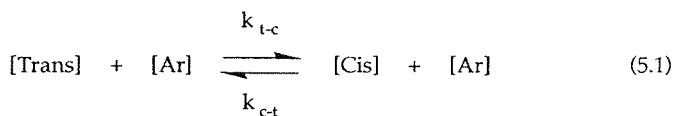
Tableau 5.1 : Données de la littérature de l'enthalpie de réaction et de la barrière d'énergie de la réaction s-trans \rightarrow s-cis de l'acroléine.

1,3-BUTADIENE			
Auteurs	ΔH_0 / kcalmol ⁻¹	E_a / kcalmol ⁻¹	Techniques de mesure
De Maré ⁶	3,8	6,1	Calcul analytique
Wiberg ⁷	2,1	-	Spectroscopie IR
Carreira ⁸	2,5	7,2	Spectroscopie Raman
Lipnick ⁹	2,1	-	Spectroscopie RMN
Hüber-Wächli ¹⁰	2,5	-	Spectroscopie IR
Mui ¹¹	3,2	-	Spectroscopie UV
Durig ¹²	3,1	-	Spectroscopie IR et Raman
Aston ¹³	2,3	4,9	Calorimétrie

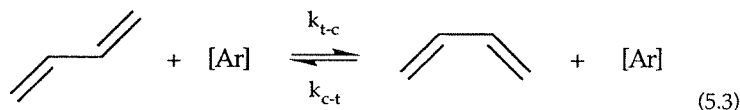
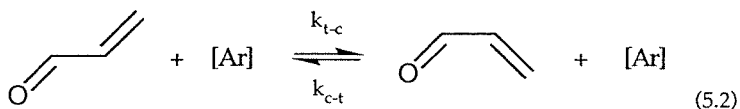
Tableau 5.2 : Données de la littérature de l'enthalpie de réaction et de la barrière d'énergie de la réaction s-trans \rightarrow s-trans du 1,3-butadiène.

5.2 RELATIONS CINÉTIQUES

L'acroléine et le 1,3-butadiène ont un schéma de réaction semblable. La relation (5.1) donne l'équation d'équilibre entre les formes s-trans et s-cis.



D'après le modèle ci-dessus nous pouvons écrire une équation pour l'acroléine (5.2) et une pour le 1,3-butadiène (5.3).



Pour de tels systèmes, la constante d'équilibre s'écrit:

$$K_{c,T} = \frac{k_{t-c}}{k_{c-t}} = \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} \quad (5.4)$$

De plus, on peut écrire un bilan de masse, valable en tout temps, du type :

$$[\text{isomère}] = [\text{trans}]_t + [\text{cis}]_t \quad (5.5)$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 5.1, nous allons observer la forme s-trans de l'isomère. On peut donc écrire une équation de vitesse pour ce dernier selon :

$$\frac{d[\text{cis}]_t}{dt} = k_{t-c}[\text{trans}]_t - k_{c-t}[\text{cis}]_t \quad (5.6)$$

En introduisant le bilan de masse dans (5.6), on obtient une nouvelle équation de vitesse :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{cis}]_t}{dt} &= k_{t-c} \{ [\text{isomère}] - [\text{cis}]_t \} - k_{c-t} [\text{cis}]_t \\ &= -[\text{cis}]_t (k_{t-c} + k_{c-t}) + k_{t-c} [\text{isomère}] \end{aligned} \quad (5.7)$$

En appliquant une petite perturbation sur le système à l'équilibre nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta[\text{cis}]_t}{dt} &= k_{t-c} [\text{isomère}] - (k_{t-c} + k_{c-t}) [[\text{cis}]_{t,f} - \Delta[\text{cis}]_t] \\ &= k_{t-c} [\text{isomère}] - (k_{t-c} + k_{c-t}) [\text{cis}]_{t,f} \\ &\quad + (k_{t-c} + k_{c-t}) \Delta[\text{cis}]_t \end{aligned} \quad (5.8)$$

$[\text{cis}]_{t,f}$ = concentration au nouvel équilibre après la perturbation

En vertu de (5.4), on peut écrire :

$$k_{t-c} [\text{isomère}] = (k_{t-c} + k_{c-t}) [\text{cis}]_{t,f} \quad (5.9)$$

$$\Rightarrow \frac{d\Delta[\text{cis}]_t}{dt} = (k_{t-c} + k_{c-t}) \Delta[\text{cis}]_t \quad (5.10)$$

En intégrant (5.10) on obtient :

$$\int_{\Delta[\text{cis}]_{t=0}}^{\Delta[\text{cis}]_t} \frac{d\Delta[\text{cis}]_t}{\Delta[\text{cis}]_t} = \int_0^t (k_{t-c} + k_{c-t}) dt \quad (5.11)$$

$$\Rightarrow \ln \left\{ \frac{\Delta[\text{cis}]_t}{\Delta[\text{cis}]_{t=0}} \right\} = (k_{t-c} + k_{c-t}) t \quad (5.11')$$

$$\text{avec } \frac{1}{\tau} = (k_{t-c} + k_{c-t}) \quad (5.12)$$

On peut ainsi déterminer la constante de vitesse pour la réaction s-trans \rightarrow s-trans, notée k_{t-c} et celle pour la réaction s-cis \rightarrow s-trans k_{c-t} .

$$k_{t-c} = \frac{\frac{1}{\tau}}{1 + \frac{1}{K_{c,T}}} \quad (5.13)$$

$$k_{c-t} = \frac{\frac{1}{\tau}}{1 + K_{c,T}} \quad (5.14)$$

L'évaluation des constantes de vitesse k_{c-t} et k_{t-c} nécessite la connaissance de la constante d'équilibre du système étudié et de l'inverse du temps de relaxation. L'inverse du temps de relaxation $1/\tau$ est obtenu à partir de la relation (5.11) en interprétant le signal mesuré lors de l'expérience comme décrit dans le chapitre 3. L'évaluation de la constante d'équilibre est l'objet du paragraphe suivant.

5.3 DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE

5.3.1 Choix de longueurs d'onde où seuls la forme s-cis ou s-trans absorbent

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, d'informations sur la constante d'équilibre entre les formes s-trans et s-cis de l'acroléine. Pour évaluer cette dernière, il est nécessaire de quantifier les formes s-cis et s-trans d'une quantité d'isomère connue sous des conditions de température données. Pour cela, une possibilité est de doser chaque isomère par spectroscopie UV-visible. Dans ce cas, il est nécessaire de trouver le domaine où seuls la forme s-cis ou s-trans absorbent.

Le spectre de la figure (5.1) montre les spectres d'un mélange s-cis s-trans obtenus à deux températures différentes; à haute température, l'équilibre se déplace vers la forme s-cis. On voit que dans la région située entre 210 et 230 nm l'absorbance augmente avec l'augmentation de la température; on se trouve dans le domaine d'absorption de la forme s-cis. A l'inverse, le domaine des longueurs d'onde inférieures à 200 nm voit l'absorbance diminuer par suite de la disparition de la forme s-trans de l'isomère.

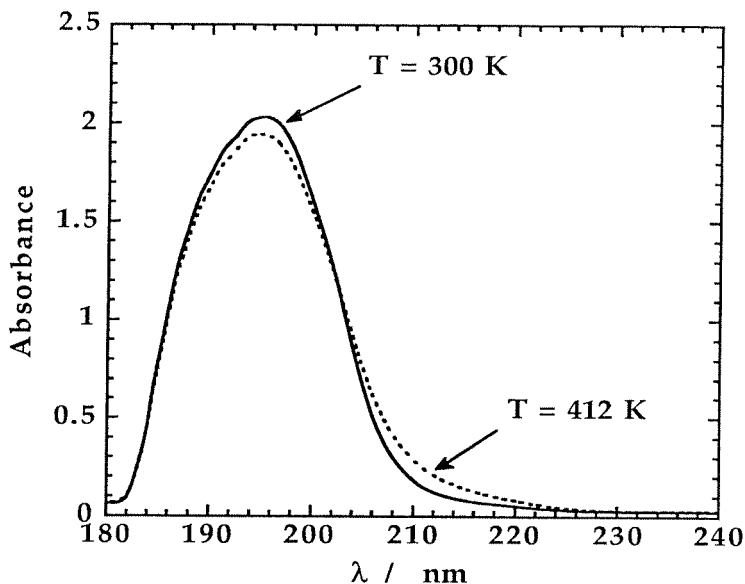


Figure 5.1 : Spectre d'absorption de l'acroléine. La mesure a été effectuée dans une cellule de longueur 10 cm et une concentration total en acroléine de $8,1 \cdot 10^{-9} \text{ molcm}^{-3}$.

Pour déterminer le seuil de longueur d'onde à partir duquel les deux formes absorbent, nous allons diviser les spectres de la figure (5.1) entre eux. Dans le cas de deux spectres identiques, nous obtiendrions une valeur 1 pour toutes les longueurs d'onde du spectre. Dans le cas d'une division de deux spectres établis sous des conditions de température différentes, nous obtenons une variation du quotient en fonction de la longueur d'onde. La figure (5.2) nous donne le quotient des deux spectres de la figure (5.1).

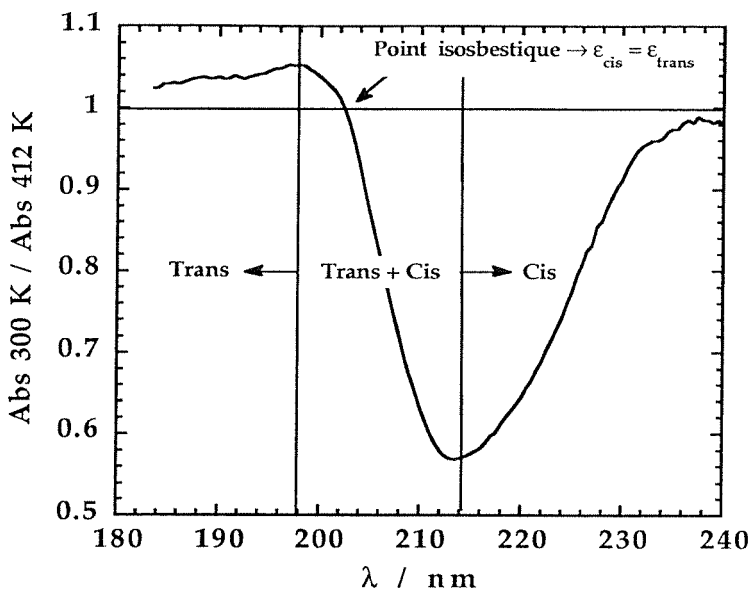


Figure 5.2 : Rapport des spectres de la figure (5.1) de l'acroléine établis sous une température de 300 et 412 K .

Afin de pouvoir définir les domaines d'absorbance de chaque isomère, nous allons analyser mathématiquement la courbe présentée sur la figure ci-dessus.

On définit une absorbance à deux températures T_1 et T_2 sous les conditions $T_1 < T_2$ ce qui implique $C_{A_1} > C_{A_2}$ et $C_{B_1} < C_{B_2}$ avec A représente la forme s-trans et B la forme s-cis.

$$A_1(\lambda) = \epsilon_A C_{A_1} + \epsilon_B C_{B_1}$$

$$A_2(\lambda) = \epsilon_A C_{A_2} + \epsilon_B C_{B_2}$$

avec les hypothèses :

1° ϵ_A et ϵ_B ne sont pas fonction de la température.

2° la loi de Lambert-Beer est vérifiée, ϵ_i inclus le trajet optique.

Le quotient des deux relations ci-dessus définit la courbe de la figure (5.2). Afin de faire une analyse mathématique, prenons la dérivée de ce quotient par rapport à λ . On obtient ainsi :

$$\frac{d\frac{A_1}{A_2}}{d\lambda} = D [C_{A_1}C_{B_2} - C_{A_2}C_{B_1}] \left[\epsilon_B \frac{d\epsilon_A}{d\lambda} - \epsilon_A \frac{d\epsilon_B}{d\lambda} \right] \quad (5.15)$$

avec
$$D = \frac{1}{(\epsilon_A C_{A_2} + \epsilon_B C_{B_2})^2}$$

A partir de la relation (5.15), nous pouvons étudier différents cas particuliers.

