



HAL
open science

Détermination de constantes de vitesse de réactions chimiques élémentaires importantes dans la combustion de l'hydrogène en régime d'écoulement supersonique

S. Javoy

► **To cite this version:**

S. Javoy. Détermination de constantes de vitesse de réactions chimiques élémentaires importantes dans la combustion de l'hydrogène en régime d'écoulement supersonique. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Orléans, 2001. Français. NNT : . tel-02196987

HAL Id: tel-02196987

<https://hal.science/tel-02196987>

Submitted on 29 Jul 2019

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

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



THESE
PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Cinétique Chimique Appliquée

PAR

Sandra JAVOY

*Détermination de constantes de vitesse de réactions
chimiques élémentaires importantes dans la combustion de
l'hydrogène en régime d'écoulement supersonique*

Soutenue publiquement le 26 octobre 2001

MEMBRES DU JURY :

G. SCACCHI	Rapporteur	Professeur à l'Université de Nancy
D. DESBORDES	Rapporteur	Professeur à l'Université de Poitiers
P.J. VAN TIGGELEN	Examineur	Professeur à l'Université Catholique de Louvain
J.C. LENGREND	Président	Directeur de recherche au CNRS d'Orléans
S. ABID	Examineur	Maître de Conférence à l'Université d'Orléans
C.E. PAILLARD	Directeur de Thèse	Professeur à l'Université d'Orléans
V. NAUDET	Membre invité	Ingénieur de recherche à Air Liquide

Je remercie M. Michel CATHONNET, directeur du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs du C.N.R.S. d'Orléans, pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. Claude-Etienne PAILLARD, professeur à l'Université d'Orléans, pour avoir suivi et dirigé cette thèse, m'avoir fait confiance et pour ses encouragements. J'ai pu profiter de l'étendue de ses connaissances tant scientifiques que culturelles, qui m'ont permis de progresser.

Que M. Gérard SCACCHI, professeur à l'Université de Nancy et M. Daniel DESBORDES, professeur à l'Université de Poitiers, soient également remerciés pour avoir accepté le rôle de rapporteurs. Mes remerciements vont aussi à M. Pierre Jean VAN TIGGELEN, professeur à l'Université de Louvain et M. Jean Claude LENGRAND, directeur du Laboratoire d'Aérothermique et président du jury, qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Durant cette thèse, j'ai pu bénéficier des connaissances précieuses d'expérimentateur de M. Saïd ABID, maître de conférence à l'Université d'Orléans. Qu'il trouve ici, pour l'aide qu'il m'a apportée, pour sa gentillesse et pour avoir accepté de faire partie du jury, l'expression de mes sincères remerciements.

J'adresse toute ma reconnaissance à M^{lle} Valérie NAUDET, qui a su me transmettre son expérience de l'ARAS et sa rigueur scientifique. L'aboutissement de cette thèse ne serait ce qu'elle est sans son enrichissante collaboration.

Je remercie vivement M^{me} Nabiha DJEBAILI-CHAUMEIX pour ses nombreux conseils, sa disponibilité, son écoute et son soutien dès les premières heures. Je salue également les autres membres de l'équipe de « choc », en particulier Nathalie LAMOUREUX et Laurent CATOIRE qui ont souvent pris sur leur temps pour me communiquer leur expérience et leur savoir-faire.

Un grand merci à ces « hommes de l'ombre » sans qui de nombreux problèmes techniques n'auraient pu être résolus : Alain A., Christian C., Jean-Louis D., Fabrice P., Henry P., Alain Q., Michel R. et Jacques S. ; mais aussi à Bernadette, son dynamisme et son efficacité n'ont d'égal que sa gentillesse et son dévouement.

Je remercie enfin toutes les autres personnes au laboratoire qui m'ont témoigné leur sympathie au cours de ces trois années et tout particulièrement Amélie et Clotilde.

Table des Matières

INTRODUCTION	3
1 PROBLÉMATIQUE DE LA COMBUSTION EN RÉGIME D'ÉCOULEMENT SUPERSONIQUE	7
1.1 Bref historique sur l'avènement des statoréacteurs	7
1.2 Principe et conditions de fonctionnement d'un statoréacteur supersonique	9
1.3 La problématique	9
1.4 Réactions élémentaires importantes pour la combustion de H ₂ en régime d'écoulement supersonique	10
1.5 Conclusion	17
2 RAPPELS SUR LES RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES EN PHASE GAZEUSE	21
2.1 Méthodes de calcul théorique d'une constante de vitesse	21
2.2 Méthodes expérimentales de détermination d'une constante de vitesse	30
2.3 Conclusion	32
3 DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	35
3.1 Le tube à choc	35
3.2 La Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique	39
3.3 Le dispositif de préparation des mélanges	44
3.4 Traitement des signaux expérimentaux	46
3.5 Limitations du dispositif expérimental	50
4 ÉTUDE DE LA RÉACTION O+H₂ → OH+H	59
4.1 Bibliographie sur la réaction élémentaire O+H ₂ → OH+H	59
4.2 Principe de détermination de la constante de vitesse	65
4.3 Résultats expérimentaux	69
4.4 Discussion	77
4.5 Extension des mesures à de plus basses températures	80
4.6 Conclusion	87
5 ÉTUDE DES RÉACTIONS DIRECTE ET INVERSE O₂+M = 2O+M	91
5.1 Bibliographie sur les réactions directe et inverse O ₂ +M = 2O+M	91
5.2 Méthode de détermination de la constante de vitesse de la réaction O ₂ +N ₂ → O+O+N ₂	95
5.3 Méthode de détermination de la constante de vitesse de la réaction O+O+N ₂ → O ₂ +N ₂	99
5.4 Résultats	100
5.5 Discussion	105
5.6 Conclusion	113

6	ETUDE DES RÉACTIONS DIRECTE ET INVERSE $H_2O+M = H+OH+M$	117
6.1	Bibliographie sur la réaction de dissociation de l'eau $H_2O+M \rightarrow H+OH+M$	117
6.2	Bibliographie sur la réaction de recombinaison trimoléculaire $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	119
6.3	Principe de détermination de la constante de vitesse directe	128
6.4	Difficultés techniques de mise en œuvre	133
6.5	Résultats de l'étude des réactions $H_2O+M = H+OH+M$	141
6.6	Discussion.....	151
6.7	Conclusion	157
	CONCLUSION.....	161
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169
	ANNEXES.....	185

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les enjeux de la combustion sont nombreux et il en sera certainement ainsi tant qu'elle sera le principal moyen de libérer l'énergie dont nous avons besoin. La connaissance fondamentale de la combustion est par conséquent une condition indispensable à toute optimisation des techniques auxquelles elle est associée, que cela soit pour des raisons économiques et aujourd'hui plus encore pour des raisons écologiques et de sécurité. Avec l'avènement de moyens numériques toujours plus performants, la modélisation apparaît comme un outil indispensable pour comprendre et prévoir les phénomènes de la combustion.

Dans le domaine des transports aéronautiques et spatiaux, pour répondre à la question fondamentale : « comment propulser un engin plus loin, plus vite et plus efficacement ? », de nombreuses études ont été réalisées, depuis déjà plusieurs décennies, afin de développer un moteur aérobie qui utiliserait l'hydrogène moléculaire comme combustible, pour atteindre des vitesses supersoniques voire hypersoniques. Du point de vue de la combustion, le problème majeur posé pour la réalisation de ce type de moteur est celui du rendement énergétique lié à l'efficacité de la combustion. Celle-ci est limitée, en raison des très grandes vitesses d'écoulement dans la chambre de combustion, par la dynamique de mélange des réactifs et par la cinétique réactionnelle.

C'est dans ce contexte (développé dans le premier chapitre de ce manuscrit) que s'inscrivent les études de cinétique élémentaire que nous avons réalisées. En effet, le rendement énergétique de ce type de système de propulsion dépend de l'efficacité de la recombinaison des radicaux et atomes formés dans la chambre de combustion. Aussi, pour aboutir à la modélisation de la combustion de H₂ en régime d'écoulement supersonique, il est nécessaire de compléter nos connaissances sur le mécanisme réactionnel mis en jeu et plus particulièrement de préciser les constantes de vitesse des réactions élémentaires déterminantes pour ce type de combustion. Celles-ci sont d'une part les réactions responsables de la formation d'atomes et de radicaux, dont les teneurs sont d'autant plus élevées que le temps de séjour dans la chambre de combustion est court, et d'autre part les réactions de recombinaison trimoléculaires de la forme $X+Y+M \rightarrow XY+M$ (où X et Y sont des espèces atomiques ou radicalaires et M est un partenaire de collision tel que N₂, O₂, H₂, H₂O ...), dont les constantes de vitesse ne sont connues au mieux qu'à 30 % près.

Bien que différentes approches théoriques (rappelées dans le chapitre 2) permettent d'aboutir à l'évaluation d'une constante de vitesse, les hypothèses avancées et les méthodes de calculs fastidieuses à employer limitent leur utilisation et aboutissent à une estimation plus ou moins précise. Aussi, un grand nombre de constantes de vitesse sont mesurées expérimentalement.

Lors du travail présenté ici, la technique du tube à choc couplée à la Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique (ARAS) a été utilisée pour préciser les constantes de vitesse, à haute température, de réactions élémentaires importantes dans la combustion de l'hydrogène moléculaire en régime d'écoulement supersonique. La technique du tube à choc permet de porter quasi instantanément un mélange gazeux à température et pression élevées, de manière adiabatique et homogène. L'ARAS est une méthode de détection sélective, d'une grande sensibilité et rapide. Contrairement aux autres techniques d'analyse classiques, l'ARAS permet de détecter de très faibles concentrations en atomes, favorisant ainsi les études en milieu très dilué. Ceci permet de limiter l'importance des réactions secondaires et de négliger les variations de température qui pourraient être occasionnées par des réactions endothermiques ou exothermiques. Le principe et les caractéristiques de la technique du tube à choc et de l'ARAS sont exposés plus précisément dans le chapitre 3 de ce mémoire. Les dispositifs expérimentaux utilisés y sont également décrits.

Parmi les réactions élémentaires importantes dans la combustion de H_2 en régime d'écoulement supersonique, nous avons étudié :

- i) la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ (chapitre 4)
- ii) les réactions directe et inverse $O_2+M = 2O+M$, où $M = Ar$ et N_2 (chapitre 5)
- iii) les réactions directe et inverse $H_2O+M = H+OH+M$, où $M = Ar$ et H_2O (chapitre 6).

Pour chaque étude, nous présentons en premier lieu l'état de l'art sur la réaction considérée. Puis la méthode de détermination des constantes de vitesse de ces réactions est exposée. Les expressions obtenues à partir de l'exploitation de nos expériences sont ensuite énoncées et l'influence des paramètres expérimentaux sur la détermination des constantes de vitesse est discutée. Nous comparons enfin nos résultats avec ceux proposés dans la littérature.

Dans la conclusion générale, un bilan de l'ensemble des résultats obtenus lors de ces études de cinétique élémentaire est présenté. Des perspectives à ce travail sont également proposées.

CHAPITRE 1

*Problématique de la combustion
en régime d'écoulement supersonique*

1 Problématique de la combustion en régime d'écoulement supersonique

1.1 Bref historique sur l'avènement des statoréacteurs

La vitesse a toujours été considérée dans les transports comme un facteur primordial. Il a toujours paru logique de concevoir des avions de plus en plus rapides. C'est en 1956 que la réalisation d'avions supersoniques a été pour la première fois envisagée. René Leduc fut le premier au monde à avoir expérimenté un avion à tuyère thermopropulsive, le statoréacteur, très vite baptisé le "Tuyau de poêle volant". L'aboutissement de ses travaux est marqué par l'engin baptisé « Leduc 022 » qui atteignit la vitesse de Mach 1 le 21 décembre 1957. Bien que le Leduc 022 présentait de très nombreuses innovations, des restrictions budgétaires condamnèrent le programme en mars 1958. De nombreux projets, dans un premier temps d'intérêt militaire, suivirent. Le « Griffon II » (Figure 1-1) fut le premier engin issu de la construction aéronautique française équipé d'un turbo-réacteur et d'un statoréacteur. Ce dernier fut allumé au 16^{ème} vol du Griffon, le 26 avril 1957 et l'avion atteignit la vitesse maximale de Mach 2,19 (plus de 2500 km/h) en octobre 1959, battant ainsi le record d'Europe de vitesse. Il vola jusqu'en 1961.



Figure 1-1 : Le griffon II (1957-1961).

Depuis, des ingénieurs n'ont cessé d'imaginer des systèmes de propulsion plus performants que les moteurs d'avion ou les moteurs de fusées conventionnels. Les efforts pour développer des systèmes de propulsion capables d'atteindre des vitesses supersoniques, voire hypersoniques (supérieures à Mach 6) sont aujourd'hui motivés par l'exigence d'engins de plus en plus rapides, mais aussi moins polluants et de coût de fonctionnement réduit. Les moteurs aérobies remplissent de telles conditions. Ils utilisent l'oxygène moléculaire de l'air et le combustible employé est l'hydrogène moléculaire, ce qui allège l'engin et limite les émissions de polluants dans l'atmosphère.

Aujourd'hui, les vols supersoniques ou hypersoniques font toujours partie du domaine expérimental. Après plus de 600 essais au sol, depuis le lancement des recherches en 1996 sur ce type de vol avec un moteur aérobic, la NASA tente, à l'aide du X-43 (ou Hyper-X, Figure 1-2), d'atteindre une vitesse de Mach 7. A long terme, le X-43 pourrait donner naissance à un véhicule de croisière volant à Mach 10, envisagé pour des missions militaires ou spatiales.



Figure 1-2 : L'Hyper-X-43 (2000- ...).

En Europe, après le Programme de Recherche et d'Etude sur la Propulsion Hypersonique Avancée (PREPHA), lancé en 1991, l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA, France) et son homologue allemand le DLR (Deutsche Forschungsanstalt für Luft und Raumfahrt) ont engagé conjointement, en 1997, le projet JAPHAR (Joint Airbreathing Propulsion for Hypersonic Application Research). Cette coopération est destinée à poursuivre les travaux nationaux PREPHA et Sänger, sur la propulsion hypersonique aérobic et plus particulièrement sur le « statomixte » (statoréacteur utilisant successivement la combustion subsonique puis supersonique). L'objectif de ce projet est d'étudier les aspects techniques et scientifiques associés à la conception du statomixte et à l'évaluation de son bilan pulsif sur un véhicule. Des recherches fondamentales sur la combustion sont également menées afin d'améliorer les outils de simulation indispensables à la conception des véhicules aérobics. A terme, le superstatoréacteur est un propulseur destiné à être utilisé dans le domaine militaire (missiles à grande vitesse notamment) et à plus long terme, dans le domaine civil (lanceurs de satellites réutilisables et avions hypersoniques par exemple). D'autres programmes de recherche sont en cours :

- le programme WRR (Wide Range Ramjet) : avec le soutien partiel de la Délégation Générale de l'Armement (DGA), EADS (European Aeronautic Defence and Space Company) et l'Institut d'Aviation de Moscou, développent un prototype de grandes

dimensions d'un statomixte bicom bustible (kérosène puis hydrogène) à géométrie entièrement variable.

- le programme PROMETHEE, lancé en 1999 par la DGA et mené par EADS et l'ONERA a pour objectif de développer un statomixte à géométrie variable et à endocombustible (pour refroidir les parois du moteur).

1.2 Principe et conditions de fonctionnement d'un statoréacteur supersonique

Le schéma du principe de fonctionnement d'un statoréacteur supersonique est présenté sur la Figure 1-3. L'oxygène moléculaire de l'air est admis et comprimé à partir de la vitesse initiale de l'engin, dans un diffuseur. Le carburant (H_2) est injecté dans l'air comprimé au niveau de la chambre de combustion, où a lieu l'oxydation. Enfin les gaz chauds issus de la combustion sont éjectés dans l'atmosphère à travers la tuyère d'échappement. La détente de ces gaz accélère l'engin. Ce système nécessite un moteur auxiliaire (généralement un turboréacteur) afin d'atteindre une vitesse initiale suffisante pour comprimer l'air. L'air introduit acquiert alors une vitesse d'écoulement supersonique.

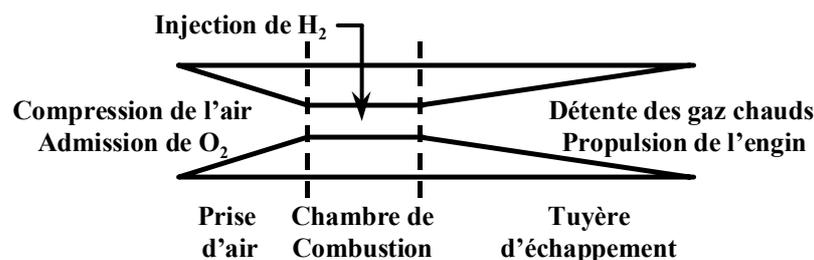


Figure 1-3 : Principe de fonctionnement d'un statoréacteur supersonique.

Le Tableau 1-1 donne une idée des conditions typiques de fonctionnement d'un superstatoréacteur, dans la chambre de combustion et dans la tuyère d'échappement (Jachimowski, 1992). Il est ici important de noter les très courts temps de séjour des gaz dans la chambre de combustion et les températures élevées à l'entrée de la tuyère d'échappement.

	Chambre de combustion	Tuyère d'échappement
Température (K)	600-2800	2800-1000
Pression (atm)	0,5-2	2-0,1
Temps de séjour (μ s)	50-400	500-700

Tableau 1-1 : Conditions typiques de fonctionnement d'un superstatoréacteur.

1.3 La problématique

Comme nous venons de le voir, dans un véhicule propulsé par un superstatoréacteur, l'hydrogène moléculaire est injecté dans un écoulement supersonique d'air comprimé. Le carburant doit alors brûler en un temps très court (moins d'une milliseconde).

L'efficacité de la combustion est donc limitée par la dynamique de mélange des réactifs et par la cinétique réactionnelle. Les conditions dans la chambre de combustion engendrent une production importante de radicaux et d'atomes, en raison de la température élevée des gaz brûlés. Dans la tuyère d'échappement, la chute de température favorise les réactions de recombinaison trimoléculaires très exothermiques (de la forme $X+Y+M \rightarrow XY+M$, où X et Y sont des espèces atomiques ou radicalaires (H, O, OH) et M un partenaire de collision tel que N_2 , O_2 , H_2 , H_2O ...). Finalement, le rendement du système de propulsion (la poussée de l'engin) va dépendre de l'efficacité de la recombinaison des radicaux et atomes.

Pour aboutir à la modélisation de la cinétique d'une combustion, il est nécessaire de connaître le mécanisme réactionnel mis en jeu et les constantes de vitesse des réactions élémentaires le constituant. Dans le cas d'une combustion en régime d'écoulement supersonique, nous pouvons distinguer deux types de réactions déterminantes pour la cinétique du système :

- i) les réactions d'initiation, de propagation et de ramification, responsables de la formation, de la régénération et de la multiplication des radicaux et atomes, dans la chambre de combustion
- ii) les réactions de recombinaison trimoléculaires, prépondérantes au niveau de la tuyère d'échappement.

Si nous voulons simuler correctement les performances des superstatoréacteurs, il est donc nécessaire de connaître précisément les constantes de vitesse de ces réactions à haute température. Paillard et coll. (1990 et 1991) ont souligné notamment la nécessité de bien connaître les données cinétiques pour estimer correctement le rendement de la combustion supersonique et prévoir le dimensionnement des chambres de combustion et des tuyères d'échappement.

1.4 Réactions élémentaires importantes pour la combustion de H_2 en régime d'écoulement supersonique

1.4.1 Dans la chambre de combustion

Pour identifier les réactions élémentaires déterminantes pour la formation des atomes et radicaux dans la chambre de combustion d'un superstatoréacteur, nous avons réalisé plusieurs simulations, à l'aide du code de calcul SENKIN de CHEMKIN (version 1-6 de Lutz et coll., 1990). Le mécanisme réactionnel détaillé utilisé pour ces simulations est présenté dans le Tableau 1-2. Ce mécanisme est représentatif de la combustion de l'hydrogène moléculaire dans l'air. Il est basé principalement sur celui proposé par Sangiovanni et coll. (1993) et complété par ceux de Mitchell et Kee (1982) et Evans et Schexnayder (1979). Les constantes de vitesse sont exprimées sous la forme de la loi d'Arrhénius modifiée : $k_d = AT^n \exp(-E/RT)$, en unités cm, mol et s. Le rapport E/R est exprimé en Kelvins.

Nous présentons dans la Figure 1-5 le profil de la somme des atomes et radicaux (H, O, OH et HO₂) formés dans la chambre de combustion, obtenu en considérant d'une part des conditions initiales proposées par Jachimowski (1992) (Tableau 1-3) et d'autre part des profils de température et de pression déjà utilisés par Harradine et coll. (1990) (Figure 1-4). Pour notre simulation, nous avons considéré la chambre de combustion comme étant un réacteur adiabatique constitué de 10 étages de même volume, où résident des mélanges parfaitement homogènes. Le temps de séjour pour chaque étage est de 13 μs. Nous avons fait l'hypothèse d'un mélange instantané des réactifs. Cette représentation ne reflète pas les conditions réelles d'une combustion en régime d'écoulement supersonique (température et pression imposées, aspects dynamiques négligés). Elle nous permet cependant d'estimer qualitativement le rôle de la cinétique chimique sur ce type de combustion.

	Réaction	A	n	E _a /R	Référence
1	O+H ₂ =OH+H	3,72.10 ⁶	2,17	4080	Natarajan et Roth 1987
2	H+O ₂ =OH+O	1,99.10 ¹⁴	0	8460	Baulch et coll. 1992
3	H ₂ +OH=H ₂ O+H	1,02.10 ⁸	1,6	1660	Baulch et coll. 1994
4	OH+OH=H ₂ O+O	1,50.10 ⁹	1,14	50	Baulch et coll. 1994
5	H ₂ +M=H+H+M	2,20.10 ¹⁴	0	48312	Sangiovanni et coll. 1993
	N ₂ /1,2/H/6/H ₂ /4/H ₂ O/15				
6	H+O+M=OH+M	6,00.10 ¹⁶	-0,6	0	Sangiovanni et coll. 1993
	H ₂ O/5				
7	H+OH+M=H ₂ O+M	2,20.10 ²²	-2	0	Sangiovanni et coll. 1993
	H ₂ O/6,3/H/2				
8	O+O+M=O ₂ +M	1,00.10 ¹⁷	-1	0	Sangiovanni et coll. 1993
	H ₂ /3,67/N ₂ O/4,38				
9	O+O+N ₂ =O ₂ +N ₂	6,17.10 ¹⁵	-0,5	0	Sangiovanni et coll. 1993
10	O+O+O ₂ =O ₂ +O ₂	7,98.10 ¹⁹	-1,5	0	Sangiovanni et coll. 1993
11	H+O ₂ +M=HO ₂ +M	6,42.10 ¹⁸	-1	0	Sangiovanni et coll. 1993
	H ₂ /2,5/H ₂ O/16				
12	OH+OH+M=H ₂ O ₂ +M	1,30.10 ²²	-2	0	Sangiovanni et coll. 1993
	H ₂ O/6/H ₂ O ₂ /6/O ₂ /0,8				
13	H+HO ₂ =OH+OH	1,69.10 ¹⁴	0	440	Baulch et coll. 1994
14	H+HO ₂ =H ₂ +O ₂	6,62.10 ¹³	0	1070	Tsang et Hampson 1986
15	H+HO ₂ =H ₂ O+O	1,18.10 ¹⁴	0	1373	Dagaut et coll. 1991
16	H ₂ +O ₂ =OH+OH	1,70.10 ¹³	0	24046	Miller et Kee 1977
17	HO ₂ +O=O ₂ +OH	1,40.10 ¹³	0	540	Miller et Bowman 1989
18	HO ₂ +OH=H ₂ O+O ₂	2,89.10 ¹³	0	-250	Baulch et coll. 1994
19	HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	2,00.10 ¹²	0	0	Warnatz 1984
20	H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	4,80.10 ¹³	0	4005	Tsang et Hampson 1986
21	H ₂ O ₂ +H=H ₂ O+OH	2,41.10 ¹³	0	2000	Tsang et Hampson 1986
22	H ₂ O ₂ +O=HO ₂ +OH	2,80.10 ¹³	0	3220	Albers et coll. 1971
23	H ₂ O ₂ +OH=HO ₂ +H ₂ O	1,00.10 ¹³	0	905	Miller et Bowman 1989
24	N ₂ +O ₂ =NO+NO	9,10.10 ²⁴	-2,5	64667	Mitchell et Kee 1982
25	O+N ₂ =N+NO	1,82.10 ¹⁴	0	38370	Hanson et Salimian 1984
26	NO+O=N+O ₂	3,80.10 ⁹	1	20834	Sangiovanni et coll. 1993

	Réaction	A	n	E_a/R	Référence
27	$N_2+M=N+N+M$ N/6/H ₂ /2/H ₂ O/1,4	$3,72 \cdot 10^{21}$	-1,6	113231	Sangiovanni et coll. 1993
28	$NO+M=N+O+M$ NO/20/O/20/N/20	$4,00 \cdot 10^{20}$	-1,5	75487	Mitchell et Kee 1982
29	$N_2O+M=N_2+O+M$ N ₂ /1,22/O ₂ /1,22/N ₂ O/5,56	$6,92 \cdot 10^{23}$	-2,5	32711	Sangiovanni et coll. 1993
30	$NO_2+M=NO+O+M$ H ₂ O/6,1/NO/2,9/N ₂ /1,4/N ₂ O/2,1	$1,10 \cdot 10^{16}$	0	33013	Sangiovanni et coll. 1993
31	$N_2O+O=N_2+O_2$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0	14091	Sangiovanni et coll. 1993
32	$N_2O+O=NO+NO$	$6,92 \cdot 10^{13}$	0	13386	Sangiovanni et coll. 1993
33	$NO_2+O=NO+O_2$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	302	Sangiovanni et coll. 1993
34	$NO_2+N=NO+NO$	$4,00 \cdot 10^{12}$	0	0	Sangiovanni et coll. 1993
35	$NO_2+N=N_2O+O$	$5,00 \cdot 10^{12}$	0	0	Sangiovanni et coll. 1993
36	$N_2O+N=N_2+NO$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	10015	Sangiovanni et coll. 1993
37	$N_2O+NO=N_2+NO_2$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0	25011	Sangiovanni et coll. 1993
38	$NO_2+NO_2=NO+NO+O_2$	$2,00 \cdot 10^{12}$	0	13487	Sangiovanni et coll. 1993
39	$NO+H=N+OH$	$2,63 \cdot 10^{14}$	0	25364	Sangiovanni et coll. 1993
40	$N+HO_2=NO+OH$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	1001	Sangiovanni et coll. 1993
41	$HNO+O=NO+OH$	$5,01 \cdot 10^{11}$	0,5	1001	Sangiovanni et coll. 1993
42	$N_2O+OH=N_2+HO_2$	$6,31 \cdot 10^{11}$	0	4997	Sangiovanni et coll. 1993
43	$OH+HNO=H_2O+NO$	$1,26 \cdot 10^{12}$	0,5	1001	Sangiovanni et coll. 1993
44	$HO_2+NO=HNO+O_2$	$1,99 \cdot 10^{11}$	0	1001	Sangiovanni et coll. 1993
45	$NO+HO_2=NO_2+OH$	$2,09 \cdot 10^{12}$	0	-240	Sangiovanni et coll. 1993
46	$HNO+HO_2=NO+H_2O_2$	$3,16 \cdot 10^{11}$	0,5	1001	Sangiovanni et coll. 1993
47	$NO_2+H=NO+OH$	$3,47 \cdot 10^{14}$	0	740	Sangiovanni et coll. 1993
48	$N_2O+H=N_2+OH$	$7,59 \cdot 10^{13}$	0	7599	Sangiovanni et coll. 1993
49	$HNO+H=H_2+NO$	$1,26 \cdot 10^{13}$	0	1998	Sangiovanni et coll. 1993
50	$NO_2+H_2=H+HNO_2$	$2,40 \cdot 10^{13}$	0	14500	Evans et Schexnayder 1979
51	$H+NO+M=HNO+M$ H ₂ /1,86/N ₂ O/2,21/H ₂ O/6,15	$2,92 \cdot 10^{15}$	0	-300	Sangiovanni et coll. 1993
52	$HNO_2+M=NO+OH+M$	$5,00 \cdot 10^{17}$	-1	25000	Evans et Schexnayder 1979

Tableau 1-2 : Mécanisme réactionnel détaillé représentatif de la combustion de H₂ dans l'air, à haute température.