- 1° $\epsilon_A = \epsilon_B$ correspond au point isobestique, point représenté par l'intersection des spectres d'absorption des formes s-trans et s-cis de la figure (5.3) ci-dessous. Pour cette condition, on peut réécrire la relation (5.15) selon:

$$\frac{d\frac{A_1}{A_2}}{d\lambda} = \frac{\epsilon}{(\quad)^2} \underbrace{[C_{A_1}C_{B_2} - C_{A_2}C_{B_1}]}_{>0} \underbrace{\left[\frac{d\epsilon_A}{d\lambda} - \frac{d\epsilon_B}{d\lambda} \right]}_{<0}$$

On obtient une dérivée négative pour les conditions du point isobestique, ce qui correspond bien à la figure (5.2).

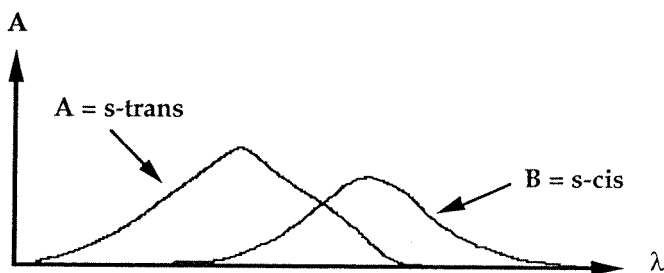


Figure 5.3 : Spectre d'absorption qualitatif de chaque isomère présent dans un mélange.

- 2° $\frac{d\varepsilon_A}{d\lambda} = 0$ correspond au maximum d'absorption de la forme s-trans de l'isomère. En introduisant cette condition dans la relation (5.15), on obtient :

$$\frac{dA_1}{A_2} = \frac{1}{(\quad)^2} \underbrace{[C_{A_2}C_{B_1} - C_{A_1}C_{B_2}]}_{<0} \underbrace{\varepsilon_A \frac{d\varepsilon_B}{d\lambda}}_{>0}$$

La dérivée est négative ce qui signifie que le maximum d'absorption de la forme s-trans se trouve en-dessous de 198 nm d'après la figure (5.2)

- 3° $\frac{d\varepsilon_B}{d\lambda} = 0$ correspond au maximum d'absorption de la forme s-cis. En introduisant cette condition dans (5.15), on obtient :

$$\frac{dA_1}{A_2} = \frac{1}{(\quad)^2} \underbrace{[C_{A_1}C_{B_2} - C_{A_2}C_{B_1}]}_{>0} \underbrace{\varepsilon_B \frac{d\varepsilon_A}{d\lambda}}_{<0}$$

Comme pour la condition 2° la dérivée est négative. Le maximum d'absorption de la forme s-cis se trouve au-dessus de 214 nm.

A partir de ces informations, nous pouvons plus facilement interpréter la figure (5.2). On voit que le rapport des spectres croît entre 184 et 198 nm, région dans laquelle se trouve le maximum d'absorption de la forme s-trans. Cette croissance est due à la diminution de la concentration de la forme s-trans avec l'augmentation de la température. A l'autre extrémité du spectre, nous observons le phénomène inverse. Dans cette région, l'augmentation de la concentration de la forme s-cis avec la température entraîne une diminution du rapport des spectres. Entre 198 et 214 nm, les deux formes de l'isomère absorbent. On peut donc dire qu'il faut observer l'acroléine en-dessous de 198 nm pour voir uniquement la forme s-trans et au-dessus de 214 nm pour la forme s-cis. De plus,

les longueurs d'onde 198 et 214 nm ne correspondent pas au maximum d'absorption des conformères.

5.3.2 Détermination de la constante d'équilibre

Pour déterminer la constante d'équilibre, on se base sur une mesure de l'absorbance à deux longueurs d'onde et deux températures différentes. Le choix des longueurs d'onde se fait de telle sorte que l'on observe les formes s-cis et s-trans de manière indépendante.

Condition de température T_1 :

$$A_{\text{cis},T_1} = \epsilon_{\text{cis}} l [\text{cis}]_{T_1} \quad (5.16)$$

$$A_{\text{trans},T_1} = \epsilon_{\text{trans}} l [\text{trans}]_{T_1} \quad (5.16')$$

Condition de température T_2 :

$$A_{\text{cis},T_2} = \epsilon_{\text{cis}} l [\text{cis}]_{T_2} \quad (5.17)$$

$$A_{\text{trans},T_2} = \epsilon_{\text{trans}} l [\text{trans}]_{T_2} \quad (5.17')$$

ϵ_{cis} , ϵ_{trans} correspondent aux coefficients d'extinction molaire à la longueur d'onde d'observation des espèces s-cis, respectivement s-trans de l'isomère.

En divisant (5.16) par (5.17) et (5.16') par (5.17'), on obtient :

$$\frac{A_{\text{cis},T_1}}{A_{\text{cis},T_2}} = \frac{[\text{cis}]_{T_1}}{[\text{cis}]_{T_2}} \quad (5.18)$$

$$\frac{A_{\text{trans},T_1}}{A_{\text{trans},T_2}} = \frac{[\text{trans}]_{T_1}}{[\text{trans}]_{T_2}} \quad (5.18')$$

On peut également écrire un bilan de masse (5.5) à partir duquel on extrait le paramètre $[\text{trans}]$ que l'on introduit dans (5.18') :

$$\frac{A_{\text{trans},T_1}}{A_{\text{trans},T_2}} = \frac{[\text{isomère}] - [\text{cis}]_{T_1}}{[\text{isomère}] - [\text{cis}]_{T_2}} \quad (5.19)$$

En développant (5.19), on obtient :

$$A_{\text{trans},T_1} [\text{cis}]_{T_2} - A_{\text{trans},T_2} [\text{cis}]_{T_1} = B \quad (5.20)$$

$$B = [\text{isomère}] \{ A_{\text{trans},T_1} - A_{\text{trans},T_2} \} \quad (5.20')$$

A partir de la relation (5.18), on peut extraire $[\text{cis}]_{T_2}$ et l'introduire dans (5.20) :

$$A_{\text{trans},T_1} \frac{A_{\text{cis},T_2} [\text{cis}]_{T_1}}{A_{\text{cis},T_1}} = A_{\text{trans},T_2} [\text{cis}]_{T_1} + B \quad (5.21)$$

De (5.21), on peut déduire $[\text{cis}]_{T_1}$ en fonction des paramètres $[\text{isomère}]$, A_{trans,T_1} , A_{trans,T_2} , A_{cis,T_1} et A_{cis,T_2} . Toutes ces valeurs peuvent être mesurées de manière indépendante. On obtient finalement :

$$[\text{cis}]_{T_1} = \frac{[\text{isomère}] \{ A_{\text{trans},T_1} - A_{\text{trans},T_2} \}}{\frac{A_{\text{trans},T_1} A_{\text{cis},T_2}}{A_{\text{cis},T_1}} - A_{\text{trans},T_2}} \quad (5.22)$$

$$[\text{trans}]_{T_1} = [\text{isomère}] - [\text{cis}]_{T_1} \quad (5.23)$$

$$K_{c,T_1} = \frac{[\text{cis}]_{T_1}}{[\text{trans}]_{T_1}} \quad (5.24)$$

5.3.2.1 Application à l'acroléine

Des mesures entre 300 et 410 K, en observant la forme s-cis à 214 nm et la forme s-trans à 198 nm, ont donné la relation suivante pour la constante d'équilibre :

$$K_{c,T} = 0,76 \exp\left(-\frac{997}{T}\right) \quad (5.25)$$

Cette relation expérimentale donne un $\Delta H = 1,96$ kcal/mol correspondant bien aux valeurs données par la littérature et répertoriées dans le tableau (5.1).

5.3.2.2 Application au 1,3-butadiène

Nous avons mesuré un spectre du 1,3-butadiène à deux températures. La figure (5.4) montre que la forme s-cis absorbe aux grandes longueurs d'onde comme pour l'acroléïne.

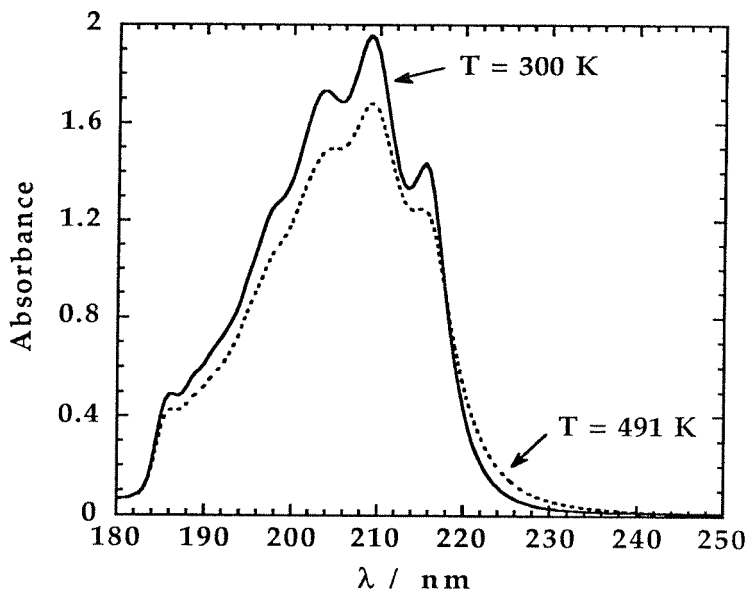


Figure 5.4 : Spectre d'absorption du 1,3-butadiène à 300 et 491 K. Les mesures ont été faites dans une cellule de 10 cm de voie optique avec une concentration totale de $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$.

Squillacote¹⁴ a observé le spectre UV des formes s-cis et s-trans du 1,3-butadiène de manière individuelle en isolant la forme s-cis de l'isomère par condensation

rapide sur une matrice d'argon. D'une part, ses mesures montrent que le spectre que nous avons obtenu est correct. D'autre part, la forme s-cis absorbe seule au-delà de 236 nm et la forme s-trans au-dessous de 206 nm. Il est donc possible de mesurer individuellement ces deux espèces dans un mélange.

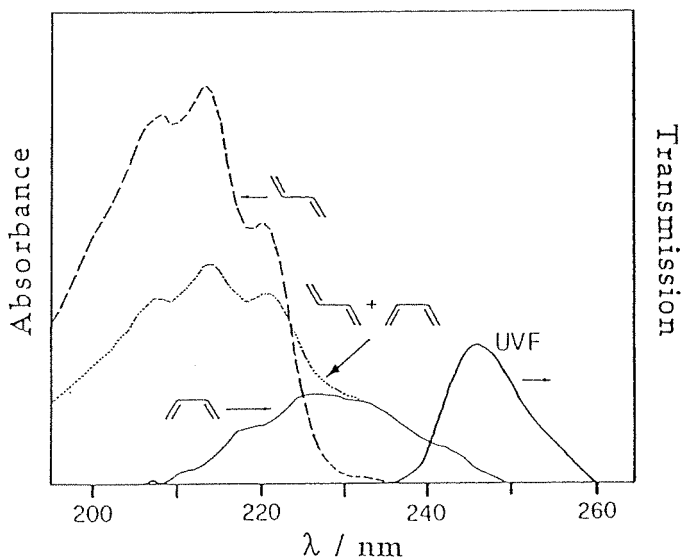


Figure 5.5 : Spectre d'absorption du 1,3-butadiène isolé sur une matrice d'Argon à 20 K¹⁴. A (···): spectre mesuré après 120 minutes d'irradiation à 214 nm; B (- - -): même échantillon après 0,5 minute d'irradiation à $\lambda > 200$ nm avec une lampe Hg-Xe; C (—): spectre de la forme s-cis-1,3-butadiène obtenu à partir des données des spectres A et B en assumant que seule l'espèce s-trans absorbe jusqu'à 200 nm. Le spectre du filtre interférentiel UVF, correspondant aux longueurs d'onde d'observation de la forme s-cis de l'isomère, est donné en transmission.

Des mesures entre 300 et 490 K, en observant la forme s-cis à 236 nm et la forme s-trans à 200 nm, ont donné une équation pour la constante d'équilibre du type:

$$K_{c,T} = 0,7 \exp\left(-\frac{1450}{T}\right) \quad (5.27)$$

Mui¹¹ a fait des mesures dans l'UV entre 430 et 620 K. Il a donné la dépendance de la constante d'équilibre de la réaction d'isomérisation dans cet interval. En extrapolant ses mesures dans le domaine de température 300-490 K, nous obtenons une bonne corrélation avec les mesures que nous avons effectuées.

5.4 APPAREILLAGE

L'appareillage, pour l'étude cinétique des isomérisations, est pratiquement identique à celui utilisé pour l'étude du système N₂O₃/NO₂/NO/Ar (voir figure 4.3). Les expériences s'effectuant à température ambiante et supérieure, la boîte en plexiglass n'est plus nécessaire. Le filtre à réflexion RR250 est remplacé par un filtre interférentiel UVF (Microcoating Inc. MC-248) centré à 248 nm, de bande passante FWHM = 10 nm et de transmission minimale T_{min} = 12 %, pour l'observation du s-cis-1,3-butadiène. Dans le cas de l'analyse de la forme s-cis de l'acroléine, on utilise un filtre UVF (Microcoating Inc. MC-220) centré à 220 nm, de bande passante FWHM = 11 nm et T_{min} = 12 %. Le laser est accordé sur la ligne 9R(30) à 1084,6 cm⁻¹ afin d'exciter l'ammoniac utilisé comme absorbeur de l'infrarouge. L'utilisation de cette molécule est justifiée par sa plus grande vitesse de relaxation vibrationnelle dans un gaz inerte¹⁵. Typiquement, le SiF₄ se relaxe en quelques dizaines de μs par unité de pression alors que l'ammoniac se relaxe en environ 1 μsTorr¹⁵. Le profil temporel de l'impulsion laser est analogue à la figure (3.3) sauf que la durée de l'impulsion a été réduite à 70 ns en modifiant la composition du mélange de gaz dans le laser (diminution de la quantité d'azote).

5.5 REACTANTS

-L'acroléine (Fluka pract. > 95 %) est dégazée par plusieurs cycles de pompage à 77K (p ~ 1 μb) et réchauffée à température ambiante. Elle est conservée à l'abri de

la lumière pour éviter la polymérisation. Les spectres UV et IR ne révèlent pas d'impuretés.

-Le 1,3-butadiène (Fluka purum > 98 %) subit le même traitement que l'acroléine.

-L'ammoniac est purifié de la même manière que l'acroléine.

- L'argon (Carbagas N48) est utilisé tel quel.

Lors de chaque ouverture de la cellule et lors du changement de gaz, la cellule est passivée comme décrit dans le chapitre 3, en introduisant de l'ammoniac et de l'acroléine, respectivement du 1,3-butadiène.

5.6 DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION MOLAIRE

La détermination du coefficient d'extinction molaire des deux isomères se fait de la même manière que pour le système N_2O_4/NO_2 . Pour chaque mesure, l'absorbance est mesurée lors de l'introduction de l'isomère, lors de l'introduction du gaz inerte et enfin après la vidange. Ces trois mesures permettent de vérifier si le système est étanche et si le gaz inerte ne modifie pas l'absorbance. Pour chaque espèce, nous avons fait des mesures entre 298 et 350 K, et entre 0 et 30 bars d'argon.

5.6.1 L'acroléine

Les mesures d'absorbance ont été faites autour de 220 nm, région où l'on n'observe que la forme s-cis de l'isomère. La figure (5.7) montre les conditions optiques d'analyse pour l'observation de la forme s-cis de l'acroléine.

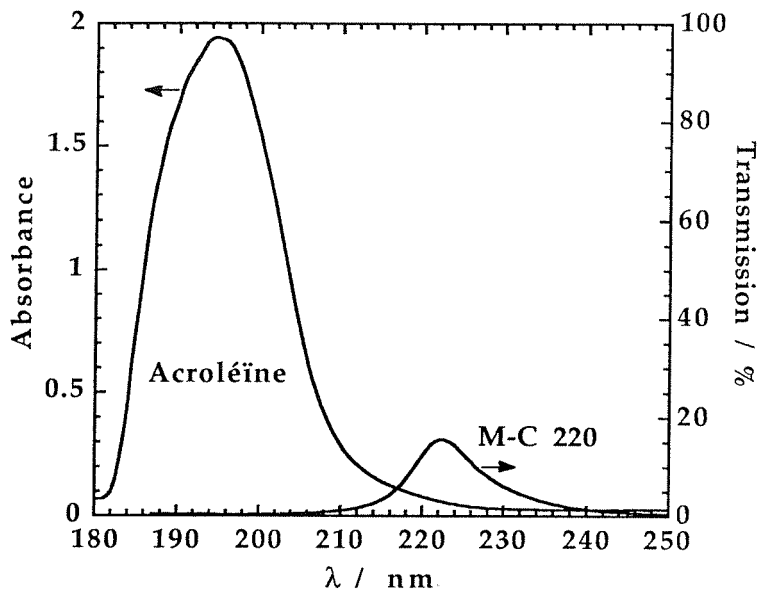


Figure 5.7 : Spectre d'absorption d'une concentration totale d'acroléïne de $8,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$ à une température de 298 K et un trajet optique de 10 cm. La transmission du filtre interférentiel UVF M-C 220, représenté sur le graphique, permet l'observation spectroscopique de la forme *s-cis* de l'acroléïne.

Les mesures de l'absorbance en fonction de la concentration de *s-cis*-acroléïne sont reportées sur la figure (5.8). La concentration de la forme *s-cis* est calculée par la connaissance de la pression partielle d'acroléïne introduite dans la cellule et la constante d'équilibre donnée par l'équation (5.25).

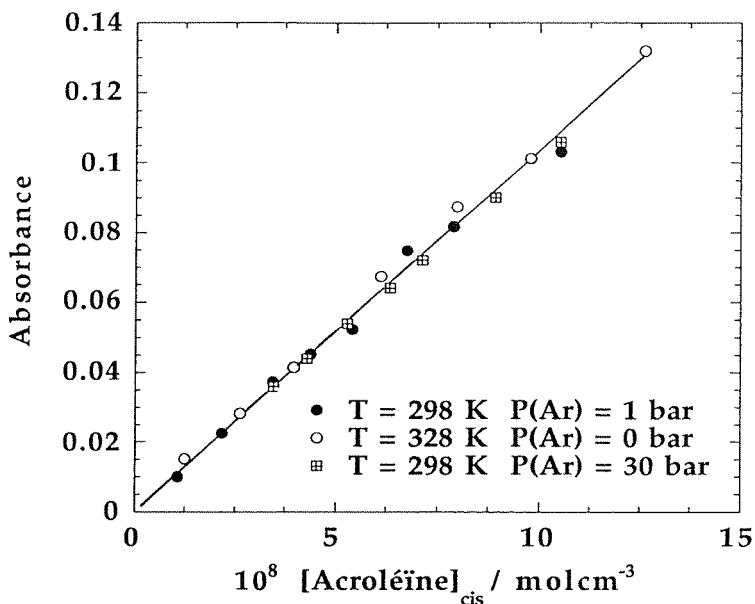


Figure 5.8 : Relation de Lambert-Beer appliquée à l'acroléine pour les conditions de mesure décrites dans la figure (5.7).

La pente de la droite donne un coefficient d'extinction molaire effectif de :

$$\epsilon_{\text{eff}}(\text{acro}) = (1,00 \pm 0,15) 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

5.6.2 Le 1,3-butadiène

De manière identique à l'acroléine, l'absorbance de la forme s-cis du 1,3-butadiène est mesurée dans la région de 248 nm, région de transmission du filtre interférentiel M-C 248. La figure (5.5) montre les conditions optiques de la mesure. La concentration de la forme s-cis est calculée à partir de la constante d'équilibre de la relation (5.27).

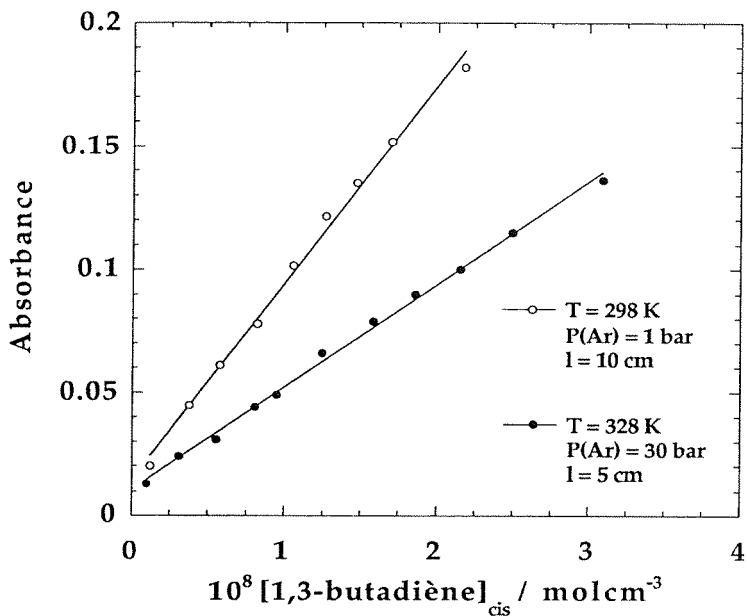


Figure 5.9 : Relation de Lambert-Beer appliquée au 1,3-butadiène pour les conditions de mesure décrites dans la figure (5.5).

On peut voir sur la figure ci-dessus deux droites de pentes différentes. Cette différence provient de l'utilisation de deux cellules de trajets optiques différents. De cette manière, on vérifie que le coefficient d'extinction molaire effectif ne change pas lorsqu'on utilise la cellule basse pression ou la cellule haute pression (voir chapitre 3.3.1.1). On peut également remarquer que les droites ne passent pas par zéro. On peut envisager qu'il existe des associations moléculaires entre monomères ou polymères qui provoquent une déviation de la loi de Lambert-Beer comme Gozel²⁰ l'a observé. Cette déviation n'est pas visible de manière significative sur nos mesures, le domaine d'investigation étant assez petit. Le coefficient d'extinction molaire effectif obtenu vaut :

$$\epsilon_{\text{eff}}(\text{but}) = (8,36 \pm 0,25) 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

5.7 CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

La température à laquelle nous avons effectué les mesures correspond, si possible, à la gamme où un petit saut de température crée un maximum de variation de la concentration de l'espèce observée. Dans le cas d'isomères comme ceux étudiés, il est important de ne pas travailler à trop haute température afin d'éviter les problèmes de polymérisation et de décomposition. Pour l'acroléine nous avons travaillé à 328 K et pour le 1,3-butadiène à 308 K.

5.8 RESULTATS

La première partie de ce chapitre était commune aux deux systèmes. Pour la suite, nous allons d'abord traiter tous les résultats concernant l'acroléine et effectuer les calculs théoriques selon le modèle de Troe. Ensuite, nous réaliserons une démarche similaire pour le 1,3-butadiène.

5.8.1 Isomérisation *s-trans* → *s-cis* de l'acroléine

La constante de vitesse de l'isomérisation *s-trans* → *s-cis* de l'acroléine a été mesurée sous une température initiale de 55 °C, dans un domaine de pressions d'argon compris entre 0,5 et 200 bars. La quantité de l'absorbeur IR et la fluence du laser sont ajustées afin d'obtenir, pour toutes les conditions de pression de gaz inerte, un saut de température de 10 ± 2 K.

La figure (5.10) ci-dessous montre les résultats obtenus sous différentes conditions de concentration d'acroléine et de pression d'argon. Chaque point représente un minimum de trois mesures, les barres d'erreur correspondent à 2σ .