Nombre de Mach	16
Richesse	1
Température de l'air : 1800 K	⇒ Température du mélange : 1425 K
Température de H ₂ : 325 K	
Pression	0,7 atm
Temps de séjour dans la chambre de combustion	130 μs

Tableau 1-3 : Conditions initiales utilisées pour la simulation d'une combustion de H₂ en régime d'écoulement supersonique.

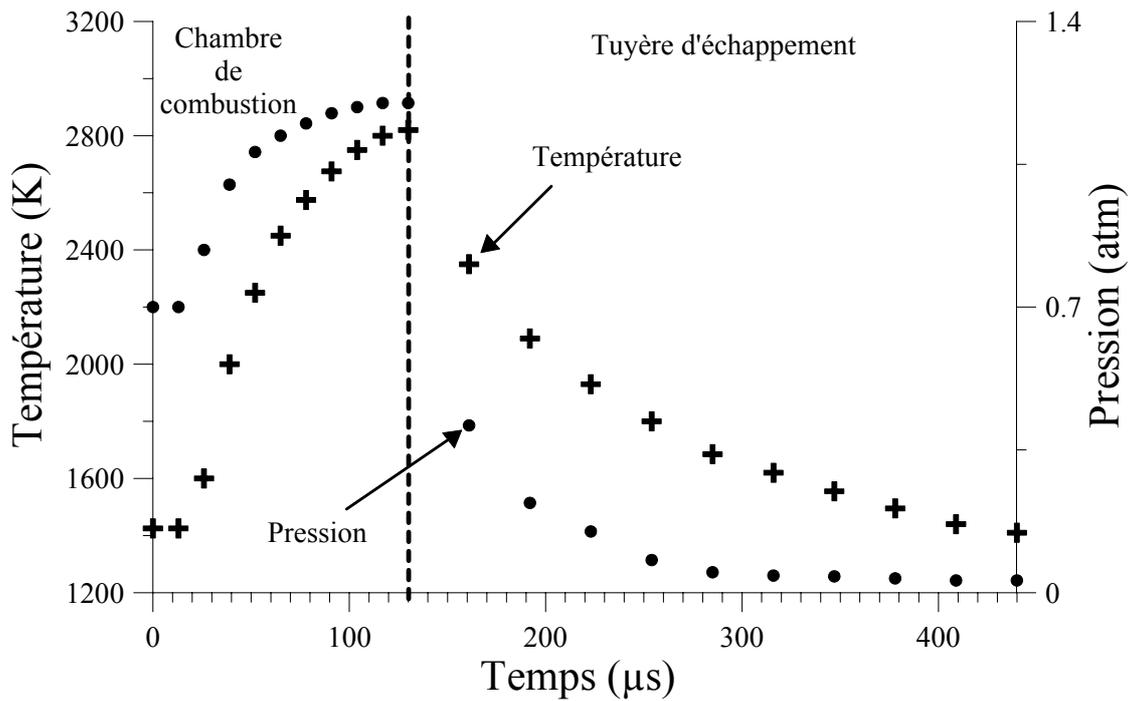


Figure 1-4 : Profils de température et de pression utilisés pour la simulation d'une combustion de H_2 en régime d'écoulement supersonique.

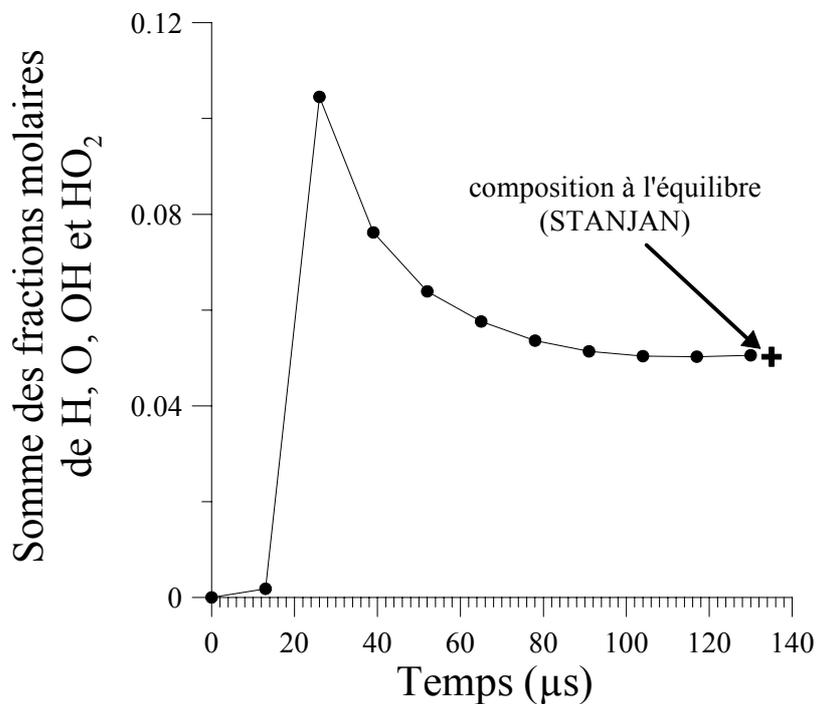


Figure 1-5 : Résultat de la simulation réalisée à l'aide du code de calcul SENKIN de CHEMKIN II. Comparaison avec le résultat du calcul de la composition des gaz à l'équilibre, réalisé à l'aide du code STANJAN.

Nous remarquons la rapide formation en radicaux et atomes au tout début de la combustion. Puis ces radicaux et atomes sont consommés, via les réactions de recombinaison trimoléculaires. Nous comparons sur cette figure la somme des radicaux et atomes formés à la fin de la chambre de combustion avec celle issue du calcul de la composition des gaz à l'équilibre. Nous donnons dans le Tableau 1-4 cette composition, calculée à l'aide du code STANJAN (Reynolds, 1986). Dans l'exemple que nous donnons, l'équilibre thermodynamique est atteint en sortie de chambre de combustion. Cet équilibre est d'autant plus facilement atteint que le nombre de Mach est faible (ou que la chambre de combustion est longue). En revanche pour des nombres de Mach plus élevés ou des chambres de combustion plus petites, les temps de séjour sont plus courts ; l'écoulement rapide des gaz, associé à une cinétique chimique et une dynamique de mélange plus lentes, ne permettent alors pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, il reste une fraction plus importante de radicaux et atomes à l'entrée de la tuyère d'échappement que celle prévue par le calcul de la composition des gaz à l'équilibre.

Espèce	Fraction molaire initiale et température initiale	Fraction molaire à l'équilibre à la température de flamme
H ₂	0,286 ; 325 K	0,0467
O ₂	0,143 ; 1800 K	0,0134
N ₂	0,571 ; 1800 K	0,6310
H	0	0,0174
O	0	0,0062
OH	0	0,0267
NO	0	0,0070
HO ₂	0	0,0020
H ₂ O	0	0,2496
Fraction molaire totale en atomes et radicaux :		5,93 %

Tableau 1-4 : Composition à l'équilibre lors de la combustion d'un mélange stœchiométrique H₂/O₂/N₂, initialement à 325 K pour H₂ et 1800 K pour l'air et 0,7 atm. Température adiabatique de flamme : 2820 K.

Simultanément à cette étude, nous avons déterminé les voies réactionnelles principales pour la formation et la disparition du radical OH et des atomes H et O. Les réactions élémentaires de propagation et de ramification déterminantes ainsi obtenues sont les suivantes :



et dans une moindre mesure :



Lors de la combustion de H_2 en régime d'écoulement supersonique, une partie de l'oxygène moléculaire est rapidement dissociée dans son bain d'air comprimé. Il est important de pouvoir quantifier la production d'oxygène atomique (formé via la réaction élémentaire : $O_2+M \rightarrow O+O+M$), car celle-ci influence le délai d'inflammation du combustible H_2 . L'effet du délai d'inflammation sur la combustion est d'autant plus important que le nombre de Mach est faible (Harradine et coll., 1990). L'oxygène atomique réagit ensuite avec l'hydrogène moléculaire, via la réaction de ramification (1) (Miller et coll., 1996). Les réactions de propagation et de ramification (1), (2), (3), (4) et (13), importantes pour la cinétique de combustion de l'hydrogène moléculaire en régime d'écoulement supersonique sont identiques à celles proposées par Correa et Mani (1989).

Pour des nombres de Mach très élevés où l'équilibre n'est pas atteint, de la quantité d'atomes et de radicaux formés dans la chambre de combustion va dépendre le nombre de recombinaisons dans la tuyère d'échappement. Il est donc important de connaître précisément les constantes de vitesses de ces réactions afin de prévoir par la modélisation la quantité d'atomes et de radicaux formés.

1.4.2 Dans la tuyère d'échappement

Correa et Mani (1989) montrent que les réactions de recombinaison trimoléculaires lentes suivantes régissent la cinétique du système dans la tuyère d'échappement :



Harradine et coll. (1990) ont réalisé plusieurs simulations de combustion de H_2 dans l'air, dans les conditions rencontrées dans les superstatoréacteurs, pour différents profils de tuyères. Une étude de sensibilité par rapport au rendement énergétique de la combustion, leur a permis de mettre en évidence l'importance des réactions de recombinaison trimoléculaires sur la limitation de la cinétique du système réactionnel et donc de son rendement énergétique. Ils remarquent notamment que la réaction de formation de l'eau via la réaction $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ est importante quelle que soit la richesse du mélange initial.

Jachimowski (1992) a également montré l'importance des constantes de vitesse de ces réactions sur le calcul du rendement énergétique. Il note de plus l'influence de la valeur de l'efficacité du partenaire de collision sur la modélisation de la combustion en régime d'écoulement supersonique. Prévoir cette efficacité permettrait d'envisager des additifs qui augmenteraient la quantité de recombinaisons des radicaux et atomes, afin d'accroître le rendement du système de propulsion. Jachimowski (1992) montre ainsi la nécessité de réaliser d'autres études cinétiques des réactions de recombinaison trimoléculaires, dont les constantes de vitesse sont encore données avec une forte incertitude, dans les compilations (Tableau 1-5).

	Réaction	M	Incertitudes	Référence
-5	H+H+M=H ₂ +M	Ar et H ₂ N ₂ H ₂ O	50 % 50 % 100 %	Baulch et coll. 1994 Tsang et Hampson 1986
6	H+O+M=OH+M		100 %	Tsang et Hampson 1986
7	H+OH+M=H ₂ O+M	Ar N ₂ et H ₂ O	30 % 50 %	Baulch et coll. 1994
11	H+O ₂ +M=HO ₂ +M	Ar, H ₂ et N ₂	50 %	Baulch et coll. 1994

Tableau 1-5 : Incertitudes sur les constantes de vitesse de réactions de recombinaison trimoléculaires importantes dans la combustion de l'hydrogène moléculaire en régime d'écoulement supersonique.

1.4.3 Effet des incertitudes sur les constantes de vitesse de réactions élémentaires importantes pour la combustion de H₂ en régime d'écoulement supersonique

De façon analogue au paragraphe 1.4.1, nous avons réalisé plusieurs simulations, à l'aide du code de calcul SENKIN de CHEMKIN II, afin d'évaluer sur le rendement énergétique l'influence des incertitudes sur les constantes de vitesse des réactions présentées dans le Tableau 1-5, ainsi que des réactions :

- O₂+M = 2O+M, réaction importante lors de l'admission de l'air dans la chambre de combustion dont la constante de vitesse est estimée à 50 % près par Warnatz (1984),
- O+H₂ = OH+H, donnée à 25 % près par Natarajan et Roth (1987).

La Figure 1-6 montre l'évolution temporelle du rendement énergétique Q le long du superstatoréacteur, calculé selon :

$$Q = \sum_i \frac{X_i H_i^0}{X_{H_2O} H_{H_2O}^0},$$

où H_i⁰ correspond à l'enthalpie de formation apparente de l'espèce i de fraction molaire X_i présente à l'instant donné et à la température considérée et où X_{H₂O} est la fraction molaire en eau correspondant à une réaction totale entre O₂ et H₂. Nous comparons sur cette figure les rendements énergétiques calculés en considérant le mécanisme réactionnel détaillé présenté précédemment (Tableau 1-2) d'une part et ceux obtenus en tenant compte des incertitudes sur les constantes de vitesse des réactions citées d'autre part. Ces simulations ont été réalisées dans les mêmes conditions initiales, à l'entrée de la chambre de combustion (Tableau 1-3) et pour des profils de température et de pression (Figure 1-4) identiques le long du superstatoréacteur. Nous avons considéré la tuyère d'échappement comme étant un réacteur adiabatique constitué de 62 étages de même volume, caractérisés par un temps de séjour de 5 μs.

A partir de ces simulations, nous estimons à ± 10 % l'incertitude sur la valeur du rendement énergétique en fin de tuyère d'échappement. Pour les conditions que nous avons utilisées, nous remarquons que dès l'initiation de la combustion la valeur des constantes de

vitesse de ces réactions influe sur le rendement énergétique final. Si nous nous plaçons par exemple à un rendement énergétique de 60 %, cette valeur est atteinte au mieux dès les cinquante premières microsecondes (donc dans la chambre de combustion), au pire autour de 150 μs (donc à l'entrée de la tuyère d'échappement). Nous justifions ainsi l'importance de préciser les constantes de vitesse de ces réactions, si nous désirons faire des prédictions sur le dimensionnement optimal de la chambre de combustion et de la tuyère d'échappement. Notons que ces simulations sous-estiment l'écart réel qu'induisent les incertitudes des constantes de vitesse des réactions de recombinaison trimoléculaires. En effet, ces réactions étant très exothermiques, les profils de température ne devraient pas être considérés comme identiques dans les trois simulations.

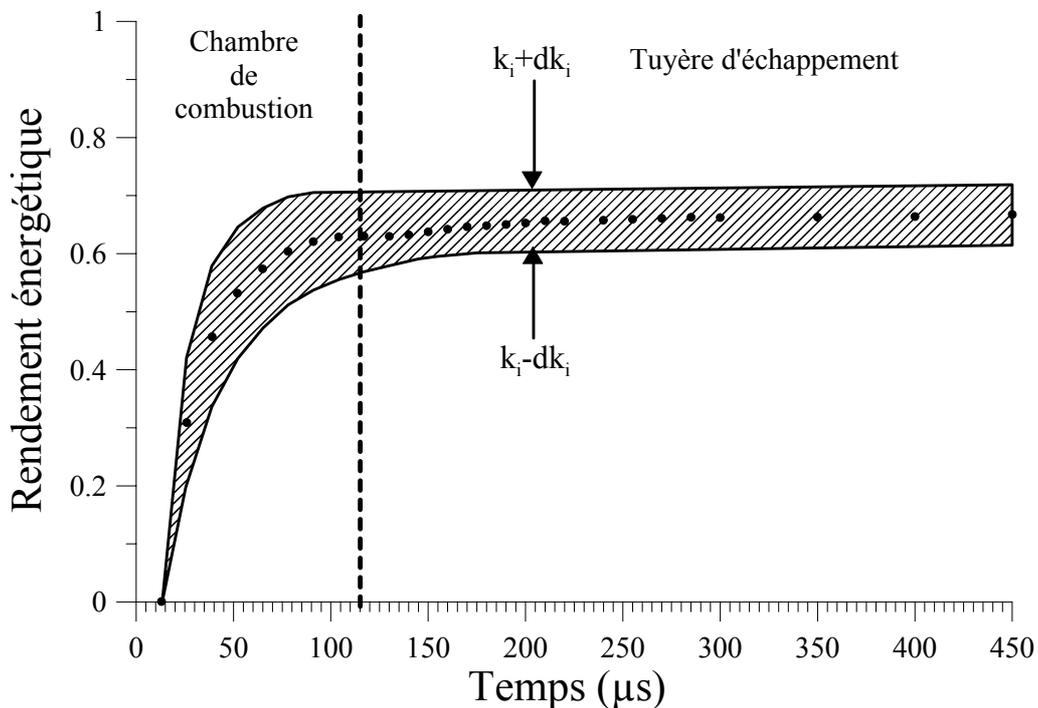


Figure 1-6 : Effet sur le profil du rendement énergétique, des incertitudes dk_i sur les constantes de vitesse k_i de réactions élémentaires importantes pour la combustion de H_2 en régime d'écoulement supersonique.

1.5 Conclusion

Nous avons montré dans quel contexte s'inscrivent les études de cinétique élémentaire que nous réalisons. Les études qui seront développées dans ce rapport répondent toutes au même objectif : préciser la valeur des constantes de vitesse de réactions élémentaires importantes dans la combustion de l'hydrogène moléculaire en régime d'écoulement supersonique. Parmi ces réactions, nous nous intéresserons aux suivantes :

- une réaction de ramification importante pour l'oxydation de l'hydrogène moléculaire dans la chambre de combustion : $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$

- la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$, dont il faut tenir compte pour la formation de l'oxygène atomique dans le bain d'air comprimé et sa réaction inverse $2O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$, qui nous permettront de déterminer l'efficacité de l'azote moléculaire comme partenaire de collision (l'étude de cette réaction ayant déjà été réalisée avec l'argon comme partenaire de collision)
- une réaction de formation de la vapeur d'eau : $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$, qui intervient notablement dans les processus de recombinaison des radicaux et atomes, au niveau de la tuyère d'échappement des statoréacteurs en particulier.

CHAPITRE 2

*Rappels sur les réactions élémentaires
en phase gazeuse*

2 Rappels sur les réactions élémentaires en phase gazeuse

D'un point de vue thermodynamique, la combustion de l'hydrogène moléculaire dans l'air est caractérisée par une chaleur de combustion $\Delta H_{298}^{\circ} = -241,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ et une température adiabatique de flamme de 2400 K (à la stœchiométrie, sous une atmosphère, pour une température initiale de 298 K). Le calcul de la composition des gaz à l'équilibre montre la présence d'eau, mais aussi d'atomes (H, O, N) et de radicaux (OH en particulier). D'un point de vue cinétique, si nous considérons la réaction totale de la combustion de l'hydrogène moléculaire selon : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, le temps de demi réaction à 298 K, estimé sur les bases d'une extrapolation cinétique, serait de l'ordre de 10^{30} ans, ce qui n'est pas significatif. La réaction globale de combustion de l'hydrogène moléculaire : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ne correspond pas à une réaction élémentaire. En fait, le mécanisme cinétique est constitué d'un ensemble d'étapes élémentaires faisant intervenir des molécules, des radicaux et des atomes. Chaque réaction élémentaire est caractérisée par une donnée intrinsèque qui est sa constante de vitesse, dépendante de la température. Elle peut être souvent formulée par l'expression d'Arrhénius : $k = A \exp(-E_a/RT)$, où A et E_a sont respectivement le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation.

2.1 Méthodes de calcul théorique d'une constante de vitesse

Plusieurs théories permettent d'évaluer les constantes de vitesse de réactions élémentaires. Ces différentes théories, exposées dans de nombreux ouvrages (Scacchi et coll., 1996), sont succinctement rappelées ici, en précisant leurs apports et leurs limites.

2.1.1 La théorie des collisions

Cette théorie est la première théorie cinétique (simplifiée), dérivant de la théorie cinétique des gaz, appliquée aux réactions bimoléculaires : $A+B \rightarrow P$. Les hypothèses de cette théorie sont les suivantes :

- les réactifs sont assimilables à des sphères rigides indéformables
- la condition nécessaire (mais pas nécessairement suffisante) pour qu'une réaction ait lieu est que les réactifs entrent en collision.

Par conséquent, la vitesse d'une réaction élémentaire ne peut être plus grande que la vitesse de collisions physiques. D'une façon générale, la constante de vitesse s'exprime alors en fonction de la fréquence de collision Z_{AB} et de la probabilité de réalisation de cette étape. Cette probabilité tient compte du fait que les particules entrant en collision doivent se présenter les unes aux autres de façon préférentielle (introduction d'un facteur stérique P) ; elles doivent également posséder une énergie minimale (de translation), appelée énergie critique E_c , pour que la collision aboutisse effectivement aux produits de cette étape. La constante de vitesse d'une réaction élémentaire bimoléculaire s'écrit, d'après la théorie des

collisions, sous la forme : $k = \frac{Z_{AB}}{[A][B]} P \exp(-E_c/RT)$, comparable à l'expression d'Arrhénius.

La théorie cinétique des gaz, avec le modèle des sphères rigides permet d'explicitier la fréquence de collision (pour deux molécules A et B entrant en collision) en fonction de la section de collision $\sigma_{AB} = \pi d_{AB}^2$ et de la vitesse relative moyenne des molécules A par rapport aux molécules B, $\bar{C}_{AB} = (8RT/\pi\mu)^{1/2}$, selon :

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \bar{C}_{AB} [A][B],$$

où $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ est la masse réduite des masses molaires de A et B et $d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$ est

le diamètre moléculaire moyen des diamètres moléculaires de A et B. En toute rigueur, le diamètre de collision varie en fonction de la vitesse relative des molécules.

Dans la mesure où les règles de sélection entre les réactifs et les produits de réaction sont vérifiées, le facteur stérique P est très proche de 1, lorsque les molécules entrant en collision sont de petites molécules. En revanche, pour de plus grosses molécules, les effets stériques mais aussi l'orientation relative des réactifs et le fait que leur énergie interne n'est pas prise en compte par cette théorie, font que la valeur de P est très difficilement quantifiable et souvent éloignée de 1. Ceci constitue la principale limitation de la théorie des collisions.

2.1.2 La théorie du complexe activé (Eyring, 1935)

Dans cette théorie, l'hypothèse qu'une collision doit avoir lieu pour qu'il y ait réaction reste valable. Cependant, dans n'importe quel type de réaction chimique, le système évolue de l'état initial vers l'état final par changement de configuration des réactifs. Dans les états intermédiaires, le système adopte des configurations qui ressemblent plus ou moins aux configurations initiale et finale en fonction des distances inter atomiques. Il existe une configuration critique pour laquelle les liaisons entre les réactifs et les produits sont faibles et l'énergie potentielle du système est à la fois maximale et minimale. L'état du système correspondant à cet état porte le nom de complexe activé ou état de transition. A chaque configuration du système correspond une énergie potentielle. L'ensemble de ces énergies potentielles possibles conduit à une représentation multidimensionnelle sous la forme d'une surface d'énergie potentielle (Figure 2-1). Le chemin réactionnel parcouru réellement par le système entre l'état initial et l'état final est le chemin d'énergie minimale. Une coupe de la surface de potentiel le long de la coordonnée de réaction qui correspond à ce chemin préférentiel fournit la courbe de variation de l'énergie potentielle du système pendant la réaction (Figure 2-2). Le sommet de cette courbe correspond à l'énergie du complexe activé, notamment à celle que le système doit atteindre pour que la réaction soit possible.

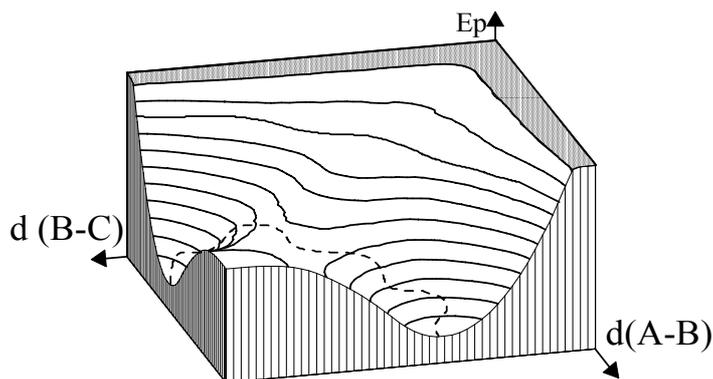


Figure 2-1 : Exemple de représentation tridimensionnelle d'une surface d'énergie potentielle et du chemin réactionnel préférentiel (passage du col), dans le cas d'une réaction de la forme $A+BC \rightarrow AB+C$.

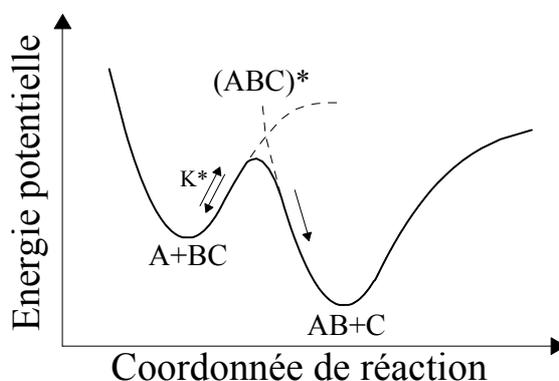


Figure 2-2 : Courbe de variation de l'énergie potentielle le long de la coordonnée de réaction.

La théorie du complexe activé définit finalement le processus réactionnel global comme étant la somme de deux processus :

- i) la formation du complexe activé, si l'énergie des molécules est suffisante : $A+BC \rightleftharpoons (ABC)^{\ddagger}$ (seul un petit nombre de molécules A et BC franchissent le col, ce qui explique l'équilibre caractérisé par la constante K_C^{\ddagger})
- ii) la formation des produits de réaction à partir du complexe activé : $(ABC)^{\ddagger} \rightarrow AB+C$.

Soit la réaction élémentaire : $A+BC \xrightleftharpoons{K_C^{\ddagger}} (ABC)^{\ddagger} \xrightarrow{\nu^{\ddagger}} AB+C$. La vitesse de formation des produits peut être mise sous la forme :

$$\frac{d[AB]}{dt} = \nu^{\ddagger} [(ABC)^{\ddagger}] = \nu^{\ddagger} K^{\ddagger} [A][BC],$$

où $K^{\ddagger} = \frac{K_C^{\ddagger}}{C^0}$ et où ν^{\ddagger} est la fréquence de vibration de la liaison critique impliquée dans la décomposition du complexe activé. La constante de « pseudo équilibre » K^{\ddagger} peut être formulée à partir des fonctions de partition totale Q_i (définies en Annexe 1) de chaque

espèce : $K^\ddagger = \frac{Q_{ABC}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(\frac{-E_{ABC}^\ddagger}{RT}\right)$, où E_{ABC}^\ddagger représente la différence d'énergie entre le complexe activé et les réactifs. Dans l'hypothèse du non couplage des mouvements, la fonction de partition totale d'une espèce est égale au produit des fonctions de partition des énergies de translation, de rotation, de vibration et des niveaux électroniques. Contrairement à la théorie des collisions qui ne prévoit que la contribution de l'énergie de translation, cette théorie tient compte de la conversion des degrés de liberté rotationnelle des réactifs en degrés de liberté vibrationnelle du complexe activé. En admettant que la molécule transitoire est très faiblement liée à la coordonnée de réaction (CR), nous avons $h\nu_{CR} \ll k_B T$ et la constante de vitesse peut alors se mettre sous la forme (Kondrat'ev, 1964) :

$$k \approx \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{ABC}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(\frac{-E_{ABC}^\ddagger}{RT}\right), \text{ où } Q_{ABC}^\ddagger = \left(1 - \exp\left(\frac{-h\nu_{CR}}{k_B T}\right)\right) Q_{ABC}^\ddagger.$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer (séparation possible des mouvements indépendants des noyaux et des électrons), l'énergie potentielle d'un système d'atomes en interactions est égale à l'énergie électronique du système. Etablir les surfaces d'énergie potentielle revient alors à résoudre l'équation de Schrödinger pour chaque configuration électronique. Il est donc très difficile par des méthodes de mécanique quantique ou *ab initio* (Méthode de London, Méthode des variations) de calculer suffisamment précisément les surfaces d'énergie potentielle pour qu'elles soient utilisables en cinétique chimique (Destriau et coll., 1981). Les constantes de vitesse déterminées à partir de ces méthodes sont généralement obtenues au mieux avec un ordre de grandeur. Seules quelques méthodes semi-empiriques sont utilisées pour construire ces surfaces d'énergie potentielle (Méthode London-Eyring-Polanyi, Méthode London-Eyring-Polanyi-Sato, Méthode Bond Energy Bond Order). Le code de calcul GAUSSIAN permet de prévoir les configurations des états intermédiaires entre les réactifs et les produits. L'évaluation des surfaces de potentiel des états de transition permet alors d'utiliser le code de calcul UNIMOL pour prévoir la valeur des constantes de vitesse. L'utilisation de ces deux codes de calcul nécessite cependant beaucoup de prudence quant aux hypothèses à émettre.

2.1.3 Les réactions unimoléculaires : la théorie de Lindemann (1922)

Toutes les théories prévoient que l'acte initial de toute réaction chimique est une collision. Pourtant, expérimentalement, certaines réactions ont été trouvées de molécularité égale à 1. Lindemann (1922) a expliqué cette constatation. Une réaction unimoléculaire serait due à des collisions intermoléculaires inélastiques et non réactives, entre une molécule de réactif et une particule quelconque M. Ces collisions seraient à l'origine d'un transfert d'énergie du partenaire de collision M vers la molécule réactive.

Lindemann proposa finalement le mécanisme suivant :

- i) une étape d'activation collisionnelle (de vitesse k_1), en équilibre avec la désactivation (de vitesse k_{-1}) : $A+M \rightleftharpoons A^*+M$
- ii) une étape réactionnelle (de vitesse k_2) : $A^* \rightarrow \text{Produits}$.

La vitesse de formation des produits est donc telle que : $\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*]$. La variation de la concentration du réactif activé $[A^*]$ est donnée par la relation suivante :

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

Nous pouvons appliquer le principe de l'état quasi-stationnaire à l'espèce activée A^* (les espèces très réactives sont caractérisées par une variation de concentration nulle) :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0$$

La vitesse de formation des produits s'exprime alors selon :

$$(2) \frac{d[P]}{dt} = -\frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1} [M]} [A] = -k_{\text{uni}} [A].$$

Ainsi, à haute pression : $[M] \rightarrow \infty$ donc $k_{-1}[M] \gg k_2$ et finalement la constante de vitesse apparente est : $k_{\text{uni}}^\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$, indépendante de la pression et la réaction est d'ordre 1.

Tandis qu'à basse pression : $[M] \rightarrow 0$ donc $k_{-1}[M] \ll k_2$ et finalement la constante de vitesse apparente est : $k_{\text{uni}}^0 = k_1[M]$, dépendante de la pression et la réaction est d'ordre 2.

Notons que si la réaction a lieu dans un milieu très dilué dans un gaz inerte, la concentration du partenaire de collision M (principalement le gaz inerte) peut être considérée comme constante et la réaction est alors toujours de premier ordre (ou encore appelée « pseudo-premier ordre »). La zone de pressions intermédiaires est appelée zone du fall-off (Figure 2-3). D'après la théorie de Lindemann, la constante de vitesse dans cette zone s'exprime selon la formule suivante : $k_{\text{uni}} = \frac{k^\infty}{1 + (k^\infty/k^0)}$.

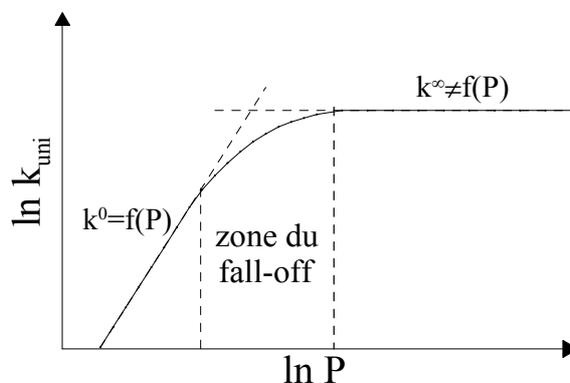


Figure 2-3 : Variation de la constante de vitesse d'une réaction unimoléculaire avec la pression.

D'après la relation (2), nous devrions avoir une relation linéaire entre $1/k_{\text{uni}}$ et $1/[M]$, ce qui n'est jamais rigoureusement vérifié. Ceci montre les limites de la théorie de Lindemann.

2.1.4 Les modèles RRK et RRKM

La théorie RRK, développée par Rice, Ramsperger et Kassel, conserve le mécanisme de base proposé par Lindemann, mais pose comme hypothèse supplémentaire que la vitesse de désactivation du complexe activé dépend de son énergie interne. Elle introduit un facteur de probabilité supplémentaire lié à la nécessité de trouver la configuration énergétique favorable à la réaction (Chamboux et coll., 1985).

La théorie RRKM constitue l'approche la plus réaliste, mais aussi la plus complexe de la décomposition unimoléculaire. Marcus (1958) a repris le modèle RRK et la théorie du complexe activé, en précisant la distribution statistique de l'énergie sur les divers degrés de liberté des molécules. Le mécanisme proposé par le modèle RRKM est alors le suivant (Robinson et Holbrook, 1972) :

- i) par collision, les molécules réactives acquièrent de l'énergie sous forme vibrationnelle et après un certain nombre de collisions (dépendant de la pression et de la température) celles-ci forment un état de transition ayant l'énergie vibrationnelle suffisante pour franchir la barrière de potentiel, mais n'ayant pas la configuration critique requise
- ii) après un certain laps de temps pendant lequel l'énergie vibrationnelle acquise va circuler à travers les différents modes de vibration, cette molécule énergétique se transforme en une molécule activée
- iii) la molécule ainsi activée va ensuite pouvoir former les produits de réaction.

Dans ces conditions, la constante de vitesse s'exprime également à partir des fonctions de partition du complexe activé et des molécules réactives à l'état fondamental.

2.1.5 Le formalisme de Troe

La théorie de Lindemann ne reproduit pas correctement la variation de la constante de vitesse avec la pression, surtout dans la zone du fall-off. En effet, des comparaisons avec des résultats expérimentaux ont montré que la représentation de Lindemann d'une part sous-estime l'étendue du domaine du fall-off et d'autre part surestime la valeur de la constante de vitesse dans cette région (Gardiner et Troe, 1984). Troe, à travers plusieurs analyses théoriques, montre que les courbes de fall-off réelles peuvent être représentées en ajoutant à l'expression de Lindemann un facteur d'élargissement F selon :

$$k_{\text{uni}} = \left(\frac{k^{\infty}}{1 + (k^{\infty}/k^0)} \right) F,$$

$$\text{où } \log F = \log F_{\text{cent}} \left[1 + \left(\frac{\log P_r + c}{n - 0,14(\log P_r + c)} \right)^2 \right]^{-1},$$

avec $P_r = k^0/k^\infty$, $n = 0,75 - 1,27 \log F_{cent}$, $c = -0,4 - 0,67 \log F_{cent}$.

F_{cent} est une fonction de la température, qui permet de corriger la surestimation de la constante de vitesse de Lindemann dans la zone du fall-off :

$$F_{cent} = (1 - a) \exp(-T/b) + a \exp(-T/c) + \exp(-d/T),$$

a, b, c et d étant des paramètres d'approximation.

2.1.6 Les réactions de recombinaison trimoléculaires

La théorie de Lindemann s'applique en premier lieu aux réactions unimoléculaires (ou pseudo unimoléculaire), comme les réactions de décomposition. Le mécanisme de recombinaison de molécules est assimilable à celui des réactions de dissociation dans le sens où il fait intervenir des étapes analogues :

- i) une première phase de collision entre les espèces A et B formant une molécule activée AB^* (de constante de vitesse k_1), en équilibre avec la désactivation (de constante de vitesse k_{-1}) : $A+B \rightleftharpoons AB^*$
- ii) une deuxième phase de collision entre AB^* et une molécule quelconque M qui lui enlève suffisamment d'énergie pour la stabiliser (de constante de vitesse k_2) : $AB^*+M \rightarrow AB+M$.

Identiquement aux réactions de décomposition, les vitesses des réactions de recombinaison dépendent de la pression ; en appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire à l'espèce activée AB^* , la loi de vitesse par rapport au produit de réaction devient :

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} [A][B] = k_{rec} [A][B].$$

Ainsi à haute pression : $[M] \rightarrow \infty$ donc $k_2 [M] \gg k_{-1}$ et finalement la constante de vitesse apparente est indépendante de la pression et la réaction est d'ordre 2 : $k_{rec}^\infty = k_1$. Tandis qu'à basse pression : $[M] \rightarrow 0$ donc $k_2 [M] \ll k_{-1}$ et finalement la constante de vitesse apparente est dépendante de la pression et la réaction est alors d'ordre 3 (d'où la dénomination « réaction de recombinaison trimoléculaire ») : $k_{rec}^0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [M]$. Notons là encore que si la

réaction a lieu dans un milieu très dilué dans un gaz inerte, la concentration du partenaire de collision M (principalement le gaz inerte) peut être considérée comme constante et la réaction est alors toujours d'ordre 2. Finalement dans la zone de pressions intermédiaires, la théorie de

Lindemann nous amène à formuler la constante de vitesse selon : $k_{rec} = \frac{k^\infty}{1 + (k^\infty/k^0)}$.

Remarques :

- Lorsque la température augmente, l'énergie totale moyenne des molécules activées AB^* augmente ; il devient alors plus difficile de les stabiliser par collision avec une autre molécule M. Ainsi les constantes de vitesse des réactions de recombinaison trimoléculaires diminuent avec l'augmentation de la température ; ce sont des réactions exothermiques.

- Plus la réaction de recombinaison trimoléculaire met d'atomes en jeu, plus la molécule activée a des modes de vibration lui permettant de répartir l'énergie qu'elle aura acquise. Finalement, la durée de vie de cette molécule activée $\tau = 1/k_{-1}$ en sera d'autant plus grande et la constante de vitesse k_{rec} également.

2.1.7 Calcul de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison à partir de la constante de vitesse de la réaction de dissociation

Les réactions de dissociation et de recombinaison d'une molécule sont liées entre elles par la même énergie transférée. Soit l'équilibre : $AB+M \rightleftharpoons A+B+M$, la constante d'équilibre adimensionnelle associée, pour des gaz parfaits, est :

- en termes de pressions partielles : $K_p = \frac{P_A P_B}{P_{AB} P^0}$, où P^0 est la pression standard (10^5 Pa)
- en termes de concentrations : $K_c = \frac{[A][B]}{[AB]C^0}$, où $C^0 = \frac{P^0}{RT}$.

A l'équilibre, la vitesse de décomposition est égale à la vitesse de recombinaison, donc $k_{\text{déc}}[AB][M] = k_{\text{rec}}[A][B][M]$. Finalement, pour des conditions strictement identiques, les constantes de vitesse des réactions de décomposition et de recombinaison sont unies par la constante d'équilibre adimensionnelle K_p (ou K_c) selon :

$$\frac{k_{\text{déc}}}{k_{\text{rec}}} = K_c C^0 = K_p \left(\frac{P^0}{RT} \right) = K_{\text{eq}}.$$

Le calcul de la constante d'équilibre dimensionnelle K_{eq} découle de la mécanique statistique quantique, où K_{eq} est exprimée en fonction des fonctions de partition Q_i (définies en Annexe 1) des espèces $i = A, B$ et AB selon : $K_{\text{eq}} = \frac{Q_A Q_B}{Q_{AB}}$. Le calcul des fonctions de partition implique la connaissance des constantes rotationnelles et des fréquences de vibration des réactifs et des produits A, B et AB , déterminées à partir des spectres moléculaires (Gilbert et Smith, 1990).

D'un point de vue de la thermochimie, K_p est reliée aux fonctions thermodynamiques par : $K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT}\right)$. $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont respectivement la variation d'enthalpie libre, la variation d'enthalpie et la variation d'entropie de la réaction de dissociation, où les réactifs et les produits sont pris dans l'état standard, à la température considérée. Leurs valeurs peuvent être calculées à une température donnée à partir des coefficients thermodynamiques a_{ij} des produits et des réactifs (Côme, 1999), selon les équations suivantes (indice p si l'espèce i est un produit et r pour un réactif) :

$$\begin{cases} \Delta_r H^0 = \sum[(n_p H_i^0) - (n_r H_i^0)] \\ \Delta_r S^0 = \sum[(n_p S_i^0) - (n_r S_i^0)] \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \frac{H_i^0}{RT} = a_{i1} + \frac{a_{i2}}{2} T + \frac{a_{i3}}{3} T^2 + \frac{a_{i4}}{4} T^3 + \frac{a_{i5}}{5} T^4 + \frac{a_{i6}}{T} \\ \frac{S_i^0}{R} = a_{i1} \ln T + a_{i2} T + \frac{a_{i3}}{2} T^2 + \frac{a_{i4}}{3} T^3 + \frac{a_{i5}}{4} T^4 + a_{i7} \end{cases}.$$

Les deux dernières équations découlent de l'expression, à pression constante, de la capacité calorifique molaire de l'espèce i en fonction de ses coefficients thermodynamiques :

$$\frac{C_{pi}^{\circ}}{R} = a_{i1} + a_{i2}T + a_{i3}T^2 + a_{i4}T^3 + a_{i5}T^4.$$

Les enthalpies H_i^0 et les entropies S_i^0 de formation apparentes des corps purs d'un grand nombre d'espèces peuvent également être calculées à partir de tables thermochimiques (par exemple les tables de JANAF de Chase et coll., 1985) : $H_{i,T}^{\circ} = f(H_{i,298K}^{\circ})$, mais à des températures précises (généralement tous les 100 K).

2.1.8 L'efficacité du partenaire de collision

Le partenaire de collision M (ou troisième corps) joue le rôle essentiel « d'énergisant », lors d'une réaction de dissociation ou de « désénergisant », lors d'une réaction de recombinaison. Les expériences montrent que, pour beaucoup d'entre elles, la constante de vitesse dépend significativement de la nature et de la concentration de cette espèce inerte. D'un point de vue simple, M peut être aussi bien de nature atomique (par exemple l'argon, l'hélium ...) que moléculaire (N_2 , O_2 , H_2O ...) et toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont des partenaires de collision potentiels. Cependant, tous les atomes et molécules n'ont pas la même efficacité collisionnelle et, pour une même espèce, cette efficacité varie en fonction de la réaction et de la température considérées. L'efficacité d'une collision dépend de la quantité d'énergie transférable par unité de collision, donc :

- de la taille et du nombre d'atomes constituant le partenaire de collision : plus il y aura d'atomes dans la molécule, plus l'énergie transférable sera grande en raison du plus grand nombre de degrés de liberté, liés aux nombres de modes de rotation et de vibration (nous pouvons par exemple expliquer ainsi pourquoi CO_2 est plus efficace que N_2 : Tableau 2-1).
- de la géométrie de ce partenaire de collision : orientation favorable ou non à la collision, ce qui fait intervenir des notions de symétrie, de linéarité/non linéarité et d'attraction/répulsion électronique (par exemple, H_2 , qui est une molécule diatomique homonucléaire, présente une plus grande efficacité que CO , qui est hétéronucléaire Tableau 2-1).
- de l'énergie à transférer, donc de la réaction considérée (en 1988, Jachimowski utilise par exemple un coefficient d'efficacité relative de H_2O par rapport à N_2 de 6 pour la réaction $H+H+M \rightarrow H_2+M$ contre 15 pour la réaction $O+O+M \rightarrow O_2+M$).
- de la température, qui influe sur l'énergie à transférer (Tsang et Hampson (1986) notent par exemple, pour la réaction $OH+OH+M \rightarrow H_2O_2+M$, un coefficient d'efficacité environ 14 fois moins élevé à 2500 K qu'à 300 K, pour N_2 comme partenaire de collision).

Il est donc difficile de prévoir l'efficacité relative d'un partenaire de collision par rapport à un autre, autrement qu'en comparant les constantes de vitesse déterminées expérimentalement.

M	Diamètre de collision de Lennard-Jones	Degrés de liberté (vibrationnels)	Groupe de symétrie (nombre d'opérations de symétrie)	Linéarité Non linéarité	Efficacité relative
He	2,576 Å	3 (0)	-	-	0,35
Ar	3,33 Å	3 (0)	-	-	0,35
O ₂	3,458 Å	6 (1)	D _{∞h} (10)	Linéaire	0,4
N ₂	3,621 Å	6 (1)	D _{∞h} (10)	Linéaire	0,4
CO	3,65 Å	6 (1)	C _{∞v} (3 + ∞σ _v)	Linéaire	0,75
H ₂	2,92 Å	6 (1)	D _{∞h} (10)	Linéaire	1
CO ₂	3,763 Å	9 (4)	D _{∞h} (10)	Linéaire	1,5
H ₂ O	2,605 Å	9 (3)	C _{2v} (4)	Non linéaire	6,5
CH ₄	3,746 Å	15 (9)	T _d (24)	Non linéaire	6,5

Tableau 2-1 : Quelques caractéristiques de différents partenaires de collision M et efficacités relatives correspondantes, proposées par Warnatz (1984).

La mécanique quantique et la mécanique statistique quantique sont deux outils nécessaires en cinétique fondamentale. Les modèles de chimie théorique permettent de déterminer la conformation et l'énergie des espèces réagissantes, ainsi que la nature des complexes activés intervenant dans les réactions. Si les modèles sont relativement simples et les études cinétiques théoriques favorisées par le large développement des méthodes informatiques, la résolution numérique reste encore très ardue. L'établissement des surfaces d'énergie potentielle, la détermination des trajectoires sur ces surfaces et la mise en œuvre des théories demandent des techniques d'analyse numérique sophistiquées et de gros moyens de calcul. Finalement, les études théoriques constituent un complément intéressant aux études expérimentales aboutissant à la détermination de constantes de vitesse ; mais ne peuvent en aucun cas les substituer.

2.2 Méthodes expérimentales de détermination d'une constante de vitesse

Nous pouvons distinguer trois types de techniques expérimentales permettant d'étudier une réaction élémentaire :

- i) les réacteurs statique ou à écoulement
- ii) les flammes de pré-mélange ou de diffusion
- iii) les tubes à choc

pouvant être associées à différentes techniques d'analyse (méthodes spectroscopiques, chromatographie, Spectrométrie de Masse ...). Nous exposons ici brièvement leurs domaines d'applications, leurs avantages et leurs limitations.

2.2.1 Les réacteurs

Cette technique permet de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce pour différents temps de réaction. La méthode utilisée pour préciser une constante de vitesse d'une réaction élémentaire est généralement une méthode directe. Le point fort de ce type de

technique est inhérent aux diverses possibilités de créer et détecter les espèces actives. L'utilisation des réacteurs est cependant limitée à des phénomènes lents donc à de basses températures (typiquement entre 100 et 1000 K). Par exemple, les temps de séjour caractéristiques sont de l'ordre de la dizaine de millisecondes à la seconde pour le réacteur parfaitement agité. Leur utilisation pose en outre des problèmes d'homogénéité en température. Dans le cas du réacteur à écoulement, se pose également le risque de gradients de concentration, si les diffusions axiales et radiales ne sont pas correctement maîtrisées et si le mélange des réactifs à l'entrée du réacteur n'est pas parfait. Cela induit un autre inconvénient majeur qui est la limitation à un domaine de pression restreint. Ceci exclut les études de réactions dont la constante cinétique dépend de la pression (comme les réactions pseudo unimoléculaires). Enfin, pour les deux types de réacteurs, les réactions hétérogènes aux parois peuvent ne pas être négligeables et doivent être examinées lors de l'interprétation des résultats.

2.2.2 Les flammes

Les constantes de vitesse de réactions élémentaires sont parfois ajustées à partir de l'analyse de la structure de flammes (étude de Van der Loos et coll., 1998, par exemple). Les flammes laminaires de pré-mélange sont généralement plus faciles à modéliser que les flammes de diffusion. Cette technique permet d'accéder à des niveaux de températures plus élevés qu'avec un réacteur statique ou à écoulement. De manière générale, la détermination des mécanismes à partir d'une flamme est difficile en raison de l'existence de gradients très importants de température et de concentration. D'autre part, il n'est pas possible d'isoler une réaction chimique particulière, ce qui induit de fortes incertitudes sur la détermination des constantes de vitesse. Enfin, si l'analyse des gaz est réalisée à partir d'un système de prélèvement extérieur, il engendre dans le milieu réactionnel des perturbations dont le rôle est délicat à évaluer.

2.2.3 Le tube à choc

La technique du tube à choc est principalement adaptée pour des études à haute température (typiquement entre 1000 et 10000 K) et sur un large domaine de pressions (pressions inférieures à la pression atmosphérique et jusqu'à 100 fois ou plus la pression atmosphérique). Elle est caractérisée par une compression et un chauffage rapide et homogène du mélange réactif. Les temps de réaction sont très courts (moins d'une milliseconde) et donc idéaux pour l'étude de phénomènes rapides. L'élévation de la température est si rapide que la diffusion des molécules aux parois du tube est quasi inexistante. Les transferts d'énergie aux parois froides sont donc négligeables : le système est parfaitement adiabatique et les réactions hétérogènes négligeables. La méthode utilisée pour préciser la constante de vitesse d'une réaction élémentaire peut être une méthode directe ou indirecte (simulation à partir d'un mécanisme réactionnel plus ou moins complexe par exemple). Cette technique nécessite en

outre des méthodes d'analyse spéciales, compte tenu de la rapidité des phénomènes suivis. Nous verrons par exemple dans le chapitre suivant l'intérêt de l'utilisation de la Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique comme méthode d'analyse.

2.2.4 Principe de détermination de l'expression d'une constante de vitesse

Quelle que soit la méthode d'interprétation (directe ou indirecte), les paramètres A et E_a de la constante de vitesse, exprimée sous la forme de la loi d'Arrhénius, sont déterminés expérimentalement en traçant la variation du logarithme népérien de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température (diagramme d'Arrhénius, Figure 2-4).

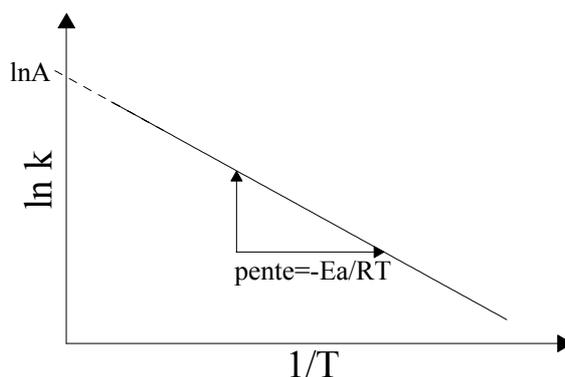


Figure 2-4 : Diagramme d'Arrhénius, conduisant à la détermination de l'expression d'Arrhénius d'une constante de vitesse d'une réaction élémentaire.

2.3 Conclusion

Nous avons rappelé succinctement dans ce chapitre les différentes approches théoriques permettant d'aboutir à l'évaluation d'une constante de vitesse d'une réaction élémentaire, en phase gazeuse. Nous avons en particulier donné les limites de ces théories pour évaluer précisément ces constantes cinétiques. Dans un deuxième temps, nous avons présenté brièvement les différentes techniques expérimentales utilisables pour l'étude de réactions élémentaires. En conclusion de ce chapitre, nous pouvons considérer que la technique du tube à choc est parfaitement adaptée pour l'étude cinétique de réactions élémentaires à haute température, donc celles atteintes lors de la combustion de l'hydrogène moléculaire en régime d'écoulement supersonique.

CHAPITRE 3

*Description des dispositifs
expérimentaux*

3 Description des dispositifs expérimentaux

La technique expérimentale utilisée pour réaliser nos études de cinétique élémentaire est celle du tube à choc couplée à la Spectrophotométrie d’Absorption par Résonance Atomique (en anglais : Atomic Resonance Absorption Spectrophotometry ou ARAS). La technique du tube à choc permet de porter un mélange gazeux à haute température et à haute pression, quasi instantanément, de manière adiabatique et homogène, à l’aide d’une onde de choc. La technique d’analyse par Spectrophotométrie d’Absorption par Résonance Atomique permet de suivre l’évolution temporelle d’une espèce atomique issue des gaz choqués. Dans ce troisième chapitre sont présentés successivement le tube à choc dans sa généralité et plus précisément celui que nous avons utilisé, puis les caractéristiques de l’ARAS et le spectrophotomètre employé. Ensuite, le dispositif de préparation des mélanges est décrit et le mode opératoire pour le traitement des signaux expérimentaux est exposé. Enfin, quelques points sont abordés concernant les limitations de notre dispositif expérimental.

3.1 Le tube à choc

3.1.1 Principe

Le tube à choc est constitué de deux compartiments : l’un (tube moteur) contenant un gaz inerte (généralement l’hélium), appelé gaz piston ou gaz moteur, introduit à haute pression P_4 , l’autre (tube de travail) contenant le mélange gazeux à étudier, introduit à basse pression P_1 . Ces deux parties sont séparées soit par une simple membrane, soit par un double diaphragme constitué de deux membranes. Les températures des deux compartiments (T_4 pour la partie haute pression, T_1 pour la partie basse pression) peuvent être égales ou T_4 peut être plus élevée que T_1 .

La rupture de la membrane ou du double diaphragme provoque la détente brutale du gaz piston qui génère alors une onde de choc incidente plane, dont la vitesse supersonique est constante. Cette onde de choc se propage alors dans la partie basse pression et a pour conséquence une première élévation de température et de pression (T_2 , P_2) des gaz « choqués ». Simultanément, des ondes de détente se propagent, en sens opposé, dans le gaz piston, abaissant sa température (T_3). La surface séparant les gaz frais des gaz choqués est appelée « front de choc incident » ; celle séparant le gaz piston des gaz choqués est appelée « surface de contact ». Progressivement, le front de choc incident se sépare de la surface de contact, de célérité subsonique.

A l’extrémité du tube, l’onde de choc incidente se réfléchit et se propage de nouveau dans les gaz préalablement chauffés et comprimés. Le passage de l’onde de choc réfléchie engendre alors une deuxième élévation de température et de pression (T_5 , P_5). La température et la pression atteintes derrière l’onde de choc réfléchie restent pratiquement constantes, tant que la surface de contact n’a pas rencontré l’onde de choc réfléchie ou les ondes de

détentes. La durée d'observation derrière l'onde de choc réfléchi est ainsi limitée ; elle dépend de la longueur du tube, de la célérité des ondes de choc incidente et réfléchi et des propriétés thermodynamiques des gaz. La Figure 3-1 et la Figure 3-2 illustrent les différents phénomènes décrits précédemment.