On peut voir que la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration de l'isomère dans le milieu réactionnel. Cet effet a lieu à toutes les pressions d'argon mais a tendance à s'atténuer à partir de 30 bar de gaz inerte. Une telle observation paraît surprenante pour une réaction unimoléculaire où l'augmentation de la pression partielle du réactant ne devrait pas faire varier la constante de vitesse pour les mêmes conditions de pression totale.

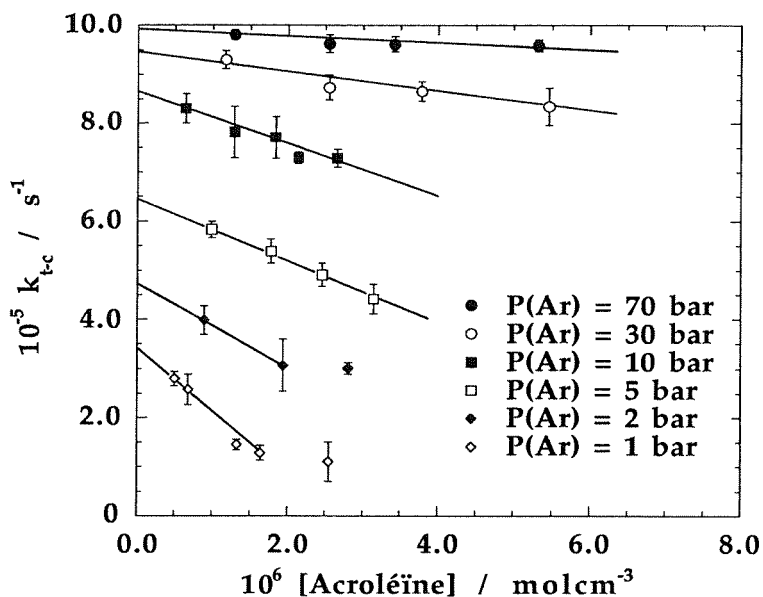


Figure 5.10 : Influence de la concentration de l'acroléine sur la constante de vitesse d'isomérisation *s-trans* → *s-cis*. Les mesures ont été effectuées sous une température initiale de 328 K.

Passons en revue le mécanisme réactionnel de l'isomérisation afin de déterminer la raison de la diminution de la constante de vitesse avec l'augmentation de la concentration d'acroléine.

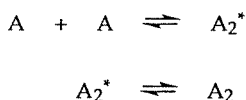
1^o La molécule *s-trans*-acroléine gagne de l'énergie par collisions. Le nombre de collisions d'une telle molécule avec l'argon, présent en large excès, ne varie pas pour un changement de concentration d'isomère. Cette étape ne doit pas influencer la constante de vitesse pour une pression de gaz inerte constante.

2^o La molécule *s-trans*-acroléine excitée possède une énergie interne supérieure à l'énergie critique lui permettant de réagir. Toutefois, cette énergie n'est pas

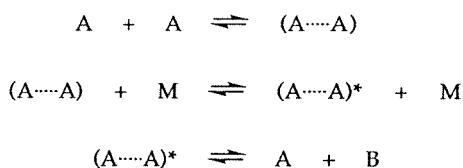
contenue dans le canal potentiel réactant, c'est-à-dire dans le canal de la coordonnée de réaction, et la molécule doit faire un réarrangement intramoléculaire de son énergie. Comme dans le processus 1^o, la concentration en isomère ne modifie pas cette étape.

3^o La molécule *s-trans*-acroléine activée se transforme en *s-cis*-acroléine. A nouveau la concentration en isomère ne modifie pas cette étape.

On voit donc qu'aucune des étapes ci-dessus n'influence la constante de vitesse en ne tenant compte que d'une molécule d'isomère. Si l'on reprend l'étape 1^o, on a négligé les collisions entre les molécules d'isomère. Ceci n'est pas acceptable pour des concentrations d'isomère élevées. On pourrait alors écrire une équation du type :



Dans ce cas les isomères se transforment en dimères qui se désactivent par collisions rendant ainsi la réaction d'isomérisation peu probable. On peut également imaginer la formation d'un dimère qui, après réarrangement intramoléculaire de son énergie interne, donne le produit.



Un tel scénario est parfaitement envisageable avec une molécule du type de l'acroléine au vu de sa grande affinité à la polymérisation. Cette hypothèse de la formation de dimère a également été formulée par Ruoff⁵ dans son étude en jet moléculaire de la relaxation d'isomères comme le formiate d'éthyle, l'éthanol et l'isopropanol. Dans le cas d'un jet avec de l'hélium comme gaz de transport, la relaxation de l'état le plus haut en énergie (la forme *s-cis* de l'isomère) est quasi inexistante. En ajoutant dans l'hélium de l'argon ou du kripton, la relaxation est observée. A partir de ces mesures, il a proposé un mécanisme de formation de dimère qui influence le processus de relaxation.

A partir de nos observations, on peut envisager une réaction de relaxation perturbée, à haute concentration d'isomère, par des intermédiaires dimères ou polymères

De la figure (5.10), on peut extrapoler la constante de vitesse pour $[\text{acro}] \rightarrow 0$ ou calculer par régression cette valeur. On obtient ainsi le fall-off de la réaction $s\text{-trans} \rightarrow s\text{-cis}$ de l'acroléine représenté par la figure (5.10).

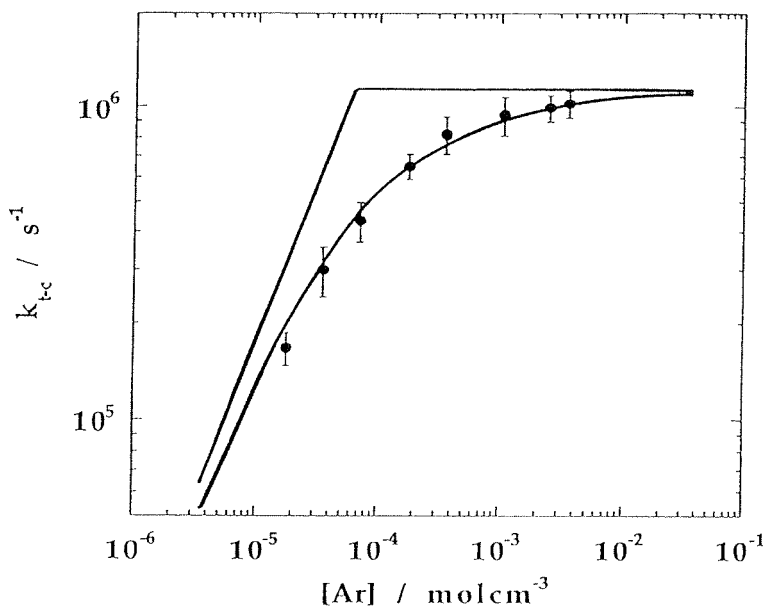


Figure 5.11 : Courbe fall-off de la réaction $s\text{-trans} \rightarrow s\text{-cis}$ de l'acroléine établie sous une température de 338 K dans l'argon.

Les constantes limites basse et haute pression sont ajustées aux résultats expérimentaux. On obtient ainsi :

$$\frac{k_{t-c}^{0,wc}}{[Ar]} = (1,8 \pm 0,4) 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{t-c}^{\infty} = (1,1 \pm 0,2) 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Les erreurs sur les constantes correspondent au domaine dans lequel on peut tracer deux constantes limites et une courbe fall-off en englobant les erreurs sur les constantes de vitesse.

L'ensemble des résultats est donné dans l'annexe C.

5.8.1.1 Paramètres d'Arrhénius

Afin de déterminer les paramètres d'Arrhénius de la réaction, nous avons fait des mesures cinétiques dans un intervalle de température compris entre 300 et 360 K. Pour le domaine haute pression, on trouve :

$$k_{t-c}^{\infty} = (1,2 \pm 2,3) 10^{10} \exp\left(-\frac{3130 \pm 210}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

On obtient ainsi une énergie d'activation pour la réaction s-trans \rightarrow s-cis de $(6,2 \pm 0,5) \text{ kcal mol}^{-1}$. En utilisant la relation (5.25) pour la constante d'équilibre, on peut déduire la relation d'Arrhénius pour la réaction inverse :

$$k_{c-t}^{\infty} = (1,6 \pm 2,5) 10^{10} \exp\left(-\frac{2147 \pm 230}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

La réaction inverse possède une énergie d'activation de $(4,1 \pm 0,4) \text{ kcal mol}^{-1}$.

En se référant au tableau (5.1) on peut voir que nos résultats pour l'énergie d'activation sont en accord avec les modèles théoriques et les résultats expérimentaux de la littérature.

Benson¹⁶ donne des valeurs, pour le facteur préexponentiel, comprises entre $10^{10,5}$ et 10^{14} pour les réactions d'isomérisation. Les valeurs les plus petites correspondent aux molécules possédant des groupes, de type CN par exemple, qui stabilisent les radicaux formant les intermédiaires de réaction en diminuant leurs énergies d'activation par l'interaction des orbitales π du groupe CN et des orbitales π de la double liaison. Le raidissement de l'intermédiaire de réaction empêche la rotation autour de la coordonnée de réaction et de ce fait abaisse la vitesse de réaction. Pour des réactions du type de l'isomérisation de l'acroléine, la coordonnée de réaction n'est pas une double liaison; elle ne passe pas par la formation d'un biradical qui peut être stabilisé par les orbitales π de l'oxygène. On s'attend donc à un facteur préexponentiel de l'ordre de 10^{13} s^{-1} ¹⁷.

Nous avons également déterminé des relations pour la limite basse pression:

$$\frac{k_{t-c}}{[Ar]} = \left(1,6 \pm 0,5\right) 10^9 \exp\left(-\frac{587 \pm 80}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_{c-t}}{[Ar]} = \left(2,1 \pm 0,7\right) 10^9 \exp\left(-\frac{410 \pm 80}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

5.8.1.2 Calcul des constantes de vitesse

A) Limite basse pression

Les constantes k_{t-c} et k_{c-t} de la réaction d'isomérisation s-trans \rightarrow s-cis de l'acroléine sont calculées par l'approximation de la théorie des réactions unimoléculaires selon Troe appliquée dans le chapitre 3 au système $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$. Nous allons donner les valeurs des différentes variables de ce modèle dans les paragraphes qui suivent.