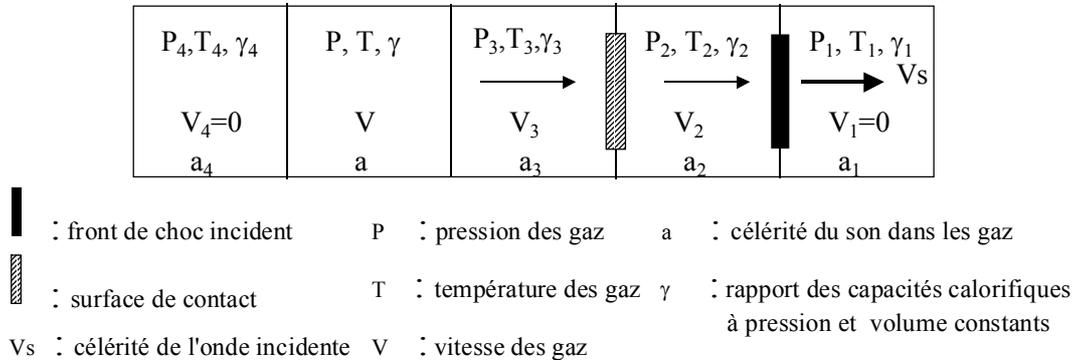
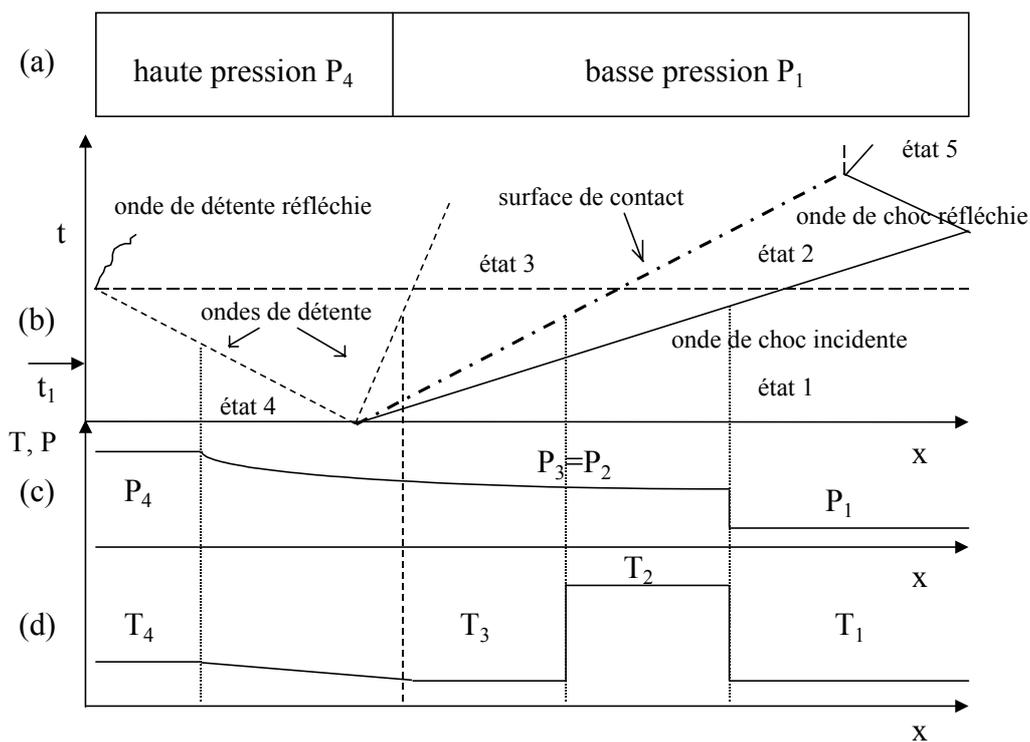


Figure 3-1 : Mouvements des gaz et évolutions de la température et de la pression dans un tube à choc, au passage de l'onde de choc incidente.



- (a) Tube à choc au temps initial
- (b) Diagramme de progression des ondes de choc incidente et réfléchi, de la surface de contact et des ondes de détente, dans le temps, en fonction de la position x
- (c) Profil de pression le long du tube à l'instant t
- (d) Profil de température le long du tube à l'instant t

Figure 3-2 : Schéma de principe du tube à choc.

3.1.2 Calcul des paramètres thermodynamiques

Deux hypothèses sont utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques :

- i) les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits
- ii) les effets de paroi sont négligeables (transfert d'énergie et réactions hétérogènes négligeables)

Dans ces conditions, il est alors possible de combiner les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie, pour établir l'équation de la courbe de Hugoniot, caractéristique d'une onde de choc. A partir de la mesure de la célérité de l'onde de choc incidente V_s , du calcul du coefficient isentropique $\gamma = C_p/C_v$ et connaissant la masse molaire du gaz à étudier μ , le nombre de Mach de l'onde de choc incidente M_1 peut être calculé :

$$M_1 = V_s \sqrt{\frac{\mu}{\gamma R T_1}},$$

où R est la constante des gaz parfaits. Enfin, connaissant également les conditions initiales de température et de pression, sont alors déterminées les températures et les pressions derrière les ondes de choc incidente (P_2, T_2) et réfléchie (P_5, T_5) (Gaydon et Hurle, 1963) :

$$\begin{aligned} \text{derrière l'onde de choc incidente : } & \begin{cases} \frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \\ \frac{T_2}{T_1} = \frac{\left(\gamma M_1^2 - \frac{\gamma - 1}{2}\right) \left(\frac{\gamma - 1}{2} \cdot M_1^2 + 1\right)}{\left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^2 M_1^2} \end{cases} \\ \text{derrière l'onde de choc réfléchie : } & \begin{cases} \frac{P_5}{P_1} = \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right] \left[\frac{(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \right] \\ \frac{T_5}{T_1} = \frac{[2(\gamma - 1)M_1^2 + (3 - \gamma)][(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)]}{(\gamma + 1)^2 M_1^2} \end{cases} \end{aligned}$$

Expérimentalement, il suffit donc de déterminer la vitesse de l'onde de choc incidente V_s pour calculer la température T_5 et la pression P_5 des gaz choqués derrière l'onde de choc réfléchie. Ces relations sont applicables si le coefficient isentropique γ peut être considéré comme indépendant de la température. Ceci est vrai dans le cas d'un mélange très dilué dans un gaz rare. Si ce n'est pas le cas, ces relations ne sont plus valables. Les paramètres thermodynamiques sont alors déterminés à partir de la résolution, par approximations successives, des équations de conservation impliquant la connaissance des propriétés thermodynamiques du mélange gazeux choqué. Dans le cas des études réalisées avec l'ARAS, ces équations sont généralement utilisables (du moins en première approche, si le diluant est l'argon). Par contre elles ne le sont plus du tout si le diluant est l'azote moléculaire.

3.1.3 Description du tube à choc utilisé pour l'étude

Le tube à choc utilisé pour l'étude est cylindrique, en acier inoxydable et constitué de deux parties fermées aux extrémités, séparées par un double diaphragme. L'ensemble du dispositif (tube à choc et système d'analyse) est schématisé sur la Figure 3-3.

3.1.3.1 La partie haute pression

La partie haute pression, ou tube moteur, mesure 0,9 m de long, pour un diamètre intérieur de 128,2 mm et un diamètre extérieur de 141,3 mm. Elle est remplie par de l'hélium (le gaz piston) à la pression P_4 et à la température ambiante (T_4). Un système de pompage, constitué d'une pompe à palette Alcatel 2012A permet d'atteindre un vide primaire, jusqu'à environ 10^{-1} Pa, avant chaque expérience.

3.1.3.2 Le double diaphragme

Le double diaphragme est constitué de deux membranes de polytéraphthalate d'éthylène glycol (appelé terphane). L'épaisseur des membranes peut varier de 18 à 100 μm , selon les domaines de pression et de température à atteindre. Ces membranes sont montées sur un support métallique et l'étanchéité est assurée par des joints toriques en viton. Une brusque dépressurisation de l'espace intermembranaire, réalisée à l'aide d'une réserve de vide, conduit à la rupture brutale et successive des deux membranes, générant ainsi une onde de choc plane supersonique. Les avantages du double diaphragme, par rapport à la simple membrane perforée par un « couteau », sont un meilleur contrôle de la rupture (d'où une meilleure maîtrise des conditions expérimentales auxquelles est soumis le mélange à étudier) et moins de problèmes d'étanchéité liés au système de perforation.

3.1.3.3 La partie basse pression

La partie basse pression, ou tube de travail, mesure 4 m de long, pour un diamètre intérieur de 78 mm et un diamètre extérieur de 88,9 mm. Les parois internes du tube ont été soigneusement polies de façon à limiter l'adsorption de molécules (grain 220). Elle est remplie par le gaz à étudier à la pression P_1 et à la température ambiante ($T_1=T_4$). La pression introduite est mesurée à l'aide d'un manomètre capacitif MKS Baratron 0-1000 torrs ($\pm 0,5\%$). Une pompe à diffusion PAD Alcatel cristal 62, munie d'un piège à azote liquide et pompée par une pompe à palettes Alcatel 2020AC, permet d'atteindre, à l'intérieur du tube de travail, un vide secondaire inférieur à $2 \cdot 10^{-5}$ Pa et une vitesse de fuite inférieure à $1,5 \cdot 10^{-6}$ Pa s^{-1} . Le pompage de cette partie s'effectue pendant environ 24 heures, par l'intermédiaire d'une vanne à vis sans fin, située sur le côté du tube, juste après le double diaphragme. L'extrémité de cette vanne reproduit parfaitement la surface interne du tube, ne perturbant pas ainsi le passage de l'onde de choc. Le contrôle de la pression est assuré par un ensemble de deux sondes (une Pirani pour le vide primaire et une Penning pour le vide secondaire) et d'un contrôleur Alcatel micro-Pascal. Un ruban chauffant réglé à 80°C

enroulé tout autour du tube et un balayage à l'argon sec du tube de travail, permettent de faciliter le dégazage des parois du tube après chaque expérience et ainsi d'améliorer le pompage.

A l'extrémité du tube, sont situés quatre capteurs de pression piézo-électriques Chimie Métal A25 L 05 B. De surface sensible très réduite (0,8 mm de diamètre), ils sont équidistants de 150 mm et affleurent la paroi interne du tube. Ils permettent de détecter le passage des ondes de choc incidente et réfléchi, sans les perturber. Egalement situées à l'extrémité du tube (10 mm du fond), se trouvent deux fenêtres planes, diamétralement opposées, de 10 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. Elles sont en fluorure de magnésium (MgF_2), qui possède de bonnes propriétés de transmission entre 112 et 200 nm de longueur d'onde, contrairement au fluorure de calcium, et une faible solubilité dans l'eau, contrairement au fluorure de lithium (Samson, 1967 ; Just, 1981).

3.2 La Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique

La Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique est une technique de détection des espèces atomiques très sensible et idéale pour des études de cinétique élémentaire. Elle permet de détecter de très faibles concentrations en atomes (hydrogène, oxygène, azote ...) derrière une onde de choc. Elle favorise donc les études en milieu dilué, permettant ainsi de limiter l'importance des réactions secondaires et de négliger les variations de température (variations qui pourraient être occasionnées par des réactions endothermiques ou exothermiques).

3.2.1 Définitions et propriétés

L'absorption d'une radiation électromagnétique est liée au changement d'énergie d'une particule chargée électriquement. Pour les régions de courte longueur d'onde (ultraviolet) il s'agit de changement d'énergie électronique des atomes. Le domaine de l'ultraviolet lointain est une région d'activité chimique intense, surtout pour les espèces ayant un électron seul (radicaux et atomes). L'absorption par résonance atomique est liée au fait que l'atome absorbe et émet à la même longueur d'onde. Le nombre de raies de résonance dépend du nombre de niveaux d'énergie pouvant être atteints à partir de l'état fondamental de l'atome, par l'absorption d'un quantum d'énergie. Enfin la sensibilité de ces raies de résonance dépend de la probabilité de cette raie et de la force de l'oscillateur f (f correspondant au nombre d'électrons par atomes pouvant transiter entre deux niveaux électroniques). Les avantages de la spectrophotométrie d'absorption par rapport à l'émission résultent dans sa sensibilité, sa sélectivité et sa non susceptibilité aux interférences.

A. Beer (1825-1863) a mis en évidence le fait que l'intensité transmise I_t après passage d'une lumière (initialement d'intensité I_0) à travers un milieu absorbant dépend de la concentration en espèces absorbantes : c'est alors qu'a été formulée la loi de Beer-Lambert reliant linéairement la densité optique $D = \log(I_0/I_t)$, à la concentration C en espèces

absorbantes : $D = \varepsilon_{\lambda} \ell C$, où ℓ est l'épaisseur de l'échantillon contenant les espèces absorbantes et où ε_{λ} est le coefficient d'absorption molaire dépendant de la longueur d'onde et de l'espèce absorbante. Il convient ici de définir également l'absorption A :

$$A = \frac{I_0 - I_t}{I_0}.$$

La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique est longtemps restée ignorée des chimistes ; mais a été très utilisée au départ par les astronomes qui s'en servaient pour en déduire la composition de divers atmosphères stellaires. C'est le physicien australien A. Walsh, en 1955, qui a démontré le potentiel de la spectroscopie d'absorption pour les atomes, comme outil d'analyse des éléments. C.Th.J. Alkemade et J.M.W. Milatz contribuèrent dans un même temps à la mise au point du premier spectrophotomètre d'absorption atomique.

3.2.2 Caractéristiques générales sur l'utilisation de l'ARAS en cinétique chimique

Cette technique a été développée pour l'étude cinétique de la dissociation de molécules diatomiques par Myerson et Watt, qui sont les pionniers avec deux études publiées respectivement en 1968 et 1969, sur la dissociation de H_2 et celle de O_2 . Puis les perspectives ont été de généraliser son utilisation pour des études de réactions plus complexes, mettant notamment en jeu des hydrocarbures. C'est le cas par exemple de l'étude publiée par Frank et Just en 1980, sur la décomposition de l'acétylène et du diacétylène. Aujourd'hui, l'ARAS est utilisée également pour des études de composés un peu plus « exotiques », comme l'étude sur la décomposition du tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ publiée par Catoire et coll. en 1997^b ou encore l'étude sur l'oxydation des fullerènes C_{60} de Sommer et Roth (1997).

Le principe de la Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique, couplée à la technique du tube à choc, consiste à relier une quantité de lumière absorbée à une concentration en atomes produits derrière une onde de choc. Ce principe repose sur le coefficient d'absorption élevé des atomes, pour des longueurs d'onde appartenant à leurs spectres d'émission respectifs. Ainsi, de très faibles quantités de réactifs (1 à 10000 ppmv) suffisent à produire des atomes en assez grande quantité (10^{11} à 10^{14} atomes cm^{-3}) pour être détectés. Une lampe de résonance permet de détecter les atomes dans leurs états fondamentaux : des atomes excités sont créés au sein d'un plasma ; en se désexcitant vers l'état fondamental, des photons sont émis à la longueur d'onde correspondante à cette transition. L'intensité d'émission atomique dépend du coefficient d'Einstein entre l'état excité et l'état fondamental (ou probabilité d'émission spontanée) et de la concentration en atomes dans l'état excité. L'absorption par les atomes générés derrière l'onde de choc réfléchi est mesurée après sélection de la raie de résonance de l'atome considéré. L'intensité transmise dépend de l'intensité incidente, de la population en atomes à l'état fondamental, de l'épaisseur optique de l'échantillon absorbant (diamètre intérieur du tube à choc) et du coefficient d'absorption de l'atome considéré. Une des principales difficultés de l'ARAS est de créer une

raie de résonance suffisamment intense et pure du point de vue spectral. Dans le tube à choc, une condition indispensable est de pouvoir travailler dans un domaine de pression résiduelle très bas (vide secondaire inférieur à $5 \cdot 10^{-4}$ Pa et vitesse de fuite inférieure à $1,5 \cdot 10^{-6}$ Pa s⁻¹), afin que les impuretés (particules qui peuvent libérer des espèces atomiques, sous l'effet du passage des ondes de choc incidente et réfléchies) ne viennent augmenter le signal d'absorption. Enfin, il faut s'assurer qu'aucune autre espèce que celle suivie n'absorbe à la même longueur d'onde. Généralement, le coefficient d'absorption des molécules est négligeable par rapport à celui des atomes, ce qui permet de négliger leur apport.

Un Spectrophotomètre d'Absorption par Résonance Atomique est composé : d'une source générant la raie de résonance, d'un trajet optique passant à travers le tube à choc, d'un monochromateur sélectionnant la longueur d'onde de la raie de résonance et d'un photomultiplicateur transformant et amplifiant le signal d'absorption. L'utilisation d'un système de pompage secondaire sur un tube à choc très étanche et à surface interne très propre est nécessaire pour limiter la présence d'impuretés. La technique ARAS nécessite en outre l'établissement de courbes d'étalonnage, afin de pouvoir relier l'absorption enregistrée à la concentration en atomes correspondante.

3.2.3 Le spectrophotomètre utilisé pour l'étude

Le Spectrophotomètre d'Absorption par Résonance Atomique utilisé pour nos études permet de suivre soit l'hydrogène atomique, soit l'oxygène atomique, dans l'ultraviolet lointain. Il a été mis au point et validé avec l'étude de la constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'oxygène moléculaire, avec l'argon comme partenaire de collision, par Naudet (1998). Il est constitué d'une lampe à décharge servant de source, d'un monochromateur à réseau holographique torique et d'un photomultiplicateur spécialement conçu pour des études dans l'ultraviolet lointain. Pour les études présentées ici, nous nous sommes servis uniquement de l'ARAS de l'oxygène atomique ; aussi le cas de l'hydrogène atomique ne sera pas développé.

3.2.3.1 La source

Une technique permettant de produire de nombreuses raies atomiques intenses (H, O, N, S, C, Kr ...) est l'excitation micro-onde d'un flux de mélanges de divers gaz, dilués avec un gaz inerte. Les lampes à écoulement utilisées pour l'ARAS sont des lampes à décharges sans électrode, plus intenses et très monochromatiques. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium, car il n'interfère pas avec les raies de résonance des atomes ; le matériau des fenêtres situées sur le trajet optique doit avoir de bonnes propriétés de transmission (qualité et durée de vie), comme MgF₂. Les caractéristiques du plasma neutre généré par la lampe à décharge dépendent de la pression d'écoulement (qui doit être ajustée pour donner une réponse optimale) et de la puissance micro-onde utilisée.

Pour nos études, l'émission de la raie pour l'atome d'oxygène (à 130,6 nm) est créée par une lampe à décharge micro-onde sans électrode, composée :

- d'un tube en quartz de 13 mm de diamètre intérieur, refroidi par une circulation d'eau, dans lequel s'écoule un mélange 1 % O₂/He (mélange à exciter, de haute pureté), sous une pression de 0,4 kPa
- d'un générateur haute tension SAIREM 300 W, fonctionnant à la fréquence de 2450±25 MHz et réglé à 70 W, permettant de créer le plasma, à la suite d'une étincelle électrique
- d'une cavité SAIREM, où se crée le plasma.

Le flux gazeux dans le tube en quartz, préalablement vidé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire PTM 5150 iso eau Alcatel, est assuré par une pompe primaire à un étage, Alcatel 1005A. La lecture de la pression se fait avec un manomètre capacitif Edwards de gamme 0-100 torrs.

Les différents paramètres de la lampe à décharge (composition du mélange excité, pression dans le tube en quartz et puissance du générateur haute tension) ont été réglés par Naudet (1998), afin d'obtenir un rapport Signal/Bruit optimal.

3.2.3.2 *Le monochromateur*

Le système dispersif est un monochromateur Jobin-Yvon LHT30, à réseau holographique torique. Ce type de réseau permet d'avoir un profil de raie très symétrique et une grande luminosité de l'instrument. Ce réseau, possédant 275 traits par millimètre, offre un domaine spectral variant de 50 à 300 nm. La bande passante est adaptée à l'aide de deux fentes fixes interchangeable (entrée et sortie), de largeur de fente de 0,5 et 2 mm, de résolutions théoriques respectives de 1 et 4 nm. Enfin, l'enceinte à vide en acier inoxydable fonctionne sous vide secondaire, obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire Alcatel Iso eau 5150, pompée par une pompe à palette Alcatel 2004.

3.2.3.3 *Le photomultiplicateur*

Le photomultiplicateur est un Hamamatsu R972, aveugle dans le domaine du visible et spécialement conçu pour les études dans l'ultraviolet lointain (115-200 nm). Le signal d'absorption atomique est amplifié par l'intermédiaire d'une haute tension Hamamatsu C3350, dont la tension maximale utilisée est de 2000 V. La photocathode est en iodure de césium, le gain est de 10⁵ et la fenêtre également en fluorure de magnésium. La résistance de charge, qui permet de convertir le signal d'intensité en tension, est fixée à 47 kΩ ; elle a été réglée de manière à parvenir à un signal suffisant, tout en permettant d'obtenir un temps de montée suffisamment court. Le signal d'absorption et les signaux des capteurs de pression sont recueillis sur des oscilloscopes Philips PM3335 60 MHz 20 MS/s et PM3384 100 MHz 200 MS/s.

L'ensemble du dispositif expérimental est schématisé sur la Figure 3-3 (voir également les photographies dans l'Annexe 2).

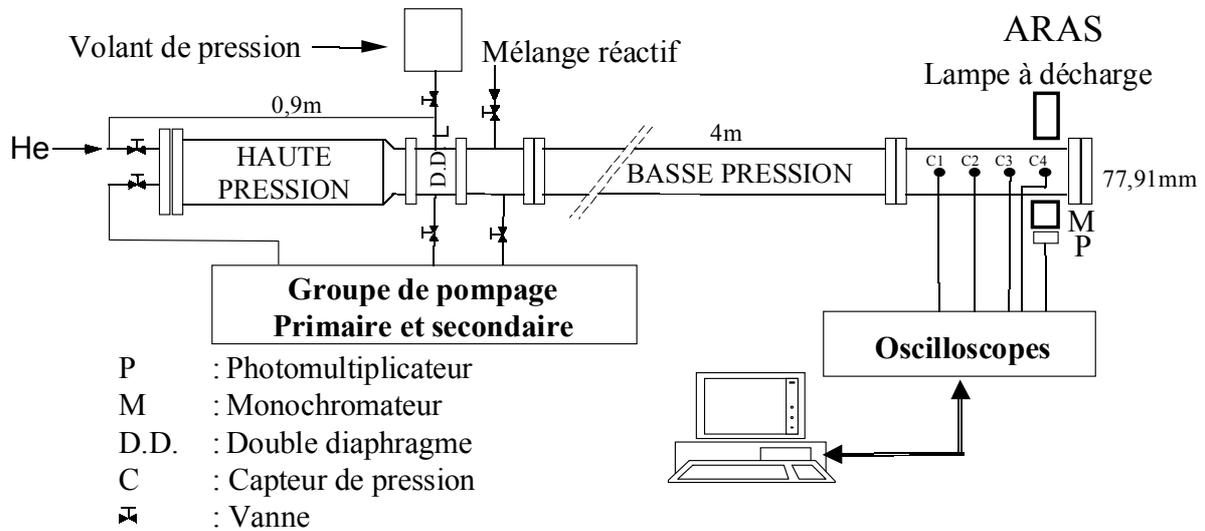


Figure 3-3 : Schéma du dispositif expérimental : tube à choc couplé à l'ARAS.

3.2.3.4 L'étalonnage

Dans le cas de l'ARAS, il n'existe pas de relation simple entre l'absorption A et la concentration en atomes présents derrière l'onde de choc réfléchie. En effet, compte tenu de l'influence des conditions de fonctionnement de la lampe et donc du montage spectroscopique, la forme spectrale de la raie émise ne peut être connue précisément. Une courbe d'étalonnage permet de s'affranchir de cette inconnue. Etablir cette courbe revient à déterminer un coefficient d'absorption atomique molaire moyen ε , pour l'espèce atomique considérée et d'en déduire la loi de Beer-Lambert correspondante, aboutissant à la relation :

$$A = 1 - \exp(-\sigma \ell C)$$

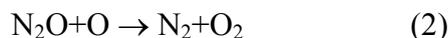
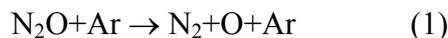
où $\sigma(\text{cm}^2 \text{atome}^{-1}) = 2,3\varepsilon$ est la section d'extinction, ℓ (cm) le trajet optique (qui correspond au diamètre interne du tube à choc) et $C(\text{atomes cm}^{-3})$ la concentration en atomes derrière l'onde de choc réfléchie. En réalité, la loi généralement utilisée dans la littérature, est une loi de Beer-Lambert modifiée, aboutissant à la relation suivante :

$$A = 1 - \exp(-\sigma \ell C^n)$$

où n est généralement compris entre 0,6 et 1. Cette puissance permet de tenir compte des courbures observées à basse et haute concentrations en atomes présents derrière l'onde de choc réfléchie et ainsi d'élargir le domaine de concentration utilisable.

Le principe général pour établir une courbe d'étalonnage est de générer une concentration connue en atomes, derrière une onde de choc, à partir de la décomposition thermique de molécules et de la relier à l'absorption enregistrée correspondante. Dans le cas

des atomes d'oxygène, la molécule utilisée est le protoxyde d'azote. Sa décomposition thermique peut se réduire à trois réactions élémentaires pouvant devenir compétitives :



En milieu très dilué par un gaz rare, correspondant à nos conditions expérimentales, les réactions (2) et (3) sont négligeables et la réaction (1) est totale et se produit en un temps très court (N_2O se décompose totalement dès 2200 K). De plus, les réactions secondaires faisant intervenir l'oxygène et l'azote atomiques sont d'importance négligeable car lentes. Ainsi, pendant la durée d'observation, la fraction molaire en oxygène atomique produit est égale à la fraction molaire du protoxyde d'azote présent initialement dans le mélange $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ (Just, 1981).

3.3 Le dispositif de préparation des mélanges

Le dispositif de préparation des mélanges a été pensé de manière à optimiser la précision sur la composition des mélanges, afin de limiter l'introduction d'impuretés qui pourraient être source d'erreurs dans nos mélanges très dilués. Il n'est pas connecté au tube à choc.

La Figure 3-4 schématise le dispositif de préparation des mélanges. Il est constitué de deux ballons de dix litres et d'un bulleur en série, reliés à un système de pompage et aux bouteilles de gaz, par des canalisations en pyrex. L'étanchéité entre les différents éléments est assurée par des joints toriques en viton et les robinets sont en acier inoxydable. Une pompe turbomoléculaire Alcatel Iso eau 5150 pour le vide secondaire et une pompe à palette Alcatel 2005 pour le vide primaire, permettent d'obtenir un vide résiduel inférieur à $2 \cdot 10^{-5}$ Pa et une vitesse de fuite inférieure à $1,5 \cdot 10^{-6}$ Pa s⁻¹ (au dessus de la pompe turbomoléculaire et après environ 12 heures de pompage). Les pressions des gaz introduits dans les canalisations et dans les ballons sont mesurées à l'aide de deux manomètres capacitifs : un manomètre 0-10 torrs ($\pm 0,15$ %) pour les faibles pressions et un manomètre 0-1000 torrs ($\pm 0,5$ %) pour les pressions plus élevées.

Les gaz qui sont utilisés pour la préparation des mélanges doivent être d'une grande pureté (encore une fois pour limiter l'introduction d'impuretés). Ainsi pour nos mélanges, l'argon, l'azote et l'hydrogène moléculaires sont purs à plus de 99,9999 %, l'oxygène moléculaire à 99,995 % et le protoxyde d'azote à 99,998 % ; ils sont fournis par Air Liquide. L'eau liquide, utilisée généralement pour de la chromatographie liquide, est fournie par Sigma-Aldrich ; elle est pure à plus de 99,9997 %. Afin de lui faire subir un dégazage, après contamination à l'air, un « bulleur » est utilisé : un barbotage à l'argon (le gaz diluant), sous pompage (à l'aide d'une trompe à eau) est réalisé durant 30 minutes, puis le bulleur est mis sous pompage secondaire durant une quinzaine de minutes pour évacuer le résiduel d'argon. Un robinet permettant d'isoler les ballons et le bulleur du reste de l'appareillage évite

l'adsorption de la vapeur d'eau sur les parties métalliques du système de pompage. La condensation de la vapeur d'eau, sur les canalisations en verre pyrex, a été vérifiée ; elle est négligeable. Nous avons réalisé des analyses par Spectrométrie de Masse, afin de vérifier la composition de nos mélanges contenant de la vapeur d'eau et de déterminer une adsorption éventuelle de celle-ci aux parois du tube à choc. Les résultats de ces analyses sont développés dans le chapitre 6, sur l'étude de la réaction de dissociation et de recombinaison de l'eau. Les voies d'arrivée des gaz en polyamide sont pompées jusqu'aux détendeurs des bouteilles et une surpression (pression supérieure à la pression atmosphérique, environ 200 kPa) est établie pour limiter l'introduction d'impuretés.