Fréquence de collisions selon Lennard-Jones : Z_{LJ}

$$Z_{LJ} = N_A \sigma_{A-M}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{A-M}}} \Omega_{A-M}^{(2,2)*}$$

$$T = 338 \text{ K}$$

$$m_A = 56 \text{ gmol}^{-1}$$

$$m_M = 40 \text{ gmol}^{-1}$$

$$A = \text{acroléine}$$

$$\sigma_A = 6,0 \text{ \AA} \text{ [réf : 26]}$$

$$\epsilon_A/k = 357 \text{ K [réf : 27]}$$

$$M = \text{Ar}$$

$$\sigma_M = 3,4 \text{ \AA} \text{ [réf : 27]}$$

$$\epsilon_M/k = 124 \text{ K [réf : 27]}$$

$$\sigma_{A-M} = \frac{\sigma_A \sigma_M}{2} = 4,7 \text{ \AA}$$

$$\frac{\epsilon_{A-M}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A \epsilon_M}{k \ k}} = 210 \text{ K}$$

$$\mu_{A-M} = \frac{m_A m_M}{m_A + m_M} = 23,3 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\Omega_{A-M}^{(2,2)*} \cong \left[0,697 + 0,5185 \log \left(\frac{kT}{\epsilon_{A-M}} \right) \right]^{-1} = 1,38$$

$$Z_{LJ} = 9,16 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Efficacité collisionnelle : β_c

La valeur du coefficient d'efficacité collisionnelle de l'argon a été discutée dans le chapitre 4; nous prendrons donc:

$$\beta_c = 0,3$$

Densité d'états harmoniques : $\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$

$$\rho_{\text{vib,h}}(E) = \frac{(E + a(E)E_z)^{(s-1)}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s (h\nu_i)}$$

$$a(E) = 1 - \beta^* \omega$$

Le calcul de la densité d'états harmoniques nécessite la connaissance des modes de vibration fondamentaux de l'acroléine :

$\nu_1 = 3103$	$\nu_2 = 3069$	$\nu_3 = 2998$	$\nu_4 = 2800$	$\nu_5 = 1724$	$\nu_6 = 1625$
$\nu_7 = 1420$	$\nu_8 = 1360$	$\nu_9 = 1275$	$\nu_{10} = 1158$	$\nu_{11} = 912$	$\nu_{12} = 564$
$\nu_{13} = 324$	$\nu_{14} = 993$	$\nu_{15} = 972$	$\nu_{16} = 959$	$\nu_{17} = 593$	$\nu_{18} = 152$

Tableau 5.3 : Modes de vibration fondamentaux de l'acroléine¹⁸; les énergies sont données en cm^{-1}

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i = 13053 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_0 = \Delta H_{0,f}^0(\text{s-trans-acroléine}) - \Delta H_{0,f}^0(\text{s-cis-acroléine}) = 699 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{réf : 1-4,7}]$$

r = nombre de rotations libres dans l'acroléine = 0 [réf : 18]

$s = 3N - 6 = 18$ oscillateurs

$$E_z > E_0 \rightarrow \omega = \left(5 \left(\frac{E}{E_z} \right) + 2,73 \sqrt{\frac{E}{E_z}} + 3,51 \right)^{-1} = 0,227$$

$$\beta^* = \frac{(s-1)}{s} \left[s + \frac{3}{2} \right] \frac{\sum_{i=1}^s \nu_i^2}{\left(\sum_{i=1}^s \nu_i \right)^2} = 1,44 \quad a(E_0) = 0,673$$

$$\rho_{\text{vib,h}}(E_0) = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ molJ}^{-1}$$

Fonction de partition vibrationnelle : Q_{vib}

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^s \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right]^{-1}$$

En prenant les fréquences de vibration du tableau 5.2, on obtient :

$$Q_{\text{vib}} = 3,68$$

Dépendance de la densité d'états avec l'énergie : F_E

$$F_E = \sum_{i=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-i)!} \left(\frac{kT}{E_0 + a(E_0)E_Z} \right)^i$$

En prenant les sept premiers termes, on trouve :

$$F_E \approx 1,68$$

Correction due à l'anharmonicité : F_{anh}

$$F_{\text{anh}} \equiv \left[\frac{(s-1)}{(s-\frac{3}{2})} \right]^m$$

$s = 18$ oscillateurs

$m = s_{\text{produit}} - s_{\text{réactant}} = 0$

$$F_{\text{anh}} \approx 1,0$$

Correction due à la rotation externe : $F_{\text{rot max}}$

$$F_{\text{rot max}} \equiv \frac{(s-1)!}{(s+\frac{1}{2})!} \left[\frac{(E_0 + a(E_0)E_Z)}{kT} \right]^{\frac{3}{2}}$$

En prenant les valeurs de E_0 , $a(E_0)$ et E_Z calculées lors de l'évaluation de la densité d'états harmoniques, on trouve :

$$F_{\text{rot max}} = 3,30$$

Correction due à la rotation interne : $F_{\text{rot int}}$

L'acroléine ne possède pas de rotations internes libres, on peut ainsi écrire :

$$F_{\text{rot int}} = 1,0$$

Constantes de vitesse dans la limite basse pression

Les constantes de vitesse de l'isomérisation s-trans \rightarrow s-cis et s-cis \rightarrow s-trans calculées à la température de 338 K, avec une constante d'équilibre $K_{c,338} = 3,98 \cdot 10^{-2}$, se trouvent dans le tableau ci-dessous.

	$k_{t-c}^{0,sc} / [M]$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{t-c}^{0,wc} / [Ar]$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{c-t}^{0,sc} / [Ar]$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{c-t}^{0,wc} / [Ar]$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
$\beta_c(Ar) = 0,3$	2,02 10 ¹³	6,06 10 ¹²	5,08 10 ¹⁴	1,52 10 ¹⁴

Tableau 5.4 : Constantes de vitesse de la réaction d'isomérisation de l'acroléine établies sous une température de 338 K.

B) Limite haute pression

On calcule la constante k_{t-c}^{∞} par la théorie de l'état de transition¹⁹ :

$$k_{t-c}^{\infty} = \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (5.28)$$

Q^{\ddagger} et Q correspondent à la fonction de partition du complexe activé, respectivement de la molécule réactante. E_0 est l'énergie critique minimale nécessaire pour que la réaction se fasse.

En supposant que seule la vibration $\nu_{18} = 158 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la torsion de la liaison centrale C₁-C₂, disparaît dans l'état de transition, on peut alors écrire :

$$\frac{Q^{\ddagger}}{Q} = 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{18}}{kT}\right) = 0,49 \quad (5.29)$$

On obtient ainsi la constante limite haute pression pour une $E_0 = 6,4 \text{ kcal/mol}$:

$$k_{t-c}^{\infty} = 2,73 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

5.8.1.3 Les résultats expérimentaux et le modèle

	Résultats expérimentaux	Résultats théoriques
$k_{t-c}^{0,wc} / [\text{Ar}]$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$6,06 \cdot 10^{12}$
$k_{t-c}^{\infty} / \text{s}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^8$
$E_{a,t-c} / \text{kcal mol}^{-1}$	6,2	6,35 ⁽¹⁾
$A_{t-c}^{\infty} / \text{s}^{-1}$	$10^{10,1}$	$10^{12,5}$ ⁽²⁾

Tableau 5.4 : Résultats expérimentaux et théoriques de la réaction *s-trans* → *s-cis*-acroléine dans l'argon sous une température de 338 K. ⁽¹⁾ $E_{a,t-c}$ théorique est la moyenne des références 1-5. ⁽²⁾ A_{t-c}^{∞} théorique est calculée à partir de la valeur de k_{t-c}^{∞} et de l'énergie d'activation de ces mêmes références.

Les résultats obtenus par l'expérience pour la constante de vitesse basse pression et pour l'énergie d'activation sont en accord avec les résultats du modèle. On peut voir, par contre, que la constante limite haute pression mesurée est environ 10^2 fois plus petite que celle calculée. Cette valeur trop basse a pour conséquence d'influencer le facteur préexponentiel dans la même direction.

La discussion de ces résultats, ainsi que ceux obtenus pour le 1,3-butadiène, est présentée au chapitre 5.9.

5.8.2 Isomérisation *s-trans* → *s-cis* du 1,3-butadiène

L'étude de l'isomérisation du 1,3-butadiène va nous permettre de confirmer ou d'infirmer le désaccord entre le modèle de la théorie des réactions unimoléculaires et les résultats expérimentaux. D'autre part, Gozel²⁰ a fait des mesures sur ce système et il n'a pas observé de dépendance de la constante de vitesse avec la pression totale du système.

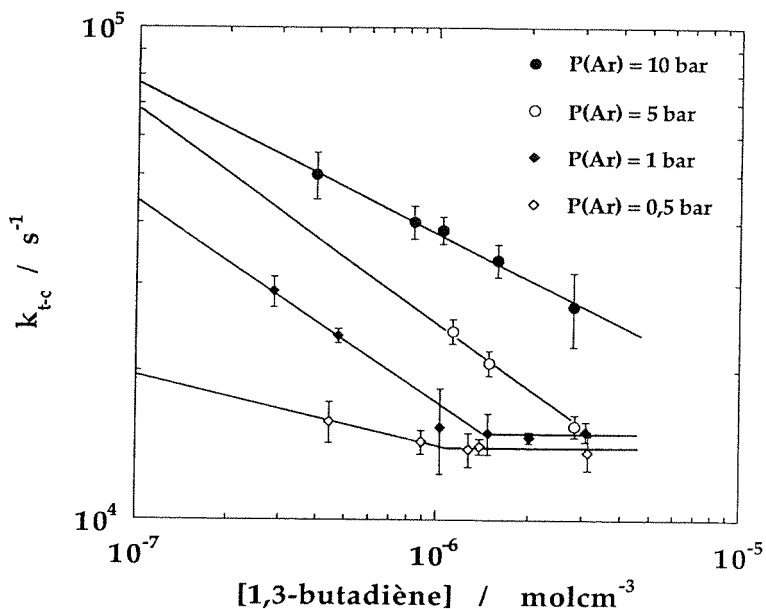


Figure 5.12 : Influence de la concentration de l'isomère sur la constante de vitesse d'isomérisation *s-trans* → *s-cis* établie sous une température de 308 K.

Les mesures de l'isomérisation du 1,3-butadiène ont été effectuées à 303 K dans un domaine de pressions compris entre 0,5 et 200 bar d'argon. Pour chaque pression, la quantité d'absorbeur IR et la fluence du faisceau laser sont ajustées afin d'obtenir un saut de température de 10 ± 2 K. Les figures (5.12) et (5.13) montrent la dépendance de la constante de vitesse k_{t-c} en fonction de la concentration d'isomère.

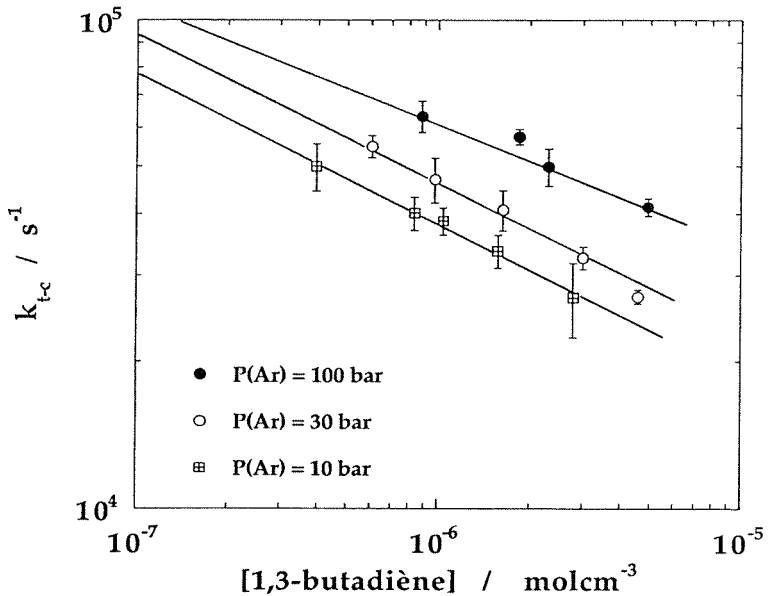


Figure 5.13 : Mesures à haute pression d'argon sous les mêmes conditions de température que celles de la figure 5.12.

De manière similaire à celle de l'acroléine, la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration. De manière générale, il semble que le 1,3-butadiène ait tendance à former des dimères ou des polymères plus facilement que l'acroléine. On voit sur les résultats obtenus entre 0,5 et 1 bar, à haute concentration d'isomère, que la constante de vitesse est invariante en fonction de

la pression totale. Ces conditions de concentration de l'isomère favorisent la formation de complexes intermédiaires de type $(A_2)^*$ ou $(A_n)^*$ qui perturbent la relaxation du système. Ces observations tendent à confirmer les possibles associations moléculaires que nous avons relevé lors de la mesure du coefficient d'extinction molaire.

En extrapolant la constante de vitesse pour [1,3-butadiène] $\rightarrow 0$ ou en effectuant la régression linéaire des mesures représentées sur les figures (5.12) et (5.13), on obtient un processus d'activation/désactivation entièrement dominé par l'argon et on peut ainsi tracer le fall-off de la réaction d'isomérisation du 1,3-butadiène.