Les mélanges se font à température ambiante, après avoir instauré un vide secondaire dans les ballons et les canalisations. La préparation des mélanges se fait par la méthode des pressions partielles (de l'espèce gazeuse en plus faible concentration jusqu'au diluant). Des dilutions successives sont réalisées pour les mélanges à très faibles teneurs en réactifs, après homogénéisation du mélange plus concentré.

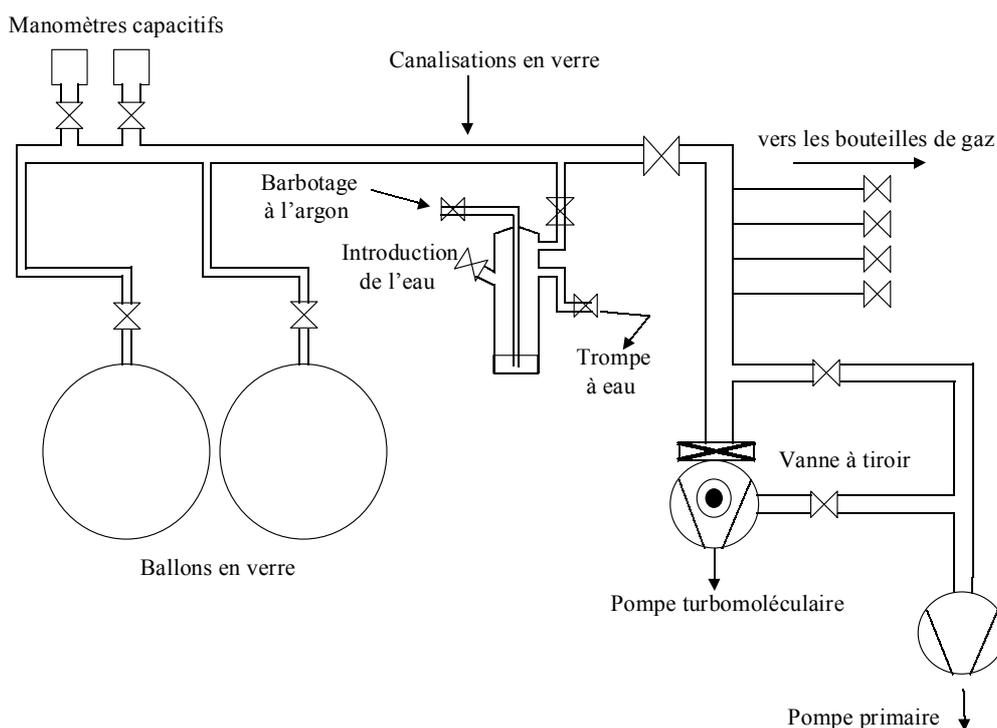


Figure 3-4 : Schéma du dispositif de préparation des mélanges.

3.4 Traitement des signaux expérimentaux

Une expérience se déroule en 5 actes :

- i) initiation de la raie de résonance pour l'ARAS
- ii) remplissage de la partie basse pression du tube à choc (P_1)
- iii) remplissage de la zone intermembranaire du tube à choc, ainsi que de la partie haute pression jusqu'à $P_4/2$, puis jusqu'à P_4 pour le tube moteur
- iv) commande de l'éclatement du double diaphragme, par abaissement brutal de la pression, entre les deux membranes, par détente dans le volant de pression
- v) traitement des signaux.

Les signaux enregistrés nous permettent de déterminer la célérité de l'onde de choc incidente et le profil d'absorption des atomes d'oxygène produits derrière l'onde de choc réfléchie. Après avoir établi la courbe d'étalonnage sur une série d'expériences avec des mélanges N_2O/Ar , il est possible de déduire le profil de concentration en oxygène atomique issu d'un enregistrement d'absorption.

3.4.1 Mesure de la célérité de l'onde de choc incidente

La célérité de l'onde de choc incidente est déterminée à partir des signaux délivrés par les capteurs de pression piézo-électriques. Le passage de l'onde de choc incidente se caractérise par une première montée rapide en pression. A partir des enregistrements, il est possible de déterminer le temps mis par l'onde de choc incidente, pour parcourir la distance séparant deux capteurs consécutifs et donc d'en déduire la vitesse de l'onde de choc incidente. La Figure 3-5 donne un exemple d'enregistrement des signaux des capteurs de pression C_i .

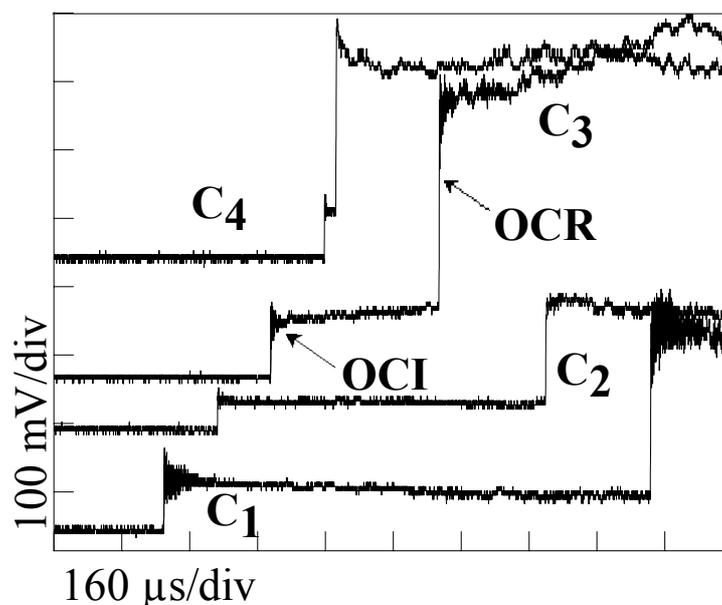


Figure 3-5 : Exemple d'enregistrement des signaux de pression. OCI = Onde de choc incidente, OCR = Onde de choc réfléchie.

Le calcul des paramètres thermodynamiques peut alors être effectué. Pour nos conditions expérimentales, compte tenu de la sensibilité de nos enregistrements et de notre système d'exploitation, la température T_5 et la pression P_5 sont calculées respectivement à 0,9 et 2 % près et la durée d'observation varie expérimentalement de 300 à 800 μs .

3.4.2 Etablissement des profils d'absorption

Les profils d'absorption sont déterminés à partir du signal délivré par le photomultiplicateur, les intensités lumineuses initiale I_0 et transmise I_t étant proportionnelles (à une constante près) au signal de tension délivré par le photomultiplicateur. Comme nous l'avons vu précédemment, l'absorption s'exprime selon : $A = \frac{I_0 - I_t}{I_0}$. Expérimentalement,

I_0 est déterminée à partir de l'amplitude entre la tension correspondant au 100 % de transmission V_{100} (lampe allumée et pas de molécule absorbante) et celle correspondant au 0 % de transmission V_0 (lampe éteinte) et I_t est déterminée à partir de l'amplitude entre la tension délivrée par le photomultiplicateur V à un instant t et V_0 . Nous obtenons alors :

$$A = \frac{V_{100} - V}{V_{100} - V_0}$$

La Figure 3-6 et la Figure 3-7 présentent un exemple d'enregistrement brut des signaux et le profil d'absorption correspondant. Cet enregistrement correspond à une expérience utilisée pour établir la courbe d'étalonnage de l'ARAS de l'oxygène. Elle a été réalisée à $T_5 = 3266 \text{ K}$ et $P_5 = 263 \text{ kPa}$, avec un mélange contenant 11,2 ppmv de protoxyde d'azote, diluées dans l'argon.

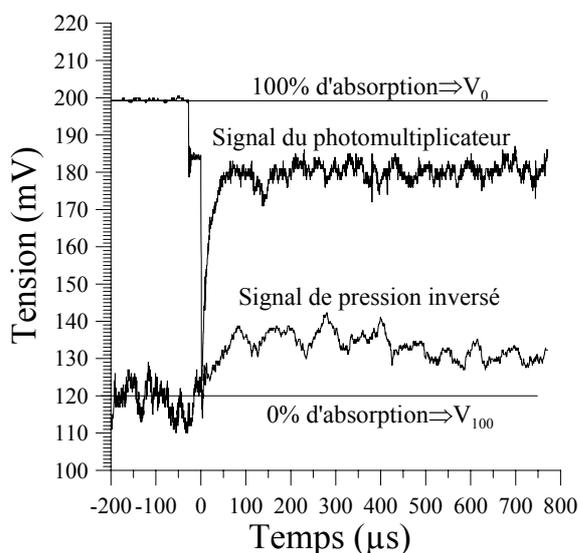


Figure 3-6 :
Exemple de signaux de tension bruts.

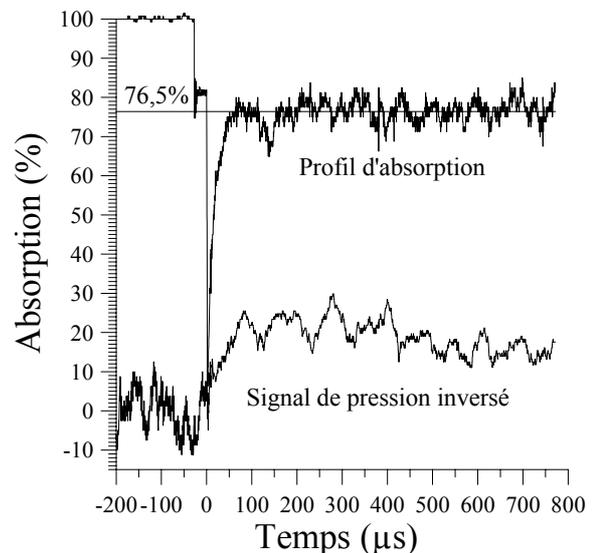


Figure 3-7 :
Profil d'absorption correspondant.

3.4.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage pour l'ARAS de l'oxygène

Des mélanges N₂O/Ar, portés à haute température derrière une onde de choc réfléchie, sont utilisés pour établir la courbe d'étalonnage. La concentration en oxygène atomique derrière l'onde de choc réfléchie est directement liée à la fraction molaire en N₂O X_{N_2O} dans le mélange. Connaissant les conditions de température T₅ et de pression P₅ derrière l'onde de choc réfléchie, il est possible de déterminer la concentration en atomes d'oxygène, à relier au plateau d'absorption enregistré expérimentalement :

$$[O](\text{atomes cm}^{-3}) = \frac{X_{N_2O} N_A P_5}{T_5 R}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et R la constante des gaz parfaits. La courbe d'étalonnage est réalisée à partir d'un ensemble de couples de valeurs (Absorption/Concentration). La Figure 3-7 présente une expérience donnant un couple de valeurs et la Figure 3-8, la courbe d'étalonnage que nous avons obtenue.

Pour établir notre courbe d'étalonnage, nous avons réalisé 35 expériences, avec 6 mélanges différents, contenant de 1,1 à 24,5 ppmv de protoxyde d'azote dilués dans l'argon, sur des domaines de température T₅ et de pression P₅ allant respectivement de 2538 à 3965 K et de 188 à 283 kPa. Le Tableau 3-1 présente l'ensemble des résultats issus de ces expériences.

Déterminer la loi de Beer-Lambert modifiée correspondante à cette courbe d'étalonnage, revient à trouver les paramètres σ et n qui permettent de reproduire au mieux l'ensemble des couples de valeurs Absorption/Concentration obtenus expérimentalement. Dans notre cas, nous avons déterminé la loi de Beer-Lambert modifiée aboutissant à l'expression de l'absorption suivante :

$$A = 1 - \exp(-1,375 \cdot 10^{-10} \times \ell \times [O]^{0,66}).$$

L'écart moyen par rapport aux points expérimentaux est de $\pm 10\%$. La section d'extinction σ est constante sur notre domaine de température. D'après cette courbe, nous pouvons définir les domaines d'absorption et de concentration sur lesquels notre dispositif est utilisable :

$$20 \leq A(\%) \leq 85, \text{ soit } 5 \cdot 10^{12} \leq [O](\text{atomes cm}^{-3}) \leq 2 \cdot 10^{14}.$$

Remarques :

- Lors de la thèse de Naudet (1998), l'expression de la courbe d'étalonnage, obtenue pour l'ARAS de l'oxygène était légèrement différente (Figure 3-9) : $A = 1 - \exp(-4,134 \cdot 10^{-11} \times \ell \times [O]^{0,70})$. Cette évolution nous suggère une perte de sensibilité de notre dispositif ARAS. Cette altération est également caractérisée par une diminution du rapport Signal/Bruit de nos signaux expérimentaux.
- En appliquant la loi de Beer-Lambert « simple », nous obtenons une section d'extinction σ de l'ordre de $4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ atome}^{-1}$ que nous pouvons comparer à celle théorique maximale, calculée en ne faisant l'hypothèse que de l'élargissement de la raie d'émission due à l'effet Doppler (Annexe 3) : $7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ atome}^{-1}$.

X_{N_2O} (ppmv)	T_5 (K)	P_5 (kPa)	A (%)	[O] (atomes cm^{-3})
1,1	3147	257	24,0	$6,61 \cdot 10^{12}$
1,1	3330	236	21,0	$5,74 \cdot 10^{12}$
1,1	2841	272	28,0	$7,75 \cdot 10^{12}$
1,1	3618	219	20,0	$4,91 \cdot 10^{12}$
2,0	3351	260	37,0	$1,11 \cdot 10^{13}$
2,0	3119	255	37,0	$1,17 \cdot 10^{13}$
2,0	2774	255	35,0	$1,32 \cdot 10^{13}$
2,0	2857	283	35,5	$1,42 \cdot 10^{13}$
2,0	2502	274	40,0	$1,57 \cdot 10^{13}$
2,0	3498	236	28,5	$9,67 \cdot 10^{12}$
3,2	2837	269	47,0	$2,18 \cdot 10^{13}$
3,2	2664	271	55,0	$2,34 \cdot 10^{13}$
3,2	3269	253	42,5	$1,78 \cdot 10^{13}$
3,2	3176	258	44,0	$1,87 \cdot 10^{13}$
3,2	3147	267	46,0	$1,96 \cdot 10^{13}$
3,2	3090	265	50,0	$1,97 \cdot 10^{13}$
5,3	3102	250	55,0	$3,08 \cdot 10^{13}$
5,3	3056	250	57,0	$3,12 \cdot 10^{13}$
5,3	2492	271	62,0	$4,15 \cdot 10^{13}$
5,3	2900	261	60,0	$3,43 \cdot 10^{13}$
5,3	3295	228	53,5	$2,64 \cdot 10^{13}$
5,3	2818	272	62,0	$3,68 \cdot 10^{13}$
11,2	3590	241	71,5	$5,44 \cdot 10^{13}$
11,2	3266	263	77,0	$6,53 \cdot 10^{13}$
11,2	2810	270	78,0	$7,79 \cdot 10^{13}$
11,2	2559	280	78,0	$8,87 \cdot 10^{13}$
11,2	2538	279	79,0	$8,91 \cdot 10^{13}$
11,2	3872	224	68,0	$4,68 \cdot 10^{13}$
11,2	3965	188	65,0	$3,84 \cdot 10^{13}$
24,5	3196	276	87,0	$1,53 \cdot 10^{14}$
24,5	3217	253	87,0	$1,39 \cdot 10^{14}$
24,5	3177	216	87,0	$1,21 \cdot 10^{14}$
24,5	3420	228	85,0	$1,18 \cdot 10^{14}$
24,5	3565	229	83,0	$1,14 \cdot 10^{14}$
24,5	2742	256	88,5	$1,65 \cdot 10^{14}$

Tableau 3-1 : Résultats des expériences pour l'étalonnage de l'ARAS de l'oxygène.

3.4.4 Etablissement des profils de concentration

Ayant déterminé les paramètres de la loi de Beer-Lambert modifiée (σ et n), l'évolution temporelle de la concentration en atomes d'oxygène est déterminée à partir du signal d'absorption en utilisant les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} A &= 1 - (V - V_0 / V_{100} - V_0) \\ A &= 1 - \exp(-\sigma \ell C^n) \end{aligned} \right\} \Rightarrow C = \sqrt[n]{\frac{\ln\left(\frac{V_{100} - V_0}{V - V_0}\right)}{\sigma \ell}}$$

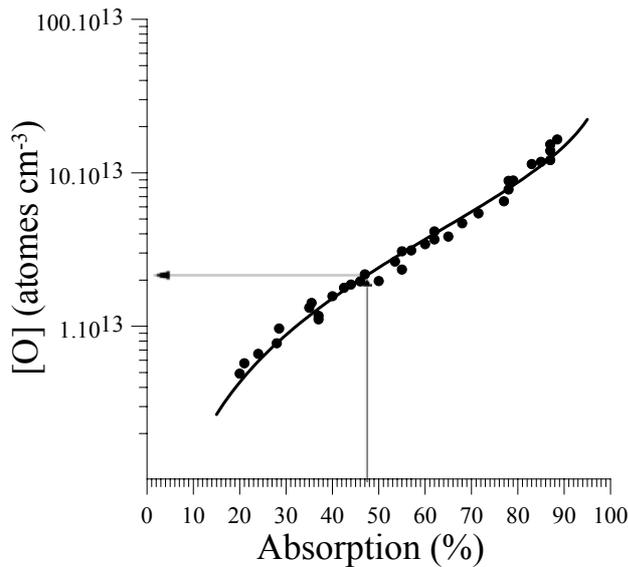


Figure 3-8 :
Courbe d'étalonnage pour l'ARAS de l'oxygène.

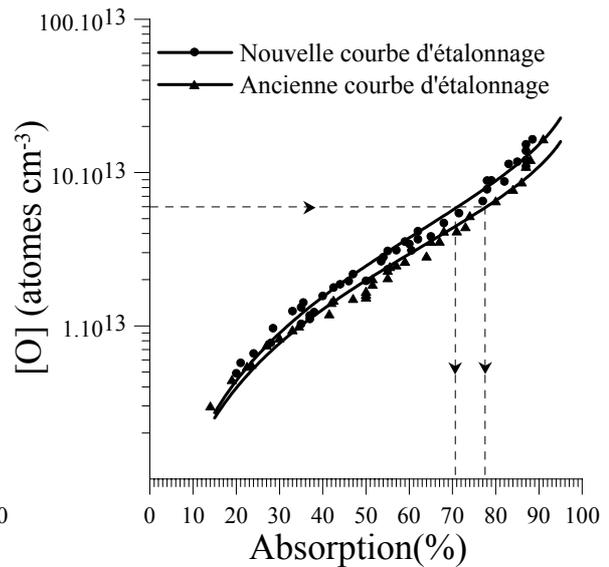


Figure 3-9 :
Comparaison avec celle obtenue par Naudet (1998).

3.5 Limitations du dispositif expérimental

Plusieurs paramètres liés à la technique ARAS limitent l'interprétation des résultats : l'absorption parasite, le temps de réponse, le rapport signal/bruit et l'évolution de la courbe d'étalonnage au cours du temps.

3.5.1 L'absorption parasite

Il existe trois sources d'impuretés :

- i) celles contenues dans les gaz servant à préparer les mélanges, et principalement le diluant (nous pouvons en effet considérer que les autres réactifs sont en quantités suffisamment faibles pour que leurs apports d'impuretés soient négligeables),
- ii) celles venant de l'air ambiant, en quantité proportionnelle à la vitesse de fuite, dans le système de préparation de mélange et dans le tube à choc,
- iii) celles adsorbées aux parois des ballons et du tube ; la désorption derrière les ondes de choc incidente et réfléchiée est en revanche négligeable durant la durée d'observation ($\Delta T_{\text{paroi}} \leq 20 \text{ K}$).

Pour quantifier l'absorption parasite, des expériences avec de l'argon seul sont réalisées régulièrement. La Figure 3-10 rend compte de l'absorption parasite enregistrée lors de la remise en fonctionnement de l'ensemble du dispositif expérimental, en fonction du temps, pour différentes températures d'étude. Les expériences étaient alors limitées à un temps d'observation de 400 μs à $T_5 = 3000 \text{ K}$ et 150 μs à $T_5 = 3500 \text{ K}$.

Au fil du temps, les molécules adsorbées aux parois du tube à choc et du dispositif de préparation des mélanges ont été désorbées et évacuées par pompage. L'absorption due aux

impuretés est devenue tout à fait négligeable (absorption parasite inférieure à la limite de détection de notre dispositif ARAS), même à haute température (Figure 3-11).

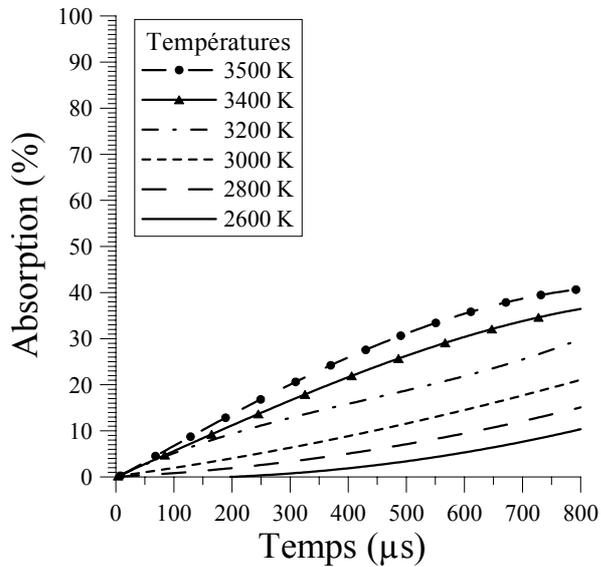


Figure 3-10 :

Absorption dans l'argon pur en fonction du temps de mesure et à différentes températures T_5 , peu de temps après avoir remis le dispositif expérimental sous pompage.

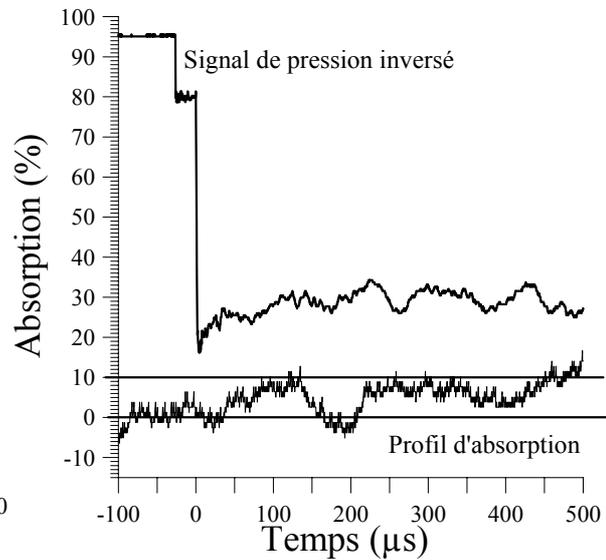


Figure 3-11 :

Exemple de signal d'absorption dans l'argon pur, après désorption des impuretés aux parois du tube à choc et du système de préparation des mélanges. $T_5 = 3330$ K, $P_5 = 234$ kPa.

3.5.2 Le temps de réponse

La Figure 3-12 montre un exemple d'écart temporel entre un profil simulé et un profil expérimental. Afin d'évaluer le temps de réponse de notre dispositif d'analyse, nous avons comparé le temps de demi réaction obtenu expérimentalement avec celui calculé théoriquement pour la décomposition thermique du protoxyde d'azote (expériences réalisées avec des mélanges N_2O/Ar). En considérant la réaction élémentaire $N_2O + Ar \rightarrow N_2 + O + Ar$ comme étant la seule réaction responsable de la formation de l'oxygène atomique (ce qui est vérifié pour des températures supérieures à 2200 K), le temps de demi réaction est alors égal à $0,693/k'$, où $k' = k[Ar]$, avec k qui est la constante de vitesse de la réaction à la température considérée. Expérimentalement, k' est déterminé en traçant $\ln \frac{[N_2O]_0}{[N_2O]_0 - [O]_t}$ en fonction du

temps. k' correspond alors à la pente de la droite obtenue avant que la dissociation ne soit totale. Quelques résultats sont donnés dans le Tableau 3-2, pour différentes températures d'étude. En moyenne, nous remarquons un décalage temporel de 20 μs ; mais cet écart varie entre 5 et pratiquement 60 μs . Il ne dépend pas de la température, ni de la pression. Sa valeur est aléatoire et ne peut donc être déterminée théoriquement. Le décalage temporel mesuré est

en réalité le résultat de deux causes distinctes. D'une part, le temps de réponse proprement dit du dispositif optique engendre un décalage systématique (mais aléatoire) des signaux d'absorption par rapport aux signaux de pression. D'autre part, le temps de montée n'étant pas instantané, la rapide formation initiale en oxygène atomique ne peut être parfaitement reproduite expérimentalement.

[N ₂ O] initiale (molécules cm ⁻³)	T ₅ (K)	P ₅ (kPa)	t _{1/2} expérimental (μs)	t _{1/2} théorique (μs)	écart (μs)
12,15.10 ¹³	2459	250	29,8	11,7	18,1
5,06.10 ¹³	2562	208	15,7	9,0	6,7
7,48.10 ¹²	2632	272	60,0	5,2	54,8
7,56.10 ¹²	2728	285	33,5	3,4	30,1
17,93.10 ¹³	2845	261	37,4	2,5	34,9
3,62.10 ¹³	2979	173	7,8	2,5	5,3
2,98.10 ¹³	3068	253	17,3	1,3	16,0
9,66.10 ¹³	3105	251	18,4	1,2	17,2
8,30.10 ¹³	3269	227	14,3	0,8	13,5
4,35.10 ¹³	3304	231	10,9	0,8	10,1
3,76.10 ¹³	3480	210	13,3	0,6	12,7
11,79.10 ¹³	3507	212	32,9	0,5	32,4

Tableau 3-2 : Comparaison entre les temps de demi réaction obtenus expérimentalement et ceux calculés théoriquement, pour la décomposition thermique de N₂O.

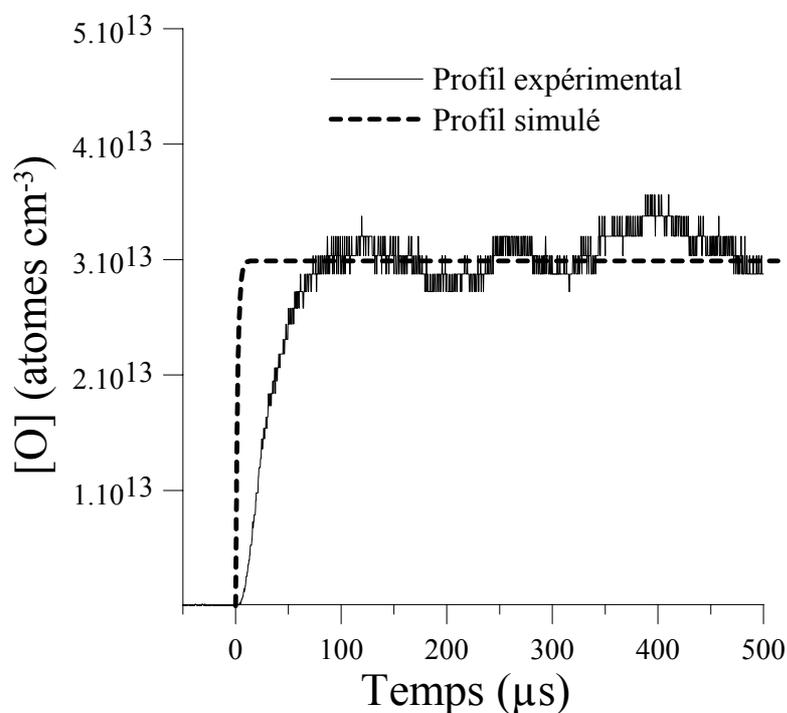


Figure 3-12 : Exemple d'écart temporel entre un profil expérimental et un profil simulé. T₅ = 3068 K, P₅ = 253 kPa, 5 ppmv de N₂O diluées dans l'argon.