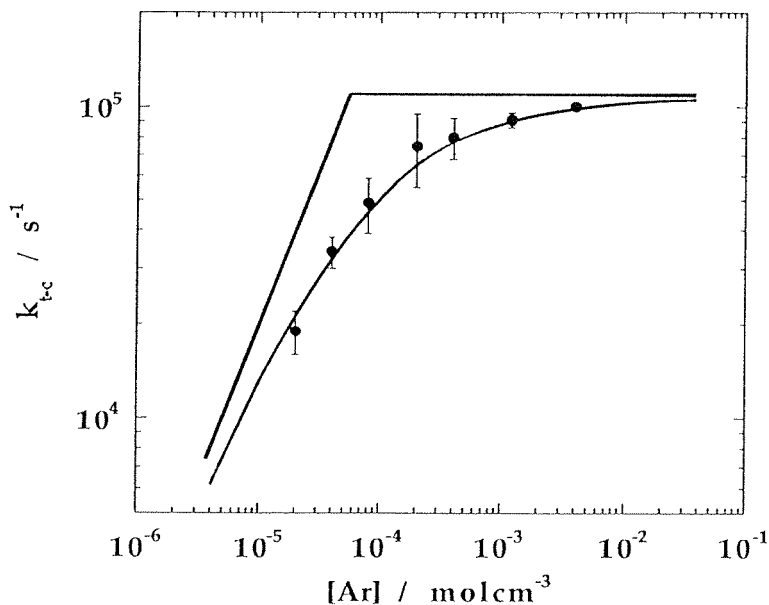


Figure 5.14 : Courbe fall-off de la réaction *s-trans* \rightarrow *s-cis* du 1,3-butadiène établie sous une température de 308 K dans l'argon.

Les constantes limites basse et haute pression sont ajustées sur les résultats expérimentaux. On obtient :

$$\frac{k_{t-c}^{0,wc}}{[Ar]} = (2,0 \pm 0,4) 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{t-c}^{\infty} = (1,1 \pm 0,2) 10^5 \text{ s}^{-1}$$

Les erreurs données pour les constantes correspondent au domaine à l'intérieur duquel on peut tracer une courbe fall-off en tenant compte des erreurs sur chaque point mesuré.

L'ensemble des résultats est donné dans l'annexe D.

5.8.2.1 Paramètres d'Arrhénius

Nous avons effectué des mesures cinétiques à 360 K afin de déterminer les paramètres d'Arrhénius de la réaction. Dans le domaine limite haute pression nous obtenons :

$$k_{t-c}^{\infty} = (3,7 \pm 0,9) 10^8 \exp\left(-\frac{2460 \pm 390}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

L'énergie d'activation pour la réaction s-trans \rightarrow s-cis vaut $4,9 \pm 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. En utilisant la relation (5.27), on obtient pour la réaction inverse :

$$k_{c-t}^{\infty} = (5,3 \pm 1,3) 10^8 \exp\left(-\frac{1020 \pm 270}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

La réaction inverse possède une énergie d'activation de $2,1 \pm 0,4$ kcal mol⁻¹. En se référant au tableau (5.2), on voit que notre résultat pour l'énergie d'activation est assez petit, mais il est d'un ordre de grandeur satisfaisant. Le facteur préexponentiel s'éloigne de la fourchette comprise entre $10^{10,5}$ et 10^{14} donnée par Benson¹⁶ pour ce genre de réaction. Calculons les constantes limites théoriques afin de pouvoir mieux comprendre cette faible valeur du facteur préexponentiel.

5.8.2.2 Calcul des constantes de vitesse

A) Limite basse pression

Fréquence de collisions selon Lennard-Jones : Z_{LJ}

$$Z_{LJ} = N_A \sigma_{A-M}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{A-M}}} \Omega_{A-M}^{(2,2)*}$$

$$T = 308 \text{ K}$$

$$m_A = 54 \text{ gmol}^{-1}$$

$$m_M = 40 \text{ gmol}^{-1}$$

$$A = 1,3\text{-butadiène}$$

$$\sigma_A = 6,0 \text{ \AA} \text{ [réf : 24]}$$

$$\epsilon_{A/k} = 315 \text{ K [réf : 27]}$$

$$M = \text{Ar}$$

$$\sigma_M = 3,4 \text{ \AA} \text{ [réf : 27]}$$

$$\epsilon_{M/k} = 124 \text{ K [réf : 27]}$$

$$\sigma_{A-M} = \frac{\sigma_A \sigma_M}{2} = 4,7 \text{ \AA}$$

$$\frac{\epsilon_{A-M}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A \epsilon_M}{k \ k}} = 198 \text{ K}$$

$$\mu_{A-M} = \frac{m_A m_M}{m_A + m_M} = 23 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\Omega_{A-M}^{(2,2)*} \cong \left[0,697 + 0,5185 \log \left(\frac{kT}{\epsilon_{A-M}} \right) \right]^{-1} = 1,26$$

$$Z_{LJ} = 8,89 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Efficacité collisionnelle : β_c

La valeur du coefficient d'efficacité collisionnelle de l'argon a été discutée dans le chapitre 4; nous prendrons donc :

$$\beta_c = 0,3$$

Densité d'états harmoniques : $\rho_{\text{vib},h}(E_0)$

$$\rho_{\text{vib},h}(E) = \frac{(E + a(E)E_z)^{(s-1)}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s (h\nu_i)}$$

$$a(E) = 1 - \beta^* \omega$$

Le calcul de la densité d'états harmoniques nécessite la connaissance des modes de vibration fondamentaux du 1,3-butadiène:

$\nu_1 = 3087$	$\nu_2 = 3003$	$\nu_3 = 2992$	$\nu_4 = 1630$	$\nu_5 = 1438$	$\nu_6 = 1280$
$\nu_7 = 1196$	$\nu_8 = 894$	$\nu_9 = 512$	$\nu_{10} = 1013$	$\nu_{11} = 908$	$\nu_{12} = 522$
$\nu_{13} = 162$	$\nu_{14} = 976$	$\nu_{15} = 912$	$\nu_{16} = 770$	$\nu_{17} = 3101$	$\nu_{18} = 3055$
$\nu_{19} = 2984$	$\nu_{20} = 1596$	$\nu_{21} = 1381$	$\nu_{22} = 1294$	$\nu_{23} = 990$	$\nu_{24} = 301$

Tableau 5.5 : Modes de vibration fondamentaux du 1,3-butadiène ²¹;
les énergies sont données en cm^{-1} .

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i = 17998 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_0 = \Delta H_{0,f}^0(\text{s-trans-1,3-butadiène}) - \Delta H_{0,f}^0(\text{s-cis-1,3-butadiène}) \\ = 874 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{réf: 6-13}]$$

r = nombre de rotations libres dans le 1,3-butadiène = 0

$s = 3N - 6 = 24$ oscillateurs

$$E_z > E_0 \rightarrow \omega = \left(5 \left(\frac{E}{E_z} \right) + 2,73 \sqrt{\frac{E}{E_z}} + 3,51 \right)^{-1} = 0,230$$

$$\beta^* = \frac{(s-1)}{s} \left[s + \frac{3}{2} \right] \frac{\sum_{i=1}^s \nu_i^2}{\left(\sum_{i=1}^s \nu_i \right)^2} = 1,43 \quad a(E_0) = 0,671$$

$$\rho_{\text{vib,h}}(E_0) = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ molJ}^{-1}$$

Fonction de partition vibrationnelle : Q_{vib}

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^s \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right]^{-1}$$

En prenant les fréquences de vibration du tableau 5.5, on obtient :

$$Q_{\text{vib}} = 3,36$$

Dépendance de la densité d'états avec l'énergie : F_E

$$F_E = \sum_{i=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-i)!} \left(\frac{kT}{E_0 + a(E_0)E_z} \right)^i$$

En prenant les sept premiers termes, on trouve :

$$F_E \approx 1,38$$

Correction due à l'anharmonicité : F_{anh}

$$F_{\text{anh}} \equiv \left[\frac{(s-1)}{\left(s - \frac{3}{2}\right)} \right]^m$$

$s = 18$ oscillateurs

$m = s_{\text{produit}} - s_{\text{réactant}} = 0$

$$F_{\text{anh}} \approx 1,0$$

Correction due à la rotation externe : $F_{\text{rot max}}$

$$F_{\text{rot max}} \equiv \frac{(s-1)!}{\left(s + \frac{1}{2}\right)!} \left[\frac{(E_0 + a(E_0)E_z)}{kT} \right]^2$$

En prenant les valeurs de E_0 , $a(E_0)$ et E_z calculées lors de l'évaluation de la densité d'états harmoniques, on trouve :

$$F_{\text{rot max}} = 3,94$$

Correction due à la rotation interne : $F_{\text{rot int}}$

Le 1,3-butadiène ne possède pas de rotations internes libres, on peut ainsi écrire :

$$F_{\text{rot int}} = 1,0$$

Constantes de vitesse dans la limite basse pression

Les constantes de vitesse de l'isomérisation s-trans \rightarrow s-cis et s-cis \rightarrow s-trans calculées à la température de 308 K, avec une constante d'équilibre $K_{c,308} = 6,32 \cdot 10^{-3}$, se trouvent dans le tableau ci-dessous.

	$k_{t-c}^{o.sc} / [M]$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{t-c}^{o.wc} / [\text{Ar}]$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{c-t}^{o.sc} / [\text{Ar}]$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{c-t}^{o.wc} / [\text{Ar}]$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\beta_c(\text{Ar}) = 0,3$	$1,32 \cdot 10^{13}$	$3,97 \cdot 10^{12}$	$2,10 \cdot 10^{14}$	$6,29 \cdot 10^{14}$

Tableau 5.6 : Constantes de vitesse de la réaction d'isomérisation du 1,3-butadiène établies sous une température de 308 K.

B) Limite haute pression

De manière similaire à l'acroléine, on détermine la constante k_{t-c}^{∞} par la théorie de l'état de transition¹⁹. On considère que seul $\nu_{13} = 162 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la torsion de la liaison C_2-C_3 , disparaît dans l'état de transition.

On obtient ainsi la constante limite haute pression pour un $E_0 = 7,0 \text{ kcal/mol}$:

$$k_{t-c}^{\infty} = 3,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

5.8.2.3 Les résultats expérimentaux et le modèle

	Résultats expérimentaux	Résultats théoriques
$k_{t-c}^{o.wc} / [\text{Ar}]$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$3,97 \cdot 10^{12}$
$k_{t-c}^{\infty} / \text{s}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^7$
$E_{a,t-c} / \text{kcal mol}^{-1}$	4,9	6,1
$A_{t-c}^{\infty} / \text{s}^{-1}$	$10^{8,6}$	$10^{12,8}$

Tableau 5.7 : Résultats expérimentaux et théoriques pour la réaction d'isomérisation *s-trans* → *s-cis* du 1,3-butadiène dans l'argon sous une température de 308 K. La valeur théorique de l'énergie d'activation est la moyenne des données de la littérature du tableau 5.2. Le facteur préexponentiel est calculé en fonction de cette énergie et de la constante limite haute pression.

Le désaccord, entre l'expérience et la théorie, obtenu pour l'acroléine se retrouve dans le cas du 1,3-butadiène. Dans ce deuxième système, la différence est légèrement plus grande encore.

5.9 DISCUSSION

A partir de ces résultats, on peut imaginer deux sources d'erreur possibles:

- 1° Les conditions expérimentales sont entachées d'une erreur systématique.
- 2° La théorie des réactions unimoléculaires n'est pas adaptée à ce type de réaction.

5.9.1 Les sources d'erreurs expérimentales

- 1° Le temps de réponse de la chaîne de mesure.

La chaîne de mesure est constituée d'un tube photomultiplicateur, d'un amplificateur de signal et d'un oscilloscope. Le temps de réponse est limité par l'élément le plus lent.

-Le photomultiplicateur (Hamamatsu 1P28A) possède un temps de montée de 2,2 ns par dynode. Nous avons neuf dynodes alimentées, correspondant à un total de 20 ns.

-L'amplificateur possède une impédance de sortie de 500 Ω et il est relié à l'oscilloscope par un câble de 0,5 m de longueur et de 100 pF/m de capacitance. Le signal est ainsi transféré en 25 ns.

On obtient un temps de montée inférieur à 30 ns, temps inférieur à la constante de temps de relaxation mesurée pour l'acroléine qui varie entre 0,3 μ s pour les conditions de haute pression et 3 μ s pour les conditions de basse pression. La cinétique d'isomérisation du 1,3-butadiène étant plus lente que celle de l'acroléine ces arguments restent valables.

D'autre part, une limitation de la constante de vitesse par la chaîne de mesure est peu probable. En effet, si tel était le cas, nous aurions obtenu une courbe fall-off en forme d'escalier, puisqu'à partir de la vitesse limite d'acquisition la constante de vitesse mesurée aurait été constante.

2° L'impulsion laser.

La durée de l'impulsion laser peut être ajustée en fonction du mélange introduit dans la cavité. En diminuant le flux d'azote, nous avons diminué le profil temporel de l'impulsion à 70 ns. L'énergie délivrée dans cet intervalle de temps correspond à environ 80-85 % de l'énergie totale. La durée de l'impulsion laser est inférieure à la base de temps de la relaxation des isomères.

3° La thermostatisation du système étudié.

Pour l'étude des systèmes isomères, nous avons utilisé l'ammoniac, en lieu et place du SiF_4 , comme absorbeur du rayonnement infrarouge. Hovis¹⁵ a mesuré un temps de relaxation vibration \rightarrow translation / rotation de l'ammoniac dans l'argon de $0,77 \mu\text{s Torr}$. On obtient ainsi un temps de relaxation de 2 ns pour une pression d'argon de 0,5 bar et de 5 ps pour une pression de 200 bar. Ces deux valeurs sont beaucoup plus petites que celles des constantes de temps de relaxation des isomères étudiés. Par conséquent, le système est thermostatisé sur une échelle de temps bien plus courte que celle de la réaction.

4° Observation de la forme s-cis de l'isomère.

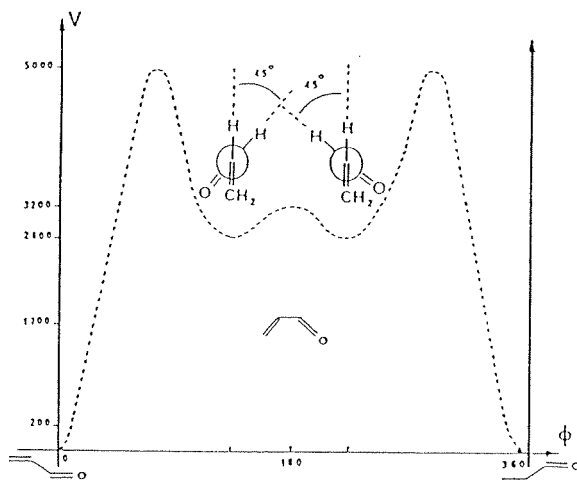


Figure 5.15 : Courbe de répartition énergétique en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$ de l'acroléine^A.

Dans le cas de l'acroléine, nous avons supposé dans le chapitre 5.3.1 qu'au-delà de 212 nm, nous n'observerions que la forme *s-cis* de l'isomère. Liljefors³, par calcul, et Courtieu⁴ par mesure RMN, prédisent une forme décalée de l'isomère *s-cis* de l'acroléine comme conformère le plus stable. Dans le cas de la mesure RMN, ils proposent une forme décalée possédant un angle de 45° et un ΔH inférieur à 0,5 kcal/mol par rapport à la forme *s-cis*.

D'après Honegger²², il ne serait pas correct d'attribuer deux spectres UV distincts à deux isomères dont la configuration est gelée soit dans la configuration *s-cis* ($\Phi = 180^\circ$) soit dans la configuration *s-trans* ($\Phi = 0^\circ$). Chaque isomère dont Φ est compris entre 0 et 180° contribue à la fois aux deux spectres différents observés. Ces observations ont été faites pour une barrière de rotation petite ($E_a < 2,1$ kcal mol⁻¹). Dans le cas d'une grande barrière, les isomères sont probablement dans une situation *s-trans* ou *s-cis*. Par conséquent, l'acroléine devrait se trouver dans une position *s-trans* ou gauche-*s-cis*. On peut donc dire qu'au-delà de 212 nm nous observons qu'une seule espèce et que la géométrie de cette espèce n'influence pas la mesure.

En ce qui concerne les formes stables des deux conformères du 1,3-butadiène, Rice²³ et Alberts²⁴ ont déterminé une structure gauche-*s-cis*-1,3-butadiène avec un angle compris entre 38 et 42°. Ce conformère est plus stable que la forme *s-cis* de 0,8 kcal/mol. On peut donc dire qu'à nouveau, on n'observe qu'un seul conformère au-dessus de 236 nm et qu'il existe probablement deux conformères gelés dans les positions *s-trans* et gauche-*s-cis*.

Après avoir passé en revue les différentes sources possibles d'erreurs que nous avons répertoriées, on peut constater qu'aucun point expérimental ne paraît entraîner une erreur sur les mesures.

5.9.2 Le modèle théorique appliqué

La théorie des réactions unimoléculaires prédit un mécanisme de réaction du type :



Dans ce cas, nous avons la molécule réactante A qui possède une distribution de Boltzmann de son énergie interne. L'état excité A* possède une énergie E, supérieure à l'énergie critique E₀ nécessaire à la réaction, qui n'est pas distribuée

dans le canal réactant. La molécule activée A^\ddagger possède l'énergie critique E_0 dans le canal réactant et peut ainsi donner le produit B.

Bauer²⁵ formule un processus de relaxation pour des équilibres intramoléculaires (rotation autour d'une liaison, inversion d'un atome non-planaire, réarrangement, etc...) en tenant compte de deux états excités A^* et B^* . Lorsque l'énergie d'activation pour une réaction est inférieure à $(10-15)RT$, le système est en équilibre dynamique et il faut faire attention à ne pas confondre la constante de vitesse calculée de manière conventionnelle, pour des conditions d'état quasi-stationnaire, avec celle mesurée. Dans ce cas, on peut donner un schéma de réaction, du type :



L'intermédiaire Y est décrit comme étant le complexe activé, c'est-à-dire l'état correspondant à une énergie, dans le canal réactant, suffisante pour que la réaction suive le chemin de réaction.

Les équilibres $A \rightleftharpoons A^*$ et $B^* \rightleftharpoons B$ sont rapides et sont bien décrits par la théorie des réactions unimoléculaires alors que $A^* \rightleftharpoons Y \rightleftharpoons B^*$ est plus lent. En tenant compte du modèle de Bauer, l'équation de la constante de vitesse pour un système en équilibre du type :



s'écrit :

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{1}{\tau [M] \{ 1 + K_{eq}^{-1} \}}$$

$$K_{eq} = \frac{Q_B + Q_B^*}{Q_A + Q_A^*}$$

Les fonctions de partition de A^* et B^* ne sont pas identiques à celles de A et B respectivement.

Bauer a montré pour l'isomérisation syn \rightleftharpoons anti du nitrite de méthyle (CH_3ONO) et de l'aziridine ($(CH_2)_2NH$) une différence d'un facteur 10 environ entre le modèle RRKM et son modèle de la cinétique de relaxation.

Les résultats obtenus pour l'acroléine et le 1,3-butadiène tendent à montrer que le modèle de Bauer est une meilleure approximation pour ce type de réaction.

5.10 CONCLUSIONS

Les mesures effectuées sur les deux systèmes isomères ont mis en évidence qu'il existe une bonne corrélation entre les résultats obtenus à basse pression et le modèle de Troe. Par contre, le domaine haute pression présente un désaccord entre l'expérience et la théorie des réactions unimoléculaires. Si on analyse la méthode utilisée pour l'évaluation de k^∞ , on peut voir que la relation de la théorie de l'état de transition est fortement simplifiée. L'évaluation de la fonction de partition de vibration du complexe activé ne tient pas compte du couplage entre les différents degrés de liberté de la molécule activée. Il est probable que cet effet de couplage aura comme conséquence de modifier les énergies des modes de vibration de la molécule activée, modifications qui devraient entraîner une diminution de la valeur de la fonction de partition et par conséquent de la constante de vitesse. On peut également voir que l'énergie critique E_0 varie entre 5 et 8 kcal/mol suivant la méthode d'évaluation (voir tableau 5.1) pour l'acroléine et entre 4,9 et 7,2 kcal/mol (voir tableau 5.2) pour le 1,3-butadiène. Une telle variation, appliquée à la théorie de l'état de transition, donne des valeurs limites pour les constantes de vitesse:

$$8,8 \cdot 10^6 < k^\infty < 2,1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \quad \text{pour l'acroléine}$$

$$2,7 \cdot 10^7 < k^\infty < 1,1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \quad \text{pour le 1,3-butadiène}$$

On peut voir que la valeur expérimentale obtenue pour l'acroléine présente une variation d'un facteur 10 environ avec l'intervalle donné. Pour le 1,3-butadiène on se trouve à un facteur 200 environ.

L'approche de Bauer montre que l'application d'une théorie basée sur l'état stationnaire n'est pas applicable pour des systèmes de basse enthalpie de réaction car on se trouve dans un équilibre dynamique. Toutefois, les résultats qu'il a obtenus pour le nitrite de méthyle montrent une différence d'un facteur 10 environ avec la théorie classique, alors que dans notre cas il y a une différence d'un facteur plus important dans le cas du 1,3-butadiène. Ces différences

montrent que le modèle de Bauer ne décrit pas toutes les réactions de basse énergie.

La formation d'un conformère gauche-s-cis peut également être une cause de la diminution de la vitesse de réaction. On peut s'imaginer que cet intermédiaire est en équilibre avec le s-cis et que la constante de vitesse gauche-s-cis \rightarrow s-cis est plus petite que celle de l'équilibre s-trans \rightarrow s-cis. Cette hypothèse est seulement valable si le conformère gauche-s-cis n'absorbe pas aux longueurs d'onde où l'on observe la forme s-cis de l'isomère. Pour cela, il est nécessaire d'établir le spectre d'absorption dans l'UV de l'isomère en fonction de l'angle de rotation Φ .

D'une manière générale, les résultats montrent qu'il est possible de mesurer des réactions de faible enthalpie avec la technique du saut de température induit par un laser CO₂. Les résultats obtenus présentent des résultats en moins bon accord avec la théorie des réactions unimoléculaires que ceux des systèmes avec les oxydes d'azote. Dans le cas des isomères, la faible différence d'enthalpie entre les réactants et les produits implique une petite variation des concentrations lors du saut de température. C'est pourquoi il est nécessaire de faire du moyennage de signaux afin de réduire au maximum le rapport signal à bruit. Les mesures effectuées par Gozel²⁰, sur un même principe expérimental mais sans utiliser la technique du moyennage de signaux, l'obligèrent à travailler à hautes concentrations d'isomère, ce qui a favorisé la formation de polymères qui ont ralenti la vitesse de relaxation. De ce fait, il n'a pas observé de changement significatif de la constante de vitesse entre 0,5 et 50 bar d'hélium. Cet exemple montre à quel point un rapport signal à bruit est important dans des cinétiques comme celles étudiées, surtout lorsque le fall-off ne représente qu'une seule décade entre les limites basse et haute pression.