3.5.3 Le rapport signal sur bruit

Le rapport signal/bruit a été augmenté lors de la thèse de Naudet (1998), en diminuant la pression dans le tube en quartz de la lampe à décharge (de 1,7 à 0,4 kPa). Ce rapport est alors passé de 6 à 12. Au début des études cinétiques présentées ici, le rapport signal/bruit était redescendu à 6, sans changement de la pression dans le tube de quartz. Deux paramètres influent sur ce rapport : l'amplitude du signal obtenu lors de l'initiation de la décharge et la déviation standard de ce signal due au bruit. Nous avons remarqué une baisse dans l'amplitude du signal initial (de 20 mV à moins de 10 mV). Cette diminution de l'intensité transmise s'explique par l'altération des fenêtres en MgF_2 . Nous avons en outre constaté une augmentation du bruit sur les signaux. Après changement des fenêtres en fluorure de magnésium, nous avons obtenu un rapport signal/bruit de l'ordre de 20 (amplitude du signal à l'initiation de la décharge de l'ordre de 300 mV, soit 30 fois plus élevée qu'avant le changement des fenêtres). La Figure 3-13 montre deux exemples de profil de concentration en atomes d'oxygène obtenus respectivement avant et après changement des fenêtres MgF_2 .

Nous avons remarqué que la longueur du câble utilisé entre le photomultiplicateur (PM) et l'oscilloscope d'enregistrement du signal d'absorption, modifiait la résistance de charge à la sortie du PM et par conséquent le rapport signal/bruit et le décalage temporel explicité précédemment. A l'aide de câbles plus courts, nous avons obtenu des décalages temporels plus petits ; cependant le rapport signal/bruit diminuait légèrement, du fait d'un signal plus bruité. Nous avons choisi un câble de longueur intermédiaire afin d'optimiser ces deux paramètres.

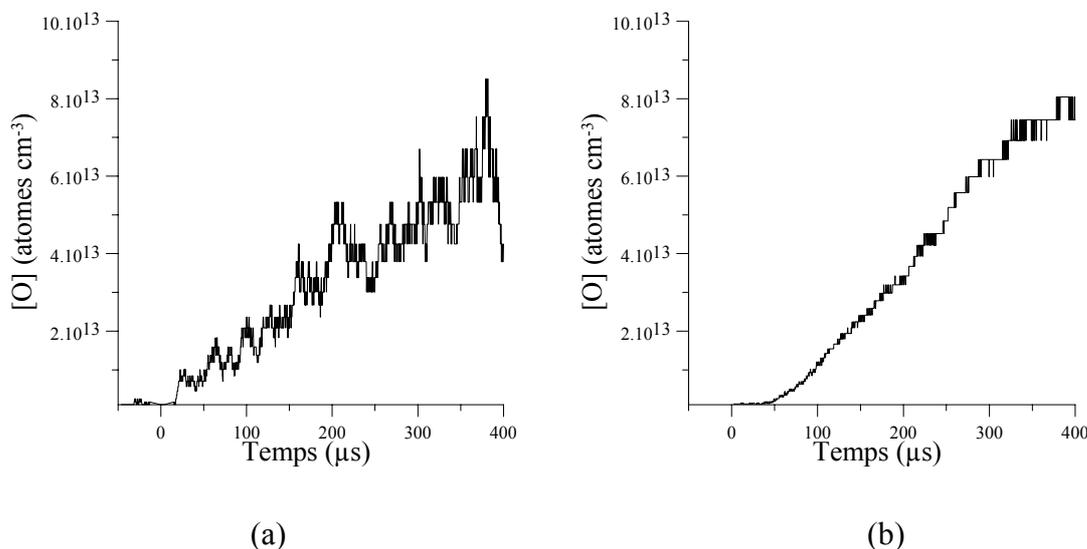


Figure 3-13 : Comparaison de la qualité des signaux avant (a) et après (b) changement des fenêtres en MgF_2 .

3.5.4 Evolution temporelle de la courbe d'étalonnage

Puisque la courbe d'étalonnage a changé depuis l'étude de Naudet (1998), il s'est avéré nécessaire de vérifier, par une série de mesures avec des mélanges N₂O/Ar, que la courbe d'étalonnage n'évoluait pas au cours des différentes études, afin de s'assurer que notre corrélation entre le signal d'absorption et la concentration en oxygène atomique restait valable. La Figure 3-14 montre les couples de valeurs obtenus à partir de mesures supplémentaires (Tableau 3-3). Ces expériences nous ont permis de confirmer l'invariance de la courbe d'étalonnage sur l'intervalle de temps où ces expériences ont été réalisées et entre 2492-3965 K. En revanche, lorsque nous avons changé les fenêtres en MgF₂ sur notre installation, nous avons établi une nouvelle courbe d'étalonnage (Tableau 3-4 et Figure 3-15).

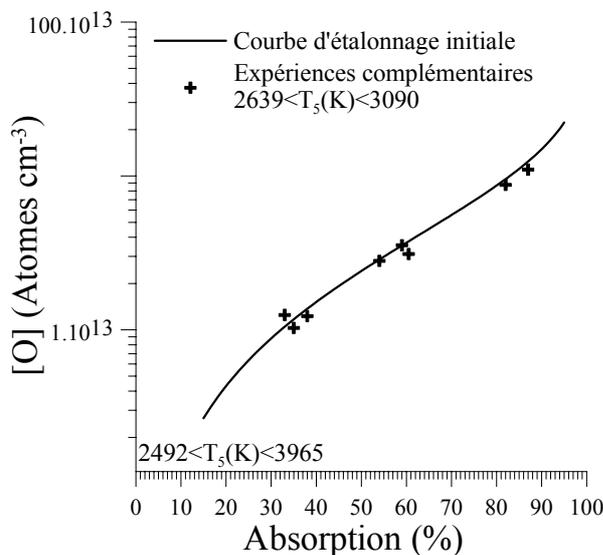


Figure 3-14 :

Vérification de l'invariance de la courbe d'étalonnage, sur l'intervalle de temps où les expériences complémentaires ont été réalisées.

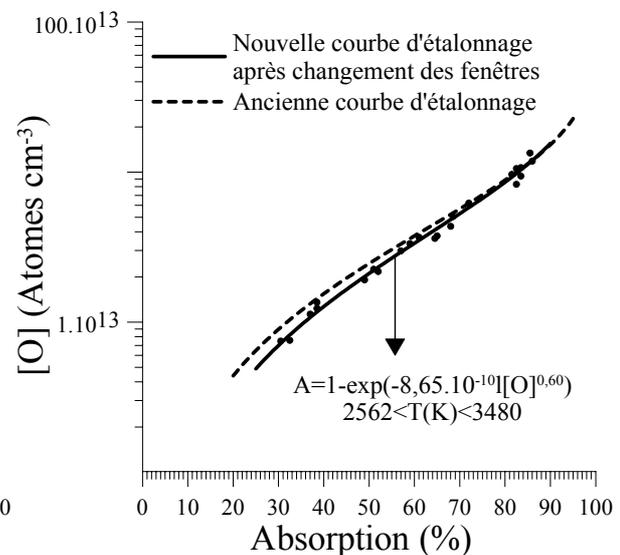


Figure 3-15 :

Nouvelle courbe d'étalonnage après changement des fenêtres en fluorure de magnésium.

X _{N₂O} (ppmv)	T ₅ (K)	P ₅ (kPa)	A (%)	[O] (atomes cm ⁻³)
1,7	3085	253	35,0	1,03 · 10 ¹³
1,7	2776	278	38,0	1,23 · 10 ¹³
1,7	2656	269	33,0	1,25 · 10 ¹³
4,7	2809	257	60,5	3,11 · 10 ¹³
4,7	2639	275	59,0	3,55 · 10 ¹³
4,7	3066	253	54,0	2,81 · 10 ¹³
15,0	3090	249	82,0	8,76 · 10 ¹³
15,0	2642	267	87,0	1,10 · 10 ¹⁴

Tableau 3-3 : Résultats des expériences complémentaires, réalisées pour vérifier l'invariance de la courbe d'étalonnage de l'ARAS de l'oxygène.

X_{N_2O} (ppmv)	T_5 (K)	P_5 (kPa)	A (%)	[O] (atomes cm^{-3})
1,0	2728	285	32,5	$7,56 \cdot 10^{12}$
1,0	2632	272	30,5	$7,48 \cdot 10^{12}$
2,0	3014	257	38,5	$1,23 \cdot 10^{13}$
2,0	2862	268	38,5	$1,36 \cdot 10^{13}$
2,0	3049	238	37,0	$1,13 \cdot 10^{13}$
3,0	2593	269	51,0	$2,25 \cdot 10^{13}$
3,0	2940	259	49,0	$1,91 \cdot 10^{13}$
5,0	2625	267	61,0	$3,68 \cdot 10^{13}$
5,0	2816	260	59,0	$3,34 \cdot 10^{13}$
5,0	3068	253	57,0	$2,99 \cdot 10^{13}$
5,0	3464	208	52,0	$2,17 \cdot 10^{13}$
8,6	2643	264	72,0	$6,22 \cdot 10^{13}$
8,6	2562	208	68,5	$5,06 \cdot 10^{13}$
8,6	3304	231	68,0	$4,35 \cdot 10^{13}$
8,6	3480	210	65,0	$3,76 \cdot 10^{13}$
8,6	2979	173	64,5	$3,62 \cdot 10^{13}$
16,5	3269	227	82,5	$8,30 \cdot 10^{13}$
16,5	2975	263	82,5	$1,06 \cdot 10^{14}$
16,5	3105	251	81,5	$9,66 \cdot 10^{13}$
21,7	3119	235	86,0	$1,18 \cdot 10^{14}$
21,7	2967	253	85,5	$1,34 \cdot 10^{14}$
21,7	3415	233	83,5	$1,07 \cdot 10^{14}$
21,7	3475	208	83,5	$9,40 \cdot 10^{13}$

Tableau 3-4 : Résultats des expériences, pour l'étalonnage de l'ARAS de l'oxygène, réalisées après changement des fenêtres en fluorure de magnésium.

CHAPITRE 4

Etude de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$

4 Etude de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats de l'étude sur la réaction élémentaire $O+H_2 \rightarrow OH+H$. En premier lieu, nous présentons l'état de l'art sur cette réaction. En second lieu, nous détaillons la méthode d'évaluation de la constante de vitesse. Nous proposons ensuite une expression de cette constante de vitesse, en fonction de la température. La précision sur les différents paramètres expérimentaux est discutée pour évaluer l'incertitude sur cette expression. Nous comparons ensuite notre expression de la constante de vitesse avec celles recommandées dans la littérature. Enfin, les résultats d'expériences réalisées à de plus basses températures sont présentés. Ils nous permettent de proposer une expression de la constante de vitesse sur un plus large domaine de températures.

4.1 Bibliographie sur la réaction élémentaire $O+H_2 \rightarrow OH+H$

Nous avons montré dans le chapitre 1 que la réaction élémentaire, légèrement endothermique ($\Delta H^\circ_{298} = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$), entre l'oxygène atomique et l'hydrogène moléculaire est une réaction importante dans la combustion de H_2 en régime d'écoulement supersonique. Elle est également en partie responsable des processus de ramification, dans la combustion à haute température des hydrocarbures. De nombreuses études expérimentales ont été réalisées depuis quarante ans, sur des domaines de températures allant de 298 à 3532 K. Dans cette revue bibliographique, nous nous intéressons aux études réalisées au dessus de 1800 K. Nous avons distingué les compilations des études expérimentales. Parmi les études expérimentales, nous avons également fait la distinction entre les déterminations directes de la constante de vitesse et les déterminations déduites d'un mécanisme réactionnel.

4.1.1 Etudes expérimentales

4.1.1.1 Détermination déduite d'un mécanisme réactionnel

La première étude de Browne et coll. (1969) consistait à mesurer la densité par interférométrie de mélanges $H_2/O_2/Ar$ portés à haute température derrière une onde de choc. Ils proposaient entre 1400 et 3000 K : $k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 6,0 \cdot 10^{13} \exp(-5032/T(\text{K}))$.

Ce n'est que treize ans plus tard que cette constante de vitesse a été réévaluée. Pamidimukkala et Skinner proposent en 1982 l'expression d'Arrhénius suivante : $k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,3 \cdot 10^{14} \exp(-6916/T(\text{K}))$, à partir de mesures de profils d'oxygène atomique par Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique, pour des mélanges N_2O/H_2 dilués dans l'argon. Ce résultat est issu d'un ajustement, par rapport à leurs expériences, des constantes de vitesse des réactions $N_2O+Ar \rightarrow N_2+O+Ar$ et $O+H_2 \rightarrow OH+H$, qu'ils considèrent comme seules responsables de la formation et de la consommation de l'oxygène atomique. Leur domaine de température s'étendait de 1919 à 2781 K. Ils ont également montré l'importance de la réaction inverse $OH+H \rightarrow O+H_2$ en fin d'expérience.

Ce résultat a été utilisé en 1984 par Roth et Just, pour établir une courbe d'étalonnage pour la Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique de l'hydrogène.

Trois ans plus tard, Pamidimukkala et Skinner (1985), en utilisant la même technique, estiment leur constante de vitesse déterminée précédemment trop faible pour être en bon accord avec les profils d'oxygène atomique qu'ils obtiennent. Pour des températures comprises entre 1000 et 2500 K, ils utilisent cette fois des mélanges $H_2/O_2/Ar$ et proposent une nouvelle expression d'Arrhénius avec la même température d'activation mais avec un facteur préexponentiel augmenté de 40 % : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 4,2 \cdot 10^{14} \exp(-6916/T(\text{K}))$.

La même année, Frank et Just (1985) se servent également de l'ARAS pour suivre les profils d'oxygène et d'hydrogène atomiques, formés à partir de mélanges $N_2O/H_2/Ar$ portés à haute température derrière une onde de choc. Ils s'appuient sur les résultats de Pamidimukkala et Skinner (1982) et sur l'expression recommandée par Baulch et coll. (1972) pour préciser la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$. Le meilleur ajustement de la constante de vitesse dans leur mécanisme réactionnel aboutit à l'expression d'Arrhénius suivante, entre 1700 et 2500 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 1,85 \cdot 10^{14} \exp(-6976/T(\text{K}))$, avec une incertitude qu'ils estiment à ± 20 %. Leur expression conduit à des constantes de vitesse environ deux fois moins élevées que celles obtenues par Pamidimukkala et Skinner la même année.

En 1987, Natarajan et Roth publient les résultats de leur étude réalisée avec des mélanges N_2O/H_2 dilués dans l'argon, derrière une onde de choc. Ils suivent les profils de l'oxygène et de l'hydrogène atomiques par ARAS. A partir d'une étude de sensibilité, ils concluent que seules la réaction de dissociation de N_2O et la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ sont responsables de la formation et de la consommation de l'oxygène atomique, ainsi que de la formation de l'hydrogène atomique. Estimant la constante de vitesse de la réaction de dissociation de N_2O parfaitement connue, ils précisent la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ par ajustement de sa valeur dans leur mécanisme réactionnel jusqu'à correspondance entre leurs simulations et leurs expériences. Ils proposent la loi d'Arrhénius modifiée suivante, entre 1713 et 3532 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 3,72 \cdot 10^6 T^{2,17} \exp(-4080/T(\text{K}))$, avec une déviation standard de $\pm 4,5$ % et une incertitude globale qu'ils estiment à ± 25 %. Leurs résultats se situent entre ceux de Frank et Just (1985) et ceux de Pamidimukkala et Skinner (1985).

Shin et coll. (1989), utilisant la Spectroscopie d'Absorption UV pour suivre le profil de OH, confirment les résultats de Natarajan et Roth (1987) pour des températures comprises entre 1790 et 2250 K et proposent : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 7,9 \cdot 10^{14} \exp(-9382/T(\text{K}))$, avec une incertitude qu'ils estiment à ± 15 %. L'étude a été réalisée avec des mélanges $H_2/O_2/Ar$ portés à haute température derrière une onde de choc réfléchi.

Quatre ans plus tard, Yang et coll. (1993) étudient des mélanges $H_2/O_2/Ar$ et $H_2/N_2O/Ar$, également à l'aide de la technique du tube à choc couplée à la Spectroscopie

d'Absorption UV du radical OH. Ils obtiennent, pour des températures comprises entre 1600 et 2250 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 3,7 \cdot 10^{14} \exp(-7818/T(\text{K}))$, avec une incertitude qu'ils estiment à $\pm 15\%$.

La dernière étude date de 1995. Ryu et coll. proposent, entre 1424 et 2427 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = (1,88 \pm 0,07) \cdot 10^{14} \exp[(-6897 \pm 53)/T(\text{K})]$, avec une incertitude qu'ils estiment à $\pm 10\%$. Les intervalles de confiance sur le facteur préexponentiel et la température d'activation sont déterminés à partir de la régression linéaire qu'ils ont utilisée pour formuler la constante de vitesse. Leurs résultats sont issus d'une étude réalisée avec des mélanges $H_2/O_2/Ar$ en tube à choc. Les profils de concentration du radical OH sont suivis par Spectroscopie d'Absorption UV. Ils utilisent deux méthodes pour ajuster la constante de vitesse dans leur mécanisme réactionnel : la mesure du maximum d'absorption et la mesure du temps correspondant à 50 % d'absorption. Leurs résultats confirment ceux obtenus par Frank et Just (1985).

4.1.1.2 Détermination directe de la constante de vitesse

En 1986, Sutherland et coll. utilisent la photolyse laser de NO pour générer des atomes d'oxygène derrière une onde de choc (températures comprises entre 800 et 2495 K). Leurs mélanges contiennent également de l'hydrogène moléculaire et sont dilués dans l'argon. Ils suivent la disparition des atomes d'oxygène par Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique. La constante de vitesse est déterminée à partir de la variation logarithmique de la densité optique en fonction du temps, directement proportionnelle au produit de la constante de vitesse par la concentration en hydrogène moléculaire. Ils obtiennent : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = (1,87 \pm 0,12) \cdot 10^{14} \exp[(-6854 \pm 85)/T(\text{K})]$. L'incertitude sur cette expression est estimée par ces auteurs à $\pm 30\%$. Les intervalles de confiance sur le facteur préexponentiel et la température d'activation sont déterminés à partir de la régression linéaire appliquée à leurs points expérimentaux.

Davidson et Hanson (1990) proposent pour des températures comprises entre 2120 et 2750 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = (8,13 \pm 0,81) \cdot 10^{14} \exp[(-9540 \pm 800)/T(\text{K})]$. Ils suivent également les profils de l'oxygène atomique par Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique, derrière une onde de choc réfléchi. Pour générer les atomes d'oxygène, ils utilisent deux techniques : la pyrolyse de N_2O et la photolyse laser de NO. Les mélanges étudiés contiennent également de l'hydrogène moléculaire et sont dilués dans l'argon. Comme Sutherland et coll. (1986), ils estiment la décroissance logarithmique de la densité optique directement proportionnelle au produit de la constante de vitesse par la concentration en hydrogène moléculaire, en fort excès par rapport à la quantité d'oxygène atomique formé. Leurs résultats sont en très bon accord avec ceux de Natarajan et Roth, tandis que ceux de Sutherland et coll. (1986) confirment les précédentes mesures de Frank et Just (1985). Les intervalles de confiance sur le facteur préexponentiel et la température d'activation obtenus par Sutherland et coll. (1986) sont inférieurs à ceux obtenus par Davidson et Hanson

(1990), certainement en raison du domaine de températures beaucoup moins étendu pour cette dernière étude.

4.1.2 Compilations

Warnatz (1984) recommande l'expression suivante, entre 300 et 2500 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 1,5 \cdot 10^7 T^2 \exp(-3801/T(\text{K}))$, avec une incertitude de $\pm 15\%$.

En 1986, Tsang et Hampson recommandent la constante de vitesse proposée par Cohen et Westberg (1983) : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 1,1 \cdot 10^4 T^{2,8} \exp(-2980/T(\text{K}))$, entre 300 et 2500 K. Ils estiment l'incertitude à $\pm 20\%$ jusqu'à 1000 K et à $\pm 30\%$ à partir de 1600 K. Cette expression conduit à des constantes de vitesse environ deux fois moins élevées que celles calculées à partir de l'expression de Warnatz (1984) et inférieures à toutes les constantes de vitesse obtenues expérimentalement, sur l'intervalle de température 2000-2500 K.

Enfin Baulch et coll. (1992) recommandent l'expression d'Arrhénius modifiée suivante (reprise en 1994) : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 5,1 \cdot 10^4 T^{2,67} \exp(-3160/T(\text{K}))$, pour des températures comprises entre 300 et 2500 K. L'incertitude est estimée à $\pm 50\%$ à 300 K et à $\pm 20\%$ au dessus de 500 K. Cette expression confirme les résultats expérimentaux de Natarajan et Roth (1987), Shin et coll. (1989) et Davidson et Hanson (1990).

En conclusion, le Tableau 4-1 rassemble les résultats de cette étude bibliographique, présentés également dans la Figure 4-1. Nous notons une dispersion des résultats expérimentaux sur le domaine de températures considérées, ainsi que des écarts sur les valeurs recommandées dans les compilations. Les derniers résultats expérimentaux de Ryu et coll. (1995), en bon accord avec les résultats de Frank et Just (1985) et Sutherland et coll. (1986), viennent relancer l'intérêt de l'étude de cette réaction. La constante de vitesse semblait jusqu'alors bien établie, puisque l'expression recommandée par Baulch et coll. (1994) est en bon accord avec les résultats de Davidson et Hanson (1990) et ceux de Shin et coll. (1989), qui confirmaient les résultats de Natarajan et Roth (1987). Nous notons également que les données expérimentales au delà de 2500 K sont peu nombreuses et restent à confirmer. Nous justifions ainsi la réévaluation de la constante de vitesse de cette réaction.

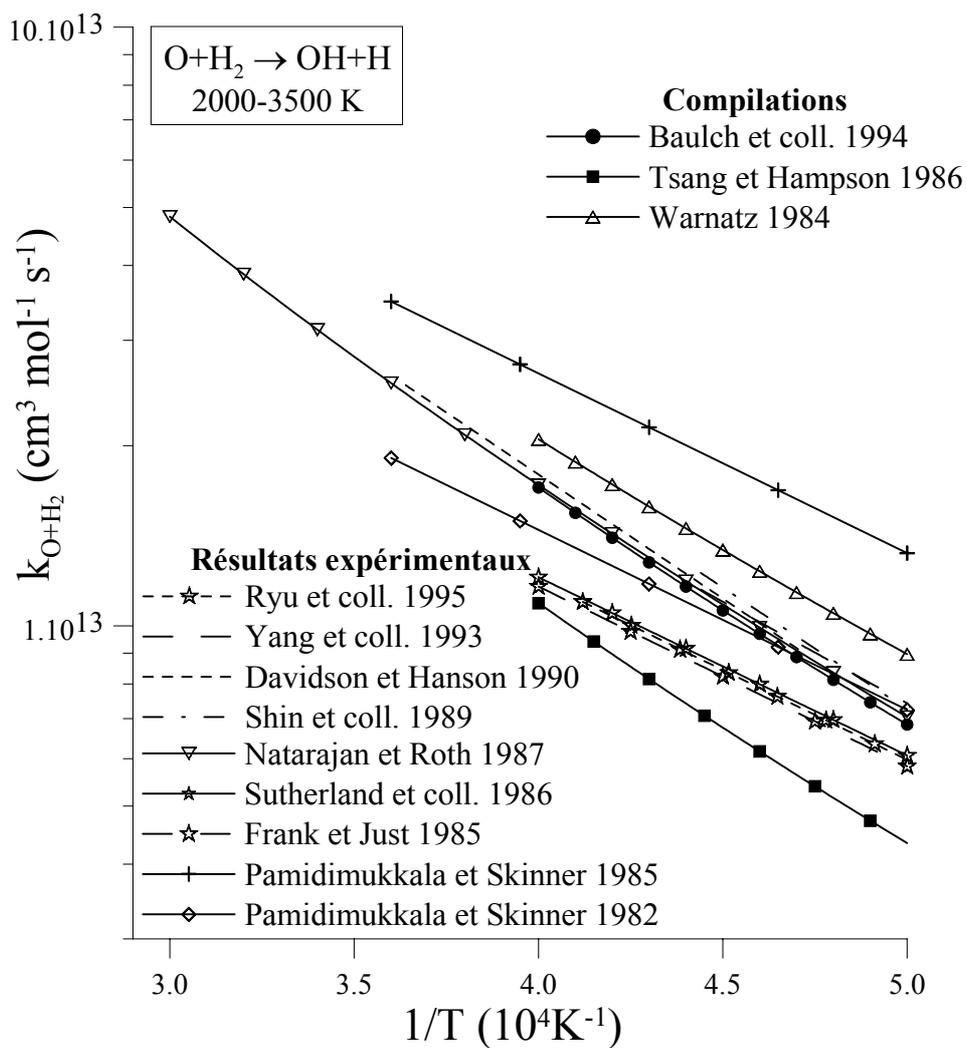


Figure 4-1 : Synthèse de l'étude bibliographique sur la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$.

$k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	T(K)	Mélanges	Technique	Référence
$1,88.10^{14} \exp(-6897/T) \pm 10\%$	1424-2427	$H_2/O_2/Ar$	TC/Abs. UV OH/Ajust. Méc.	Ryu et coll. 1995
$3,7.10^{14} \exp(-7818/T) \pm 15\%$	1600-2250	$H_2/O_2/Ar$ $N_2O/H_2/Ar$	TC/Abs. UV OH/Ajust. Méc.	Yang et coll. 1993
$8,13.10^{14} \exp(-9540/T) \pm 10\%$	2120-2750	$NO/N_2O/H_2/Ar$	TC+Photo./ARAS O/Dét. Dir.	Davidson et Hanson 1990
$7,9.10^{14} \exp(-9382/T) \pm 15\%$	1790-2250	$H_2/O_2/Ar$	TC/Abs. UV OH/Ajust. Méc.	Shin et coll. 1989
$3,72.10^{16} T^{-2,17} \exp(-4080/T) \pm 25\%$	1716-3532	$N_2O/H_2/Ar$	TC/ARAS O et H/Ajust. Méc.	Natarajan et Roth 1987
$1,87.10^{14} \exp(-6854/T) \pm 30\%$	880-2495	$NO/H_2/Ar$	TC+Photo./ARAS O/Dét. Dir.	Sutherland et coll. 1986
$1,85.10^{14} \exp(-6976/T) \pm 20\%$	1700-2500	$N_2O/H_2/Ar$	TC/ARAS O et H/Ajust. Méc.	Frank et Just 1985
$4,2.10^{14} \exp(-6916/T)$	1000-2500	$H_2/O_2 / Ar$	TC/ARAS O/Ajust. Méc.	Pamidimukkala et Skinner 1985
$2,3.10^{14} \exp(-6916/T)$	1919-2781	$N_2O/H_2/Ar$	TC/ARAS O/Ajust. Méc.	Pamidimukkala et Skinner 1982
$6.10^{13} \exp(-5032/T)$	1400-3000	$H_2/O_2/Ar$	TC /Dens. Interféro./Ajust. Méc.	Browne et coll. 1969
$5,1.10^{14} T^{2,67} \exp(-3160/T) \pm 20\%$	300-2500		Compilation	Baulch et coll.1992 et 1994
$1,1.10^{14} T^{2,8} \exp(-2980/T) \pm 30\%$	1600-2500		Compilation	Tsang et Hampson 1986
$1,5.10^{17} T^2 \exp(-3801/T) \pm 15\%$	298-2500		Compilation	Warnatz 1984

Légende : TC=Tube à choc ; Photo.=photolyse laser de NO ; ARAS O, H=ARAS de l'oxygène, de l'hydrogène ; Abs. UV OH=absorption UV de OH ; Dens. Interféro.=Mesure de densité par interférométrie ; Ajust. Mec.=ajustement dans un mécanisme ; Dét. Dir.=détermination directe

 Tableau 4-1 : Synthèse de l'étude bibliographique sur la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$.

4.2 Principe de détermination de la constante de vitesse

La constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ est déterminée, à une température donnée, par l'ajustement de sa valeur dans un mécanisme réactionnel jusqu'à la correspondance « visuelle » entre le profil d'oxygène atomique expérimental et simulé (à l'aide du code de calcul SENKIN de Chemkin II, version 1-6 de Lutz et coll., 1990, dont le principe est détaillé en Annexe 4). Cela implique d'une part que cette réaction fasse partie des étapes qui contrôlent la cinétique de l'oxygène atomique et d'autre part que les autres réactions importantes soient de constantes de vitesse bien connues. Une première étape consiste donc à déterminer les conditions expérimentales (composition des mélanges, température et pression) permettant d'aboutir à un mécanisme réactionnel simple, dans lequel seule la constante de vitesse de la réaction étudiée reste à préciser. Cette étape s'effectue grâce à une analyse de sensibilité, après avoir retenu un mécanisme réactionnel.

4.2.1 Mécanisme réactionnel utilisé pour cette étude

Pour cette étude de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, nous avons utilisé des mélanges contenant de l'hydrogène moléculaire et du protoxyde d'azote dilués dans l'argon, comme pour les études réalisées par Pamidimukkala et Skinner (1982), Natarajan et Roth (1987), Davidson et Hanson (1990) et Yang et coll. (1993). Seul l'argon a été considéré comme partenaire de collision et N_2 ne se dissociant qu'à très haute température, nous avons considéré que seule la réaction $N_2O+Ar = O+N_2+Ar$ faisait intervenir des espèces azotées dans notre mécanisme. Nous avons également négligé sur l'intervalle de température d'étude les autres réactions impliquant le protoxyde d'azote (trop lentes) : $N_2O+O = N_2+O_2$, $N_2O+O = NO+NO$ et $N_2O+H = N_2+OH$. Le mécanisme retenu pour les simulations se base sur le mécanisme réactionnel détaillé, impliquant l'argon et les espèces hydrogénés et oxygénés, utilisé par Catoire et coll. (1997^a). Ce mécanisme a été validé expérimentalement à partir de mesures de délais d'inflammation de mélanges H_2 /Air (Paillard et Dupré, 1991) et s'appuie sur des analyses très détaillées de Dixon-Lewis et Williams (1977). Plusieurs des constantes de vitesse de ce mécanisme sont issues de compilations (Baulch et coll. (1992, 1994), Warnatz (1984), Tsang et Hampson (1986)). Pour choisir la constante de vitesse de la réaction de dissociation du protoxyde d'azote, nous avons utilisé la base de données NIST (Mallard et coll., 1994). Les constantes de vitesse des réactions $O_2+Ar=2O+Ar$ et $OH+Ar = H+O+Ar$ sont celles déterminées par Naudet et coll. (1999 et 2001), avec le même dispositif expérimental. Le mécanisme réactionnel détaillé est présenté dans le Tableau 4-2. Les constantes de vitesse sont exprimées sous la forme de la loi d'Arrhénius modifiée : $k_d = AT^n \exp(-E/RT)$, en unités cm, mol et s. Le rapport E/R est exprimé en Kelvins. Toutes les réactions sont indiquées avec le symbole « = ». Cela signifie que la réaction inverse est également considérée dans le mécanisme réactionnel détaillé. La constante de vitesse indiquée correspond à la réaction directe. La constante de vitesse de la réaction inverse

est calculée à l'aide de la constante d'équilibre, obtenue à partir de la base de données thermochimiques de Burcat et coll. (1990).

	Réaction	A	n	E/R	Référence
1	$N_2O+Ar=O+N_2+Ar$	$9,30.10^{14}$	0	29924	Frank et Just 1985
2	$O+H_2=OH+H$	$5,10.10^4$	2,67	3163	Baulch et coll. 1994
3	$OH+Ar=H+O+Ar$	$1,20.10^{15}$	0	48100	Naudet et coll. 2001
4	$H_2+Ar=2H+Ar$	$2,23.10^{14}$	0	48350	Baulch et coll. 1994
5	$OH+H_2=H_2O+H$	$1,02.10^8$	1,60	1660	Baulch et coll. 1994
6	$H+O_2=OH+O$	$1,99.10^{14}$	0	8460	Baulch et coll. 1992
7	$H_2O+Ar=H+OH+Ar$	$1,26.10^{14}$	0	50323	Bopp et coll. 1978
8	$OH+OH=H_2O+O$	$1,50.10^9$	1,14	50	Baulch et coll. 1994
9	$2H+H_2=2H_2$	$9,20.10^{16}$	-0,60	0	Miller et Bowman 1989
10	$H_2+O_2=OH+OH$	$1,70.10^{13}$	0	24046	Miller et Kee 1977
11	$H+O_2+Ar=HO_2+Ar$	$6,16.10^{17}$	-0,80	0	Baulch et coll. 1994
12	$H+O_2+H_2=HO_2+H_2$	$2,10.10^{18}$	-0,80	0	Baulch et coll. 1994
13	$H+O_2+H_2O=HO_2+H_2O$	$1,56.10^{18}$	-0,80	0	Baulch et coll. 1992
14	$OH+HO_2=H_2O+O_2$	$2,89.10^{13}$	0	-250	Baulch et coll. 1994
15	$H+HO_2=2OH$	$1,69.10^{14}$	0	440	Baulch et coll. 1994
16	$O+HO_2=O_2+OH$	$1,40.10^{13}$	0	540	Miller et Bowman 1989
17	$H_2O+H_2O=H+OH+H_2O$	$2,27.10^{15}$	0	50323	$18 \times k_{Ar}$ Bopp et coll. 1978
18	$O_2+Ar=2O+Ar$	$3,40.10^{14}$	0	55700	Naudet et coll. 1999
19	$H+HO_2=H_2+O_2$	$6,62.10^{13}$	0	1070	Tsang et Hampson 1986
20	$2HO_2=H_2O_2+O_2$	$2,00.10^{12}$	0	0	Warnatz 1984
21	$OH+OH+M=H_2O_2+M$ pour $P_5 < 1000$ kPa	$5,80.10^{24}$	-3	0	Tsang et Hampson 1986
22	$H_2O_2+H=HO_2+H_2$	$4,80.10^{13}$	0	4005	Tsang et Hampson 1986
23	$H_2O_2+OH=H_2O+HO_2$	$1,00.10^{13}$	0	905	Miller et Bowman 1989
24	$H+HO_2=H_2O+O$	$1,18.10^{14}$	0	1373	Dagaut et coll. 1991
25	$H_2O_2+H=H_2O+OH$	$2,41.10^{13}$	0	2000	Tsang et Hampson 1986
26	$H_2O_2+O=HO_2+OH$	$2,80.10^{13}$	0	3220	Albers et coll. 1971

Tableau 4-2 : Mécanisme réactionnel détaillé initialement retenu pour l'étude de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, entre 2600 et 3400 K.

4.2.2 Etude de sensibilité

Plusieurs études de sensibilité nous ont permis de déterminer la composition des mélanges et les domaines de température T_5 et de pression P_5 qui permettent à la fois :

- d'obtenir des concentrations en oxygène atomique mesurables avec notre dispositif ARAS,
- d'isoler la réaction dont la constante de vitesse est à préciser.

La Figure 4-2 présente un exemple de profil simulé en oxygène atomique. L'allure de la courbe s'explique, dans un premier temps, par la rapide formation en oxygène atomique, suite à la décomposition quasiment instantanée du protoxyde d'azote. La vitesse de formation et la concentration maximale en oxygène atomique dépendent à la fois de la température T_5

des gaz choqués et de la concentration initiale en protoxyde d'azote. Ensuite, la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ est essentiellement responsable de la consommation de l'oxygène atomique formé. Ceci est vérifié avec l'étude de sensibilité qui suit.

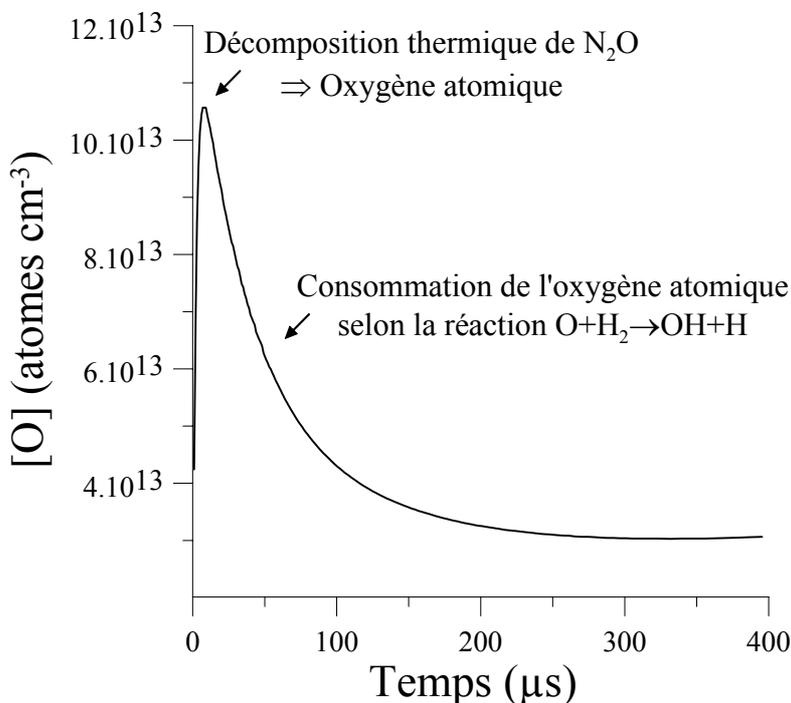


Figure 4-2 : Exemple de profil simulé en oxygène atomique. $T_5 = 3000\text{ K}$, $P_5 = 250\text{ kPa}$, $X_{N_2O} = 20\text{ ppmv}$, $X_{H_2} = 50\text{ ppmv}$.

Compte tenu de la longueur de notre tube à choc, du gaz piston utilisé (l'hélium) et de la restriction aux hautes températures due aux impuretés, les domaines de température et de pression sont limités :

$$\hookrightarrow 2500 < T_5(\text{K}) < 3300$$

$$\hookrightarrow 200 < P_5(\text{kPa}) < 280$$

Dans ces conditions, la fraction molaire en protoxyde d'azote ne doit pas excéder 25 ppmv, si nous ne voulons pas dépasser le domaine de concentration en oxygène atomique utilisable avec notre dispositif ARAS. Pour éviter également une trop rapide consommation de l'oxygène atomique, le rapport H_2/N_2O ne doit pas être supérieur à 3. Ainsi nous optimisons l'utilisation de notre technique d'analyse.

L'objectif d'une étude de sensibilité (dont le principe est détaillé en Annexe 4) est de sélectionner, parmi l'ensemble des réactions élémentaires constituant le mécanisme réactionnel, les étapes importantes qui contrôlent la cinétique du système réactif. Le principe est donc de relier à chaque réaction élémentaire un coefficient, par rapport à une variable donnée (ici la fraction molaire en atomes d'oxygène), dont la valeur absolue sera proportionnelle à l'importance de la réaction. Ce coefficient pouvant évidemment évoluer temporellement. Le code de calcul SENKIN de Chemkin II, version 1-6 (Lutz et coll., 1990)

permet de calculer ces coefficients, par résolution d'équations différentielles faisant intervenir la température (constante pour notre système), les fractions massiques des espèces mises en jeu et la cinétique.

Nous avons donc calculé le coefficient de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, de nos 26 réactions élémentaires constituant notre mécanisme réactionnel. La Figure 4-3 présente les résultats obtenus dans les conditions suivantes : $X_{N_2O} = 20$ ppmv, $X_{H_2} = 50$ ppmv, $T_5 = 3000$ K et $P_5 = 250$ kPa. Le symbole « = » signifie que le coefficient de sensibilité obtenu est égal à la somme des coefficients de sensibilité de la réaction directe et inverse, influençant toutes les deux la cinétique de l'oxygène atomique. Le symbole « → » signifie que le coefficient de sensibilité correspond à celui de la réaction directe, la réaction inverse ayant une influence négligeable sur le profil de l'oxygène atomique.

Deux autres études de sensibilité ont été réalisées à $T_5 = 2500$ K et $T_5 = 3200$ K. Leurs analyses aboutissent aux mêmes conclusions que celles présentées ici :

- sur les bases du mécanisme réactionnel détaillé choisi (Tableau 4-2), seulement six réactions élémentaires sont indispensables pour décrire la cinétique de l'oxygène atomique
- parmi ces six réactions, deux exercent une influence significative sur le profil de l'oxygène atomique : la réaction de décomposition du protoxyde d'azote (au tout début du temps d'observation) et la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ (au moins jusqu'à $150 \mu s$ de temps d'observation). Notons que pour cette étude de sensibilité, la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ retenue est celle proposée par Baulch et coll. en 1994
- à partir d'environ $250 \mu s$ et jusqu'à la fin du temps d'observation, la concentration en oxygène atomique devient principalement sensible à la constante de vitesse de la réaction de dissociation du radical OH. La réaction de dissociation de l'hydrogène moléculaire contribue également plus que la réaction étudiée au profil de l'oxygène atomique, à partir de $350 \mu s$
- les constantes de vitesse de la réaction $OH+O \rightarrow H+O_2$ et des réactions directe et inverse $OH+H_2 = H_2O+H$ ont une influence sur les profils de concentration en oxygène atomique entre 150 et $400 \mu s$, mais moins importante que la réaction étudiée.

L'analyse de cette étude de sensibilité nous permet de conclure sur la possibilité de préciser la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, au moins durant les 150 premières microsecondes. Au delà de ce temps d'observation, les incertitudes sur les constantes de vitesse des autres réactions sensibles peuvent être une source d'incertitude pour la détermination de la constante de vitesse de la réaction étudiée. L'influence des valeurs des constantes de vitesse des autres réactions sensibles est discutée ultérieurement.

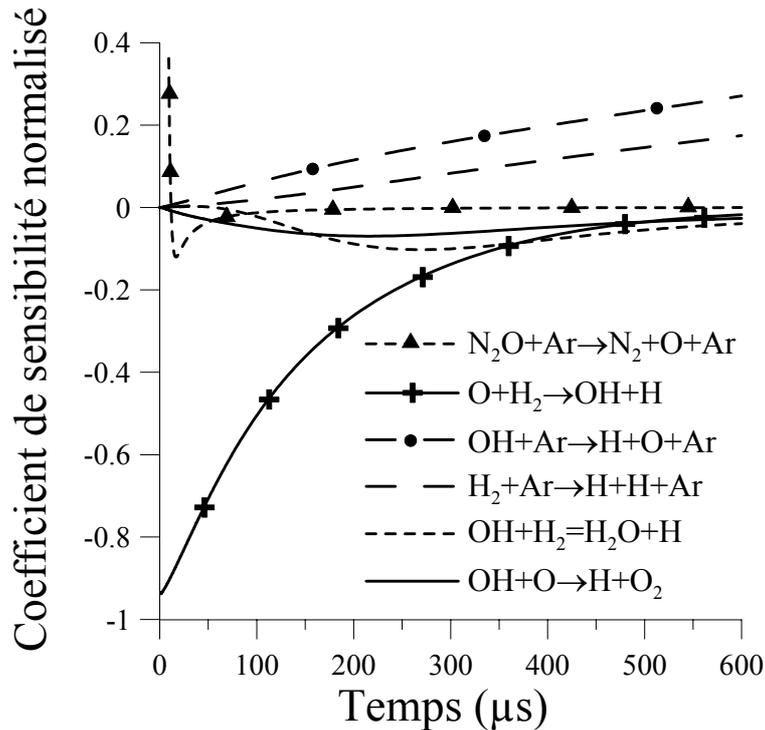


Figure 4-3 : Résultats de l'étude de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, réalisée sur le mécanisme réactionnel détaillé. $T_5 = 3000 \text{ K}$, $P_5 = 250 \text{ kPa}$, $X_{N_2O} = 20 \text{ ppmv}$, $X_{H_2} = 50 \text{ ppmv}$.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Expression de la constante de vitesse en fonction de la température

Une vingtaine d'expériences a été réalisée avec trois mélanges, contenant les fractions molaires respectives en N_2O/H_2 (exprimées en ppmv) : 21,0/55,6 ; 26,3/67,5 et 12,0/35,1, dilués dans l'argon. Le domaine de température T_5 s'étendait de 2691 K à 3356 K, pour des pressions P_5 comprises entre 236 et 275 kPa. Pour chaque expérience, le profil d'absorption enregistré a été converti en profil de concentration en oxygène atomique, à l'aide de la courbe d'étalonnage. La constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ a alors été ajustée dans le mécanisme réactionnel détaillé afin que le profil simulé concorde avec le profil expérimental. Le Tableau 4-3 rassemble les conditions expérimentales et les constantes de vitesse déduites. La Figure 4-4 présente un exemple d'exploitation d'une expérience. La Figure 4-5 présente les constantes de vitesse obtenues, portées en fonction de l'inverse de la température d'étude. Cette représentation permet de déduire une expression de la constante de vitesse, sous la forme d'une loi d'Arrhénius : $k = A \exp(-\theta/T)$, où $\theta = E/R$ est la température d'activation. Nous avons obtenu pour la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, entre 2691 et 3356 K, la loi d'Arrhénius suivante :

$$k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = (9,25 \pm 3,15) \cdot 10^{14} \exp[-(9740 \pm 985)/T(\text{K})].$$

L'écart moyen entre cette corrélation et les points expérimentaux est de $\pm 8\%$.

La théorie des collisions permet d'explicitier le facteur préexponentiel d'une constante de vitesse d'une réaction bimoléculaire $A+B \rightarrow P$ en fonction de la fréquence de collision entre les espèces réactives Z_{AB} (chapitre 2). Si nous appliquons cette théorie à la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, nous obtenons $Z_{O-H_2}/[O][H_2] = 9,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, à 3000 K (le centre de notre domaine de températures), en prenant comme diamètres moléculaires de O et H_2 les distances intermoléculaires à potentiel d'interaction nul proposées dans la base de données sur les propriétés de transport de SANDIA (Kee et coll., 1986). Cette valeur est en très bon accord avec le facteur préexponentiel $A = 9,25 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que nous avons obtenu, ce qui supposerait que le facteur stérique est proche de 1.

T_5 (K)	P_5 (kPa)	X_{N_2O} (ppmv)/ X_{H_2} (ppmv)	k_{O+H_2} ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
2691	255	26,3/67,5	$2,75 \cdot 10^{13}$
2695	274	21,0/55,6	$2,60 \cdot 10^{13}$
2717	275	21,0/55,6	$2,65 \cdot 10^{13}$
2753	248	26,3/67,5	$2,50 \cdot 10^{13}$
2763	273	21,0/55,6	$2,55 \cdot 10^{13}$
2766	257	12,0/35,1	$2,30 \cdot 10^{13}$
2766	271	12,0/35,1	$3,15 \cdot 10^{13}$
2790	249	26,3/67,5	$2,20 \cdot 10^{13}$
2797	248	26,3/67,5	$3,15 \cdot 10^{13}$
2836	252	12,0/35,1	$3,05 \cdot 10^{13}$
2837	261	12,0/35,1	$2,95 \cdot 10^{13}$
2845	252	21,0/55,6	$3,30 \cdot 10^{13}$
2869	246	26,3/67,5	$3,15 \cdot 10^{13}$
2895	261	21,0/55,6	$3,35 \cdot 10^{13}$
2927	269	21,0/55,6	$3,80 \cdot 10^{13}$
2945	249	26,3/67,5	$3,10 \cdot 10^{13}$
2963	258	21,0/55,6	$3,60 \cdot 10^{13}$
2967	245	12,0/35,1	$3,25 \cdot 10^{13}$
2984	251	26,3/67,5	$3,65 \cdot 10^{13}$
2992	249	21,0/55,6	$2,95 \cdot 10^{13}$
3006	236	26,3/67,5	$4,20 \cdot 10^{13}$
3035	268	12,0/35,1	$3,80 \cdot 10^{13}$
3082	258	26,3/67,5	$4,00 \cdot 10^{13}$
3129	249	26,3/67,5	$4,20 \cdot 10^{13}$
3133	251	26,3/67,5	$3,60 \cdot 10^{13}$
3212	262	12,0/35,1	$4,25 \cdot 10^{13}$
3216	252	12,0/35,1	$4,00 \cdot 10^{13}$
3245	248	26,3/67,5	$5,20 \cdot 10^{13}$
3356	252	21,0/55,6	$5,50 \cdot 10^{13}$

Tableau 4-3 : Constantes de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ déduites des expériences et de la modélisation, entre 2691 et 3356 K, avec des mélanges $N_2O/H_2/Ar$ et pour des pressions P_5 comprises entre 236 et 275 kPa.

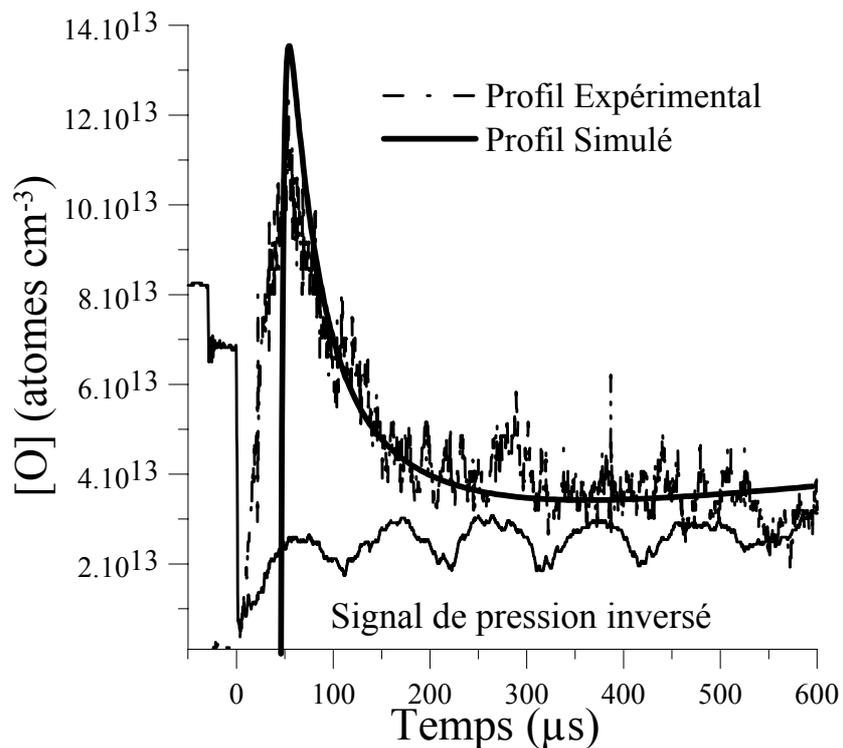


Figure 4-4 : Exemple d'exploitation d'une expérience. $T_5 = 2945$ K, $P_5 = 249$ kPa, 26,3 ppmv de N_2O et 67,5 ppmv de H_2 , diluées dans l'argon.

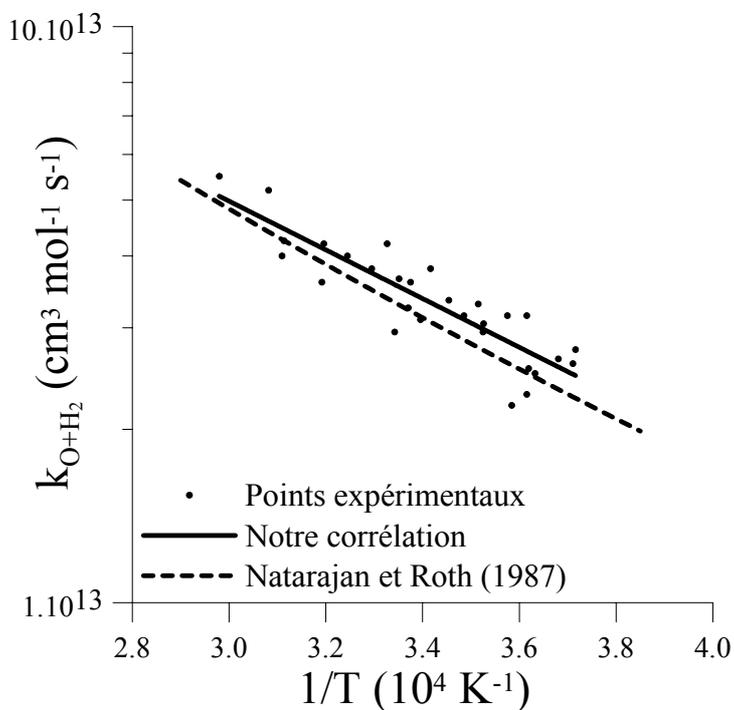


Figure 4-5 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ en fonction de l'inverse de la température (entre 2500 et 3570 K).

Remarque : comme nous pouvons le voir sur la Figure 4-5, le temps initial du profil simulé en oxygène atomique est décalé par rapport à celui du profil expérimental. Ceci résulte du fait que la résolution spatio-temporelle de notre dispositif d'analyse ne nous permet pas de reproduire la rapide formation initiale en oxygène atomique, issue de la décomposition quasi-instantanée du protoxyde d'azote (chapitre 3). Nous avons dû tenir compte de ce décalage pour chaque expérience. Nous examinons dans le paragraphe qui suit l'influence de ce décalage sur la détermination de k_{O+H_2} .

4.3.2 Incertitude sur la constante de vitesse proposée

Il est nécessaire de quantifier l'influence qu'ont les paramètres expérimentaux sur l'évaluation de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$. Dans cette partie sont discutés successivement l'effet de l'incertitude sur le positionnement du profil simulé par rapport au profil expérimental, la température, la pression, la composition des mélanges, la courbe d'étalonnage, les constantes de vitesse des autres réactions sensibles du mécanisme réactionnel utilisé pour les simulations. Est également considérée l'influence des impuretés et des espèces pouvant absorber à la longueur d'onde d'étude.

Influence du temps de réponse et du temps de montée de l'ARAS

Pour cette étude, la rapide formation initiale en oxygène atomique (augmentation de concentration quasi verticale entre 2600 et 3300 K) ne peut être reproduite sur nos signaux expérimentaux. Pour chaque expérience, nous avons donc estimé un temps de décalage entre la simulation et l'expérience. L'appréciation de cette correction était d'autant plus délicate que pour la majorité des signaux expérimentaux, il était difficile de distinguer clairement la position du maximum en oxygène atomique. Nous avons estimé à $\pm 5\%$ l'incertitude maximale sur l'évaluation de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ due à l'incertitude sur le positionnement du profil simulé par rapport au profil expérimental. Notons que nous avons choisi nos conditions expérimentales de telle sorte que la consommation de l'oxygène atomique (via la réaction étudiée) était suffisamment lente pour ne pas introduire d'incertitude supplémentaire sur la détermination de sa constante de vitesse.

Influence de la précision sur la température T_5 et sur la pression P_5

Dans le cas de notre dispositif expérimental, la précision sur la température T_5 , calculée à partir de la mesure de la célérité de l'onde de choc incidente, est de $\pm 0,9\%$. Compte tenu du domaine de température que nous avons étudié, cela correspond à une déviation moyenne de l'ordre de ± 30 K. La Figure 4-6 illustre l'évolution du profil simulé lorsque la température varie de ± 30 K, pour une expérience réalisée à $T_5 = 2984$ K, $P_5 = 251$ kPa, avec 26,3 ppmv de N_2O et 67,5 ppmv de H_2 . Nous obtenons la superposition des courbes durant les 200 premières microsecondes du temps d'observation, période durant laquelle la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ est la plus sensible. Ensuite, la variation du profil simulé

reste très négligeable par rapport au bruit du signal expérimental. Aussi, pouvons nous estimer que l'incertitude sur la température n'entraîne aucune erreur notable sur la détermination de la constante de vitesse.

Une étude analogue, réalisée sur l'influence de la pression ($\Delta P_5 = \pm 2 \%$) montre là encore que l'incertitude sur la pression est suffisamment petite pour ne pas engendrer d'erreur notable sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$.

Influence de la précision sur la composition des mélanges.