REFERENCES

- [1] G. R. De Maré, *Can.J.Chem.* **63**, 1672 (1985).
- [2] G. R. De Maré, Y. N. Panchenko, and A. V. Abramnikov, *J.Mol.Struct.* **160**, 1327 (1987).
- [3] T. Liljefors and N. L. Allinger, *J.Am.Chem.Soc.* **98**, 2745 (1976).
- [4] J. Courtieu, Y. Gounelle, P. Gonord, and S. K. Kan, *Organic Magnetic Resonance* **6**, 151 (1974).
- [5] R. S. Ruoff, T. D. Klots, T. Emilsson, and H. S. Gutowsky, *J.Chem.Phys.* **93**, 3142 (1990).
- [6] G. R. De Maré, *J.Mol.Struct.* **107**, 127 (1984).
- [7] K. B. Wiberg, C. M. Breneman, K. E. Laidig, and R. E. Rosenberg, *Pure & Appl.Chem.* **61**, 635 (1989).
- [8] L. A. Carreira, *J.Chem.Phys.* **62**, 3851 (1975).
- [9] R. L. Lipnick and E. W. Garbisch Jr., *J.Am.Chem.Soc.* **95**, 6370 (1973).
- [10] P. Huber-Wälchli, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **82**, 10 (1978).
- [11] P. W. Mui and E. Grunwald, *J.Am.Chem.Soc.* **104**, 6562 (1982).
- [12] J. R. Durig, W. E. Bucy, and A. R. H. Cole, *Can.J.Phys.* **53**, 1832 (1975).
- [13] J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Wooley, and F. G. Brickwedde, *J.Chem.Phys.* **14**, 67 (1946).
- [14] M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, and F. A. L. Anet, *J.Am.Chem.Soc.* **101**, 3657 (1979).
- [15] F. E. Hovis and C. B. Moore, *J.Chem.Phys.* **69**, 4947 (1978).

- [16] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley & Sons. New York - London - Sidney - Toronto, (1976).
- [17] W. M. Marley and P. M. Jeffers, *J.Phys.Chem.* **79**, 20 (1975).
- [18] Ch. W. Bock, *Chem.Phys.* **125**, 63 (1988).
- [19] P. J. Robinson and K. A. Holbroock, *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience. London - New York - Sydney - Toronto, (1972).
- [20] P. Gozel, Thesis, EPFL, 1985.
- [21] T. Shimanouchi, NSRDS-NBS 39 ed. Washington, (1972).
- [22] E. Honegger and E. Heibronner, *Chem.Phys.Lett.* **81**, 615 (1981).
- [23] J. E. Rice, B. Liu, T. J. Lee, and C. M. Rohlfig, *Chem.Phys.Lett.* **161**, 277 (1989).
- [24] I. L. Alberts and H. F. Schaeffer III, *Chem.Phys.Lett.* **161**, 375 (1989).
- [25] S. H. Bauer, *Int.J.Chem.Kinetics* **17**, 367 (1985).
- [26] C. E. Blom, G. Grassi and A. Bauder, *J.Am.Chem.Soc.* **106**, 7427 (1984)
- [27] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley & Sons. New York, (1964).

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus durant ce travail nous ont montré que la technique du saut de température induit par un laser est une méthode efficace pour l'étude des réactions en phase gazeuse. La polyvalence de l'appareillage nous a permis d'explorer un vaste domaine de températures et de pressions. Nous avons montré, au travers des différents systèmes étudiés, que la reproductibilité et le niveau de confiance des résultats sont bons.

Le premier système étudié, la dimérisation du tétraoxyde d'azote en dioxyde d'azote, nous a permis de vérifier la validité du principe expérimental utilisé. Nous avons pu mettre en évidence un phénomène de transfert d'énergie intermoléculaire vibration-vibration entre le réactant N_2O_4 et le sensibilisateur SiF_4 . Cet échange provoque une non-thermalisation du milieu réactionnel pour des concentrations élevées en N_2O_4 , ce qui a pour conséquence d'augmenter la vitesse de réaction. Cette observation montre qu'il est important de tenir compte de toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel même si certaines d'entre elles ne participent pas directement à la réaction étudiée.

L'objectif de ce travail étant de vérifier la validité de la théorie des réactions unimoléculaires pour des réactions de faible énergie, nous avons déterminé les limites basse et haute pression ainsi que le domaine fall-off du système. L'évaluation de ces paramètres a été faite à l'aide du modèle de Troe et a donné des résultats en bon accord avec l'expérience. Nous avons également pu nous familiariser avec cette théorie et mettre en évidence certains points clés de l'évaluation. Une bonne interprétation du modèle passe par une analyse soignée de certains paramètres comme les niveaux fondamentaux de vibration, le schéma de corrélation entre les oscillateurs des réactants, disparaissant lors de la réaction, et les rotors des produits et surtout le paramètre α qui décrit la partie angulaire

du potentiel réactant et qui est sujet à une évaluation subjective puisqu'il n'est pas donné par la littérature.

Un deuxième système, l'équilibre du trioxyde d'azote avec le monoxyde et le dioxyde d'azote, nous a confirmé le bon accord entre la théorie des réactions unimoléculaires et l'expérience que l'on avait obtenu avec le N_2O_4 . Nous avons également montré que la valeur standard de α donnée par Cobos, basée sur l'étude d'une vingtaine de réactions unimoléculaires, n'est pas applicable à des systèmes faisant intervenir l'espèce NO_2 . Ces systèmes sont caractérisés par un complexe activé inhabituellement détendu, conséquence d'une corrélation entre des oscillateurs et des rotors de basses énergies. Nous avons également montré que la constante de vitesse limite haute pression est fortement dépendante du paramètre α et qu'il s'agit du paramètre clé du modèle.

Les résultats obtenus pour les systèmes d'isomérisation de l'acroléine et du 1,3-butadiène ne suivent plus la théorie des réactions unimoléculaires. Les constantes de vitesse limites basse pression, entre le modèle de Troe et les résultats expérimentaux, sont en bon accord. Par contre, les constantes de vitesse limites haute pression sont en désaccord de l'ordre d'un facteur 10 pour l'acroléine et de l'ordre d'un facteur 200 pour le 1,3-butadiène. Le calcul de ces dernières s'est fait à partir de la théorie du complexe activé.

Bauer a également effectué des mesures sur des systèmes de faibles énergies comme la réaction syn \leftrightarrow anti du nitrite de méthyle ou de l'aziridine. Il a également obtenu des résultats en désaccord avec la théorie des réactions unimoléculaires. D'après lui, on fait une erreur lorsqu'on calcule la constante de vitesse par la théorie classique car on ne tient pas compte du fait que l'on se trouve dans une situation d'équilibre dynamique.

Nous avons également mis en évidence une diminution de la vitesse de la réaction avec l'augmentation de la concentration d'isomère. Ce phénomène est probablement la conséquence de la formation de dimères ou de n-mères.

En conclusion, nous pouvons dire que le modèle de Troe est très performant pour l'évaluation des constantes limites des réactions unimoléculaires. Il est toutefois nécessaire de l'appliquer en possédant un maximum de connaissances sur les espèces mises en jeu.

Les expériences nous ont montré que la théorie des réactions unimoléculaires ne prédit plus les constantes limites haute pression pour les systèmes isomères qui possèdent des énergies de réaction inférieures à 10 kcal/mol.

ANNEXE A

Valeurs expérimentales de la constante de vitesse de recombinaison pour la réaction $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{He} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + \text{He}$ établie sous une température de 255 K. Le saut de température est de l'ordre de 2 ± 1 K.

P(He) bar	k_{rec} $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	P(He) bar	k_{rec} $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,3	$2,7 \cdot 10^9$	10	$5,6 \cdot 10^{10}$
0,5	$4,2 \cdot 10^9$	30	$1,1 \cdot 10^{11}$
1,0	$7,2 \cdot 10^9$	50	$1,4 \cdot 10^{11}$
1,5	$1,1 \cdot 10^{10}$	80	$1,9 \cdot 10^{11}$
2,5	$1,7 \cdot 10^{10}$	120	$2,2 \cdot 10^{11}$
5,0	$3,1 \cdot 10^{10}$	200	$2,9 \cdot 10^{11}$

ANNEXE B

Valeurs expérimentales de la constante de vitesse de recombinaison pour la réaction $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Ar}$ établie sous une température de 225 K. Le saut de température est de l'ordre de 2 ± 1 K.

P(Ar) bar	k_{rec} $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	P(Ar) bar	k_{rec} $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,5	$2,5 \cdot 10^{10}$	30	$7,5 \cdot 10^{11}$
1,0	$4,9 \cdot 10^{10}$	80	$1,2 \cdot 10^{12}$
2,5	$1,1 \cdot 10^{11}$	100	$1,3 \cdot 10^{12}$
5,0	$2,1 \cdot 10^{11}$	200	$1,7 \cdot 10^{12}$
10	$3,2 \cdot 10^{11}$		

ANNEXE C

Valeurs expérimentales de la constante de vitesse pour la réaction d'isomérisation trans \rightarrow cis de l'acroléine dans l'argon établie sous une température de 338 K. Le saut de température est de l'ordre de 5 ± 2 K.

P(Ar) bar	k_{t-c} s^{-1}	P(Ar) bar	k_{t-c} s^{-1}
0,5	$1,66 \cdot 10^5$	10	$8,20 \cdot 10^5$
1,0	$3,00 \cdot 10^5$	30	$9,43 \cdot 10^5$
2,0	$4,34 \cdot 10^5$	70	$9,92 \cdot 10^5$
5,0	$6,51 \cdot 10^5$	100	$1,02 \cdot 10^6$

ANNEXE D

Valeurs expérimentales de la constante de vitesse pour la réaction d'isomérisation trans \rightarrow cis du 1,3-butadiène dans l'argon établie sous une température de 308 K. Le saut de température est de l'ordre de 5 ± 2 K.

P(Ar) bar	k_{t-c} s^{-1}	P(Ar) bar	k_{t-c} s^{-1}
0,5	$1,9 \cdot 10^4$	10	$8,0 \cdot 10^4$
1,0	$3,4 \cdot 10^4$	30	$9,1 \cdot 10^4$
2,0	$4,9 \cdot 10^4$	70	$9,8 \cdot 10^5$
5,0	$7,5 \cdot 10^4$	100	$1,0 \cdot 10^5$

REMERCIEMENTS

Arrivé au terme de ce travail, avec tous les souvenirs que cela comporte, il m'est aujourd'hui difficile de citer ou de remercier en particulier l'une ou l'autre des personnes côtoyées durant ces quatre années passées au sein du Laboratoire de Chimie Technique. J'ai donc le plaisir de redire ici un grand merci à toutes celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail en espérant qu'il garderont en souvenir les quelques moments agréables vécus en ma compagnie.

PUBLICATIONS

- B. Markwalder, "Optimalisation de la déposition à l'aide d'un laser de micro contacts en cuivre à partir d'un précurseur volatil", Travail de diplôme, EPFL, Lausanne, (1987).
- B. Markwalder, M. Widmer, D. Braichotte and H. van den Bergh, "High-speed laser chemical vapor deposition of copper: A search for optimum conditions", *J. Appl. Phys.* **65**(6), 2470 (1989).
- B. Markwalder, P. Gozel and H. van den Bergh, "Temperature-jump measurements on the kinetics of association in weakly bound systems: $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{M}$ ", *J. Chem. Phys.* **97**(8), 5472 (1992).
- B. Markwalder, P. Gozel and H. van den Bergh, "Laser-Induced Temperature Jump Measurements in the Kinetics of Association and Dissociation of the $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{M}$ System", *J. Phys. Chem.* accepté pour publication.

CURRICULUM VITAE

Nom : Markwalder
Prénom : Benoît
Né le : 10 juillet 1961
Etat civil : Marié
Nationalité : Suisse, originaire de Fribourg

Instruction

1978 - 1983 Etudes à l'Ecole d'Ingénieur de Genève en section génie-chimique.

1983 Diplôme d'Ingénieur ETS en génie-chimique.

1983 - 1987 Etudes à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne en section chimie.

1987 - 1988 Travail de diplôme effectué effectué sous la direction du Prof. E. sz. Kováts, et la responsabilité du Prof. H. van den Bergh, au Laboratoire de Chimie Technique dans le domaine de la déposition métallique par LCVD.

1988 Diplôme d'Ingénieur chimiste EPFL

1988 - 1992 Thèse de doctorat, menée au Laboratoire de Chimie Technique de l'EPFL, sous la direction du Prof. E. sz. Kováts et la responsabilité du Prof. H. van den Bergh, dans le domaine de la cinétique chimique des réactions de faible énergie en phase gazeuse.