Les mélanges étant très dilués dans l'argon, seules les incertitudes sur les concentrations en protoxyde d'azote et en hydrogène moléculaire sont à considérer. Compte tenu des compositions des mélanges utilisés, de la précision des manomètres capacitifs situés sur le dispositif de préparation des mélanges et des dilutions successives réalisées, les fractions molaires en N_2O et H_2 sont déterminées à 1,3 % près. La Figure 4-7 présente la variation du profil simulé avec les concentrations en N_2O et H_2 . En tenant compte de l'incertitude sur la composition des mélanges, une correction maximale de $\pm 5 \%$ est à apporter à la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, pour retrouver l'ajustement optimal (au moins jusqu'à un temps d'observation de 200 μs).

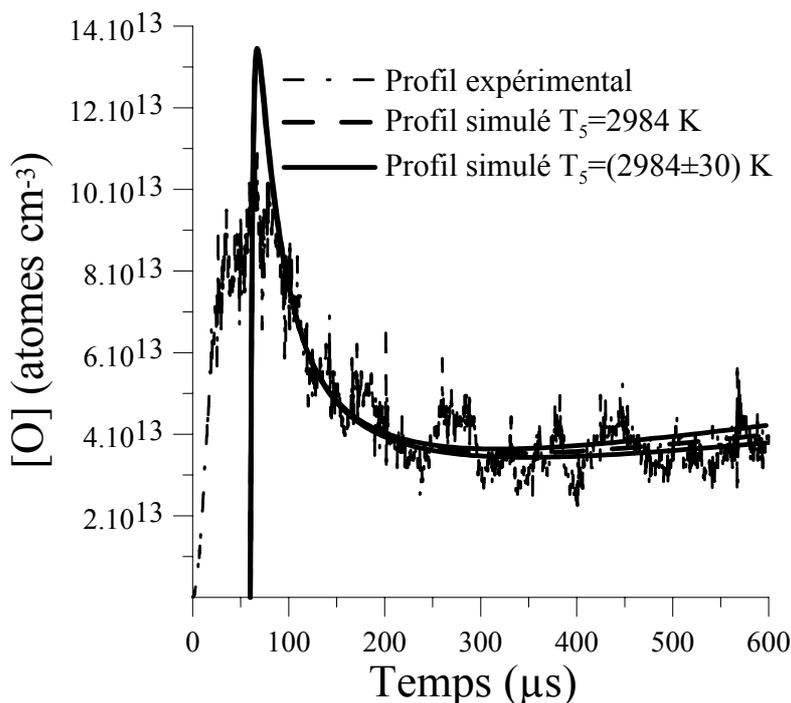


Figure 4-6 : Evolution du profil simulé en tenant compte de l'incertitude sur la température, pour une expérience réalisée à $T_5 = 2984 K$, $P_5 = 251kPa$, avec 26,3 ppmv de N_2O et 67,5 ppmv de H_2 diluées dans l'argon.

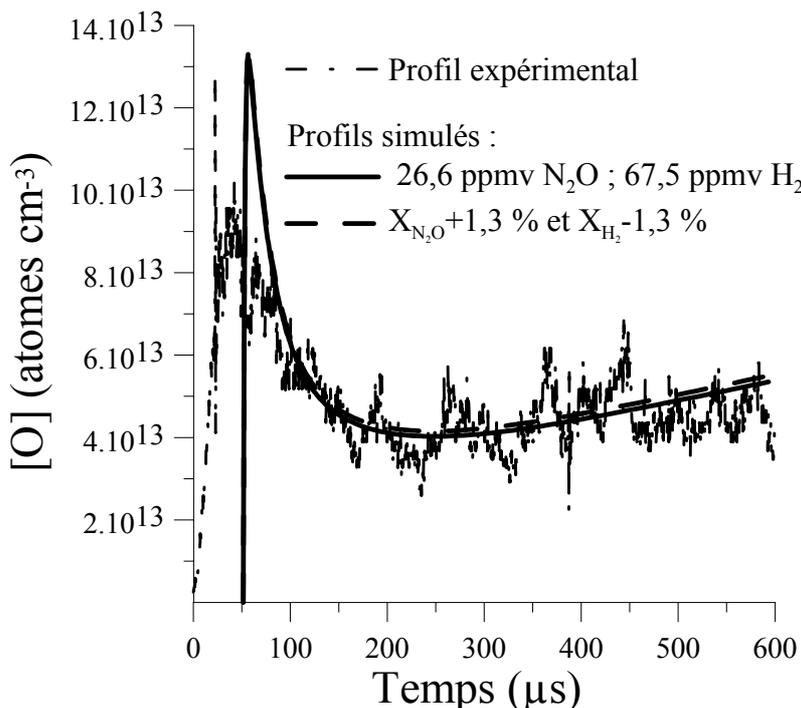


Figure 4-7 : Evolution du profil simulé en tenant compte de l'incertitude sur la composition du mélange, pour une expérience réalisée à $T_5 = 3129 \text{ K}$, $P_5 = 249 \text{ kPa}$.

Influence de la courbe d'étalonnage

Nous estimons à $\pm 10 \%$ l'incertitude sur le calcul de la concentration en oxygène atomique à partir de la courbe d'étalonnage et du signal d'absorption. Cette incertitude engendre une imprécision sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ de $\pm 15 \%$. L'incertitude sur les paramètres de la courbe d'étalonnage constitue la majeure source d'erreur sur la détermination de k_2 .

Influence des constantes de vitesse des autres réactions sensibles du mécanisme

Les études de sensibilité montrent que seulement 6 réactions de notre mécanisme réactionnel sont indispensables à l'établissement du profil simulé de l'oxygène atomique. Le Tableau 4-4 présente les constantes de vitesse de ces réactions avec leurs incertitudes respectives. Notons que l'incertitude sur la valeur de la constante de vitesse directe entraîne la même incertitude sur la constante de vitesse inverse. La Figure 4-8 présente l'évolution du profil de l'oxygène atomique avec la valeur de la constante de vitesse de la réaction que nous avons étudié. Celui-ci est considérablement modifié au niveau de la phase de consommation de O et jusqu'à $300 \mu\text{s}$ de temps d'observation. Une incertitude de $\pm 20 \%$ sur cette constante de vitesse permet d'encadrer le bruit du signal expérimental, là où la réaction est la plus sensible.

Une représentation analogue avec les 5 autres réactions sensibles du mécanisme réactionnel est présentée sur la Figure 4-9 (nous avons augmenté ou diminué les constantes de vitesse de leurs incertitudes respectives de manière à éviter les compensations). L'écart entre le meilleur profil simulé et ceux tenant compte des incertitudes sur les constantes de vitesse de ces réactions est significatif à partir de 200 μs . Jusqu'à 200 μs , nous estimons au maximum à $\pm 8\%$ la correction à apporter sur la valeur de k_{O+H_2} pour retrouver l'ajustement optimal.

Réaction	A	n	E/R	Incertitudes	Référence
1 $N_2O+Ar=O+N_2+Ar$	$9,30.10^{14}$	0	29924	40 %	Frank et Just 1985
2 $O+H_2=OH+H$	$9,25.10^{14}$	0	9740	20 %	Cette étude
3 $OH+Ar=H+O+Ar$	$1,20.10^{15}$	0	48100	50 %	Naudet et coll. 2001
4 $H_2+Ar=2H+Ar$	$2,23.10^{14}$	0	48350	30 %	Baulch et coll. 1994
5 $OH+H_2=H_2O+H$	$1,02.10^8$	1,60	1660	30 %	Baulch et coll. 1994
6 $H+O_2=OH+O$	$1,99.10^{14}$	0	8460	20 %	Baulch et coll. 1992

Tableau 4-4 : Constantes de vitesse des réactions influençant la cinétique de l'oxygène atomique, avec leurs incertitudes.

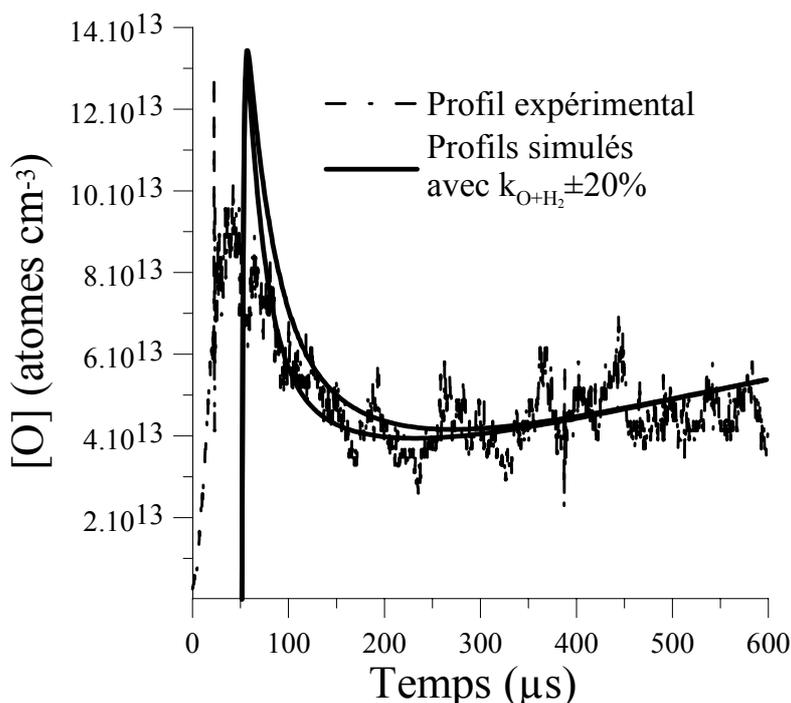


Figure 4-8 : Evolution du profil simulé en tenant compte d'une incertitude de $\pm 20\%$ sur la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$. $T_5 = 3129\text{ K}$, $P_5 = 249\text{ kPa}$, 26,3 ppmv N_2O et 67,5 ppmv H_2 diluées dans l'argon.

La valeur de la constante de vitesse de la réaction de dissociation du protoxyde d'azote n'a qu'une très faible influence en tout début du temps d'observation (principalement sur le

maximum de concentration en oxygène atomique). Nous avons remarqué sur certaines expériences, réalisées aux températures les plus élevées, un écart entre la courbe expérimentale et le profil simulé à partir de 300 μs . Ceci est dû au fait qu'en fin de temps d'observation, les réactions les plus sensibles sont les réactions à forte température d'activation : $OH+Ar \rightarrow H+O+Ar$ et $H_2+Ar \rightarrow 2H+Ar$.

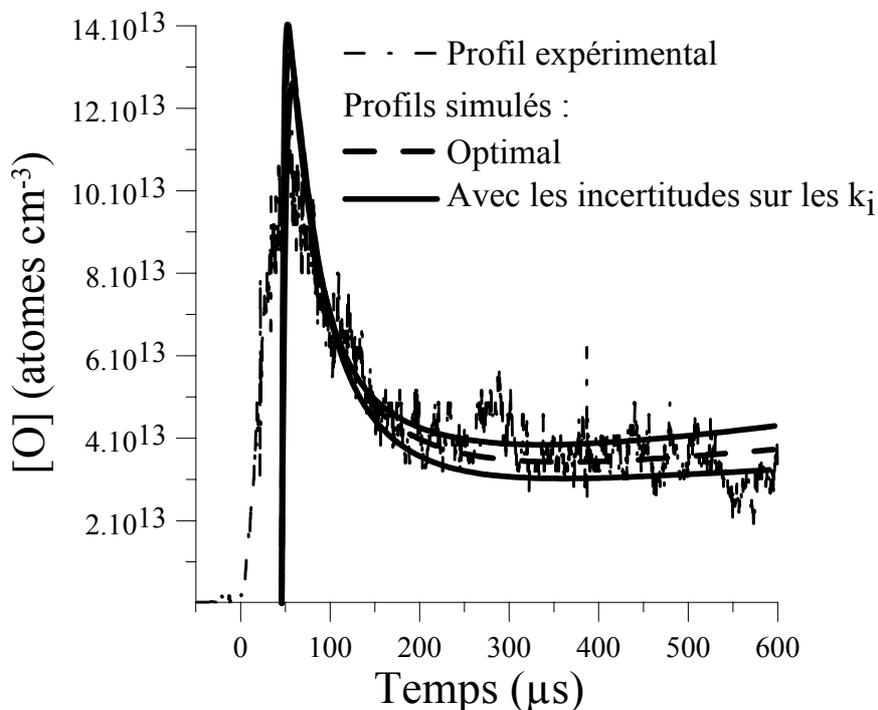


Figure 4-9 : Effet sur le profil simulé des incertitudes des constantes de vitesse k_i des réactions influençant la cinétique de l'oxygène atomique. $T_5 = 2945 \text{ K}$, $P_5 = 249 \text{ kPa}$, 26,3 ppmv N_2O et 67,5 ppmv H_2 diluées dans l'argon.

Influence des espèces absorbantes à 130,5 nm et des impuretés.

Frank et Just (1985) et Natarajan et Roth (1987) prennent en considération les absorptions à 130,5 nm liées aux espèces : N_2O , O_2 et NO et déduisent donc leurs contributions au signal d'absorption expérimental (diminuant ainsi globalement le signal de concentration en oxygène atomique). Pour notre étude, nous avons évalué, à l'aide des sections efficaces d'absorption proposées par Natarajan et Roth (1987), les absorptions maximales suivantes, respectivement pour N_2O et O_2 : 0,5 % et 3.10^{-3} % (NO ne figurant pas dans les espèces que nous avons considérées dans notre mécanisme réactionnel). Nous estimons donc que la contribution de ces espèces au signal d'absorption est négligeable et donc qu'aucune incertitude supplémentaire n'est à considérer. Concernant l'influence des impuretés, nous avons vérifié précédemment (chapitre 3) que sur notre domaine de température, nous pouvions négliger leurs apports.

☑ Incertitude globale

En supposant les différentes causes d'erreur sur la détermination de la constante de vitesse k_{O+H_2} indépendantes et non systématiques, Natarajan et Roth (1986) formulent l'incertitude globale u_0 en fonction des incertitudes individuelles u_i selon : $u_0 = \sqrt{\sum (u_i)^2}$. En appliquant cette expression à notre étude, nous obtenons une incertitude globale inférieure à $\pm 20\%$ ($\pm 18,5\%$ exactement).

4.4 Discussion

Dans cette partie, nous comparons notre expression de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ avec les valeurs proposées dans la littérature, pour des températures supérieures à 2000 K (Figure 4-10).

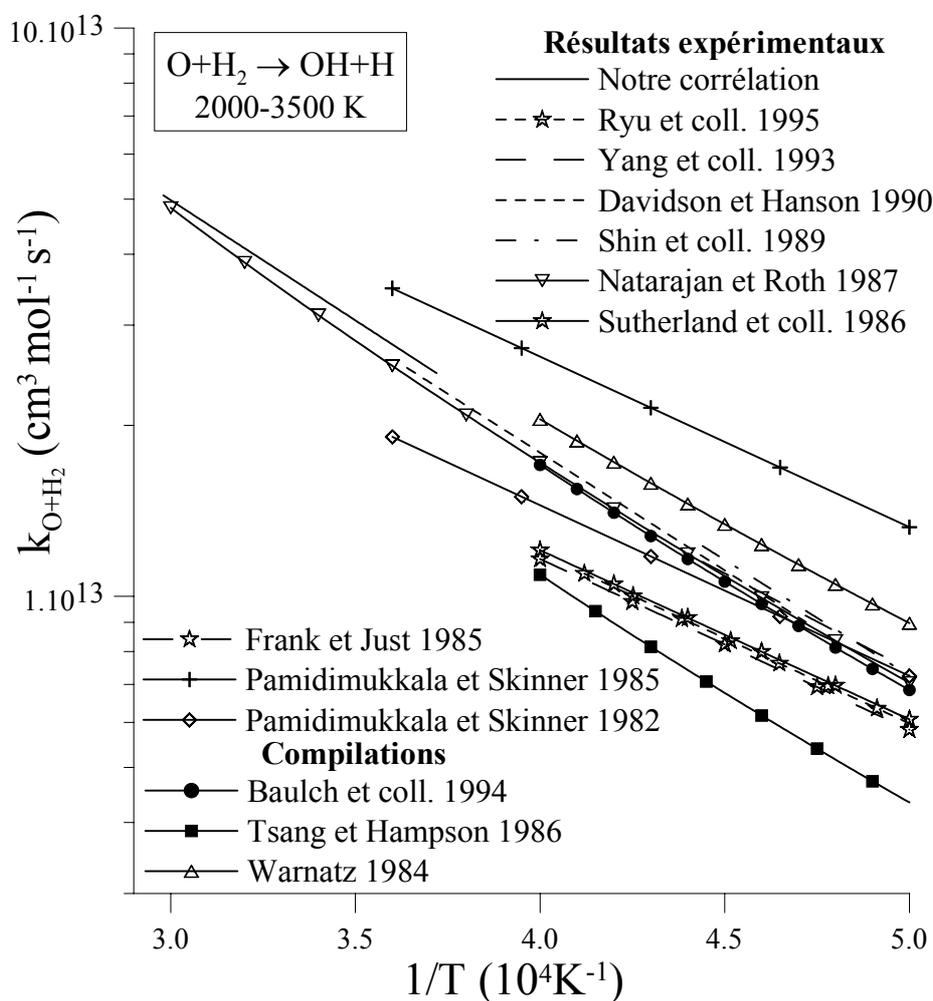


Figure 4-10 : Comparaison entre notre résultat et ceux de la littérature, pour la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, entre 2000 et 3500 K.

Notre corrélation est en très bon accord avec la loi d'Arrhénius modifiée proposée par Natarajan et Roth (1987), obtenue sur l'intervalle de température 1713-3532 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 3,72 \cdot 10^6 T^{2,17} \exp(-4080/T(\text{K}))$. L'écart entre les valeurs de k_{O+H_2} calculées à partir de cette relation et celle que nous avons obtenue est inférieur à 3 %, sur le domaine de température 2690-3360 K. Natarajan et Roth (1987) considèrent une incertitude globale de $\pm 25\%$ sur leur expression, tenant compte uniquement de l'incertitude sur l'évaluation de la température T_5 et de l'incertitude sur la courbe d'étalonnage de leur dispositif ARAS. Ils estiment négligeable l'influence des valeurs des constantes de vitesse des autres réactions sensibles de leur mécanisme réactionnel. Ce dernier est légèrement différent du nôtre. En particulier, Natarajan et Roth (1987) ne tiennent pas compte de la réaction de dissociation du radical OH, bien que cette réaction exerce une influence significative sur le profil de l'oxygène atomique à partir de 2800 K (Figure 4-11). Sur la Figure 4-12, nous comparons, pour des conditions identiques, les simulations obtenues avec le mécanisme réactionnel utilisé par Natarajan et Roth (1987) et le nôtre. Nous remarquons que lorsque la réaction de dissociation de OH est ajoutée au mécanisme de Natarajan et Roth (1987), le profil en oxygène atomique résultant s'ajuste parfaitement avec le nôtre. Cette différence entre nos deux mécanismes peut donc être une explication du faible écart entre nos deux déterminations.

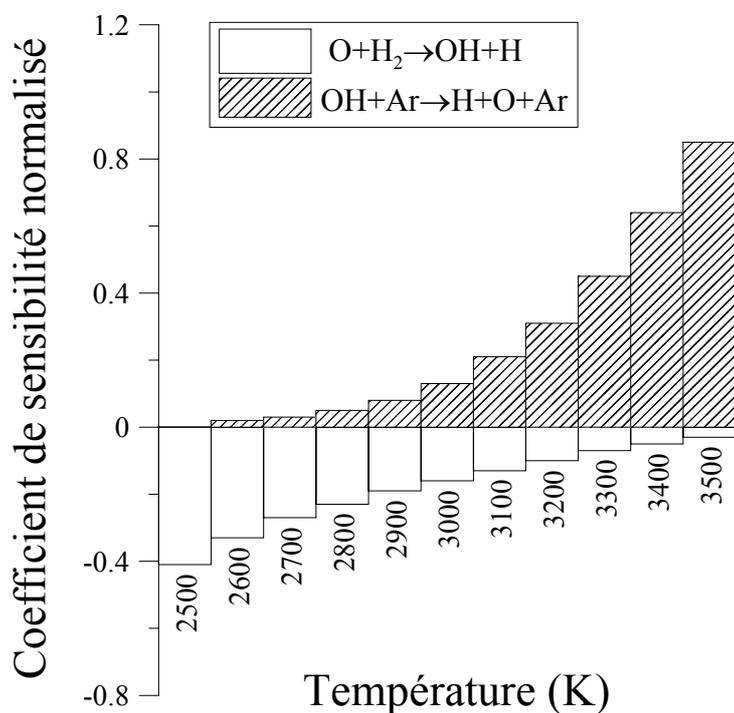


Figure 4-11 : Evolution avec la température du coefficient de sensibilité normalisé, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, des réactions $O+H_2 \rightarrow OH+H$ et $OH+Ar \rightarrow H+O+Ar$. Temps d'observation = 250 μs , $P_5 = 250 \text{ kPa}$, 20 ppmv N_2O /50 ppmv H_2/Ar .

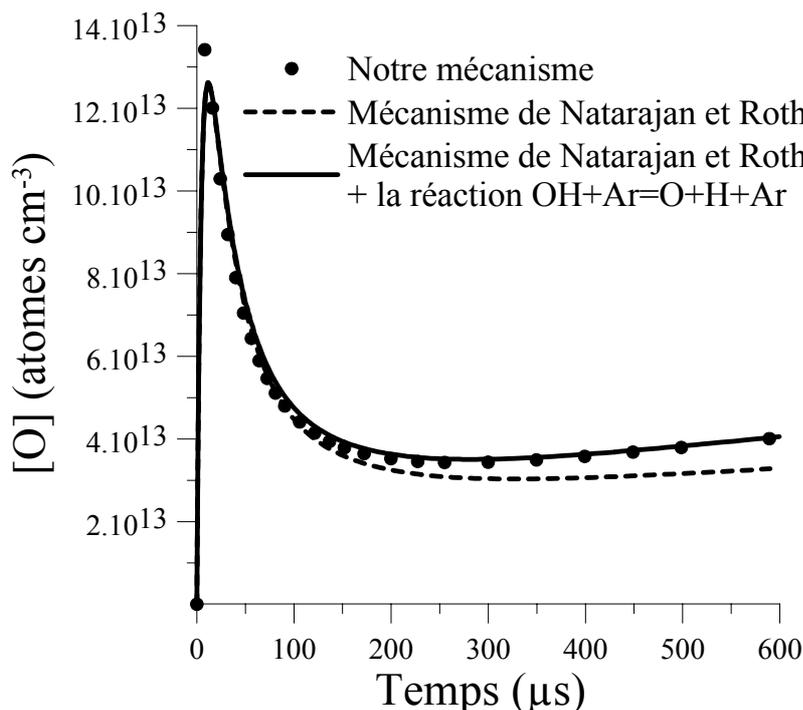


Figure 4-12 : Comparaison entre notre mécanisme réactionnel et celui de Natarajan et Roth (1987). $T_5 = 2945$ K, $P_5 = 249$ kPa, 26,3 ppmv N_2O et 67,5 ppmv H_2 diluées dans l'argon.

Natarajan et Roth (1987) d'une part et Frank et Just (1985) d'autre part semblent avoir utilisé le même mécanisme réactionnel, la même méthode de détermination de la constante de vitesse et les mêmes conditions expérimentales. Pourtant l'écart entre leurs résultats passe de 12 % à 1700 K à 34 % à 2500 K. Cela confirmerait que les conditions expérimentales et les incertitudes sur les constantes de vitesse des réactions du mécanisme ne constituent pas la source majeure d'incertitude sur l'évaluation de k_{O+H_2} .

Le résultat de notre étude est dans la continuité, à de plus hautes températures, de l'étude expérimentale de Davidson et Hanson (1990). De même, les écarts entre nos valeurs et celles obtenues par de Shin et coll. (1989), ainsi que les expressions recommandées par Baulch et coll. (1992 et 1994) et Warnatz (1984) n'excèdent pas les 3 %.

En revanche, par comparaison avec les études de Ryu et coll. (1995), de Sutherland et coll. (1986) et Frank et Just (1985) et par extension à notre domaine de températures, nous trouvons un écart avec nos résultats de l'ordre de 30 %. Pamidimukkala et Skinner (1982 et 1985) proposent la même énergie d'activation que Ryu et coll. (1995), Sutherland et coll. (1986) et Frank et Just (1985), mais un facteur préexponentiel supérieur. Les écarts entre notre expression et celles de Pamidimukkala et Skinner (1982 et 1985) sont respectivement de + 22 et - 8 %. Yang et coll. (1993) proposent des paramètres d'Arrhénius intermédiaires entre ceux de Ryu et coll. (1995) et les nôtres, avec une incertitude estimée à ± 15 %, tenant compte

de l'incertitude sur les constantes de vitesse des réactions formant le mécanisme réactionnel. Leurs valeurs sont inférieures aux nôtres de seulement 13 %.

Sur le domaine de température que nous avons étudié, le logarithme de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ présente un comportement linéaire en fonction de l'inverse de la température. En revanche, sur un domaine de température plus large, les résultats de la littérature suggèrent une augmentation de l'énergie d'activation avec la température (Tableau 4-5). Garrett et Truhlar (1986), qui ont estimé les valeurs de la constante de vitesse à partir de calculs *ab initio* (méthode des variations) entre 250 et 2400 K, notent qu'il est « trompeur » de comparer leurs faibles énergies d'activation à celles déterminées expérimentalement sur un large domaine de température et proposées dans la littérature, en raison de la variation de l'énergie d'activation avec la température. En effet, ils constatent que cette réaction possède plus d'une surface d'énergie potentielle minimale, donc finalement plusieurs états de transition possibles, dont la probabilité d'existence dépend de la température considérée. Natarajan et Roth (1987), qui ont travaillé sur un large domaine de température (1716-3532), proposent une loi d'Arrhénus modifiée pour cette constante de vitesse. Gardiner et coll. (1973) et Zellner (1984) expliquent la variation de l'énergie d'activation avec la température, par la participation croissante des états excités des réactifs (en particulier H_2).

Domaine de température	$k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	Référence
400-1000 K	$3,33 \cdot 10^{13} \exp(-5049/T(\text{K}))$	Garrett et Truhlar (1986)
1424-2427 K	$1,88 \cdot 10^{14} \exp(-6897/T(\text{K}))$	Ryu et coll. (1995)
1600-2250 K	$3,70 \cdot 10^{14} \exp(-7818/T(\text{K}))$	Yang et coll. (1993)
2120-2750 K	$8,13 \cdot 10^{14} \exp(-9540/T(\text{K}))$	Davidson et Hanson (1990)
2690-3360 K	$9,25 \cdot 10^{14} \exp(-9740/T(\text{K}))$	notre étude

Tableau 4-5 : Evolution avec la température de l'énergie d'activation de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$.

4.5 Extension des mesures à de plus basses températures

Nous avons effectué des expériences supplémentaires, à des températures T_5 inférieures à 2600 K, afin de vérifier que sur un large domaine de température, la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ ne suit pas une loi d'Arrhénus simple. Compte tenu du dimensionnement de notre tube à choc, pour atteindre des températures T_5 dans l'intervalle 2000-2600 K, nous avons dû utiliser les deux méthodes suivantes :

- i) l'azote moléculaire comme gaz piston (avec l'argon comme gaz diluant)
- ii) l'azote moléculaire comme gaz diluant (avec l'hélium alors comme gaz piston).

4.5.1 Etalonnage de l'ARAS de l'oxygène

Comme notre courbe d'étalonnage avait été établie sur l'intervalle de température T_5 : 2492-3965 K, il était dans un premier temps nécessaire de vérifier que les paramètres de la loi de Beer-Lambert modifiée (σ et n) trouvés précédemment étaient toujours valables sur un domaine plus étendu de températures. Les résultats de ce nouvel étalonnage sont répertoriés dans le Tableau 4-6 et présentés sur la Figure 4-13.

A partir de ces nouvelles mesures nous déterminons la loi de Beer-Lambert modifiée aboutissant à la corrélation suivante entre l'absorption et la concentration en atomes d'oxygène $[O]$: $\text{Absorption} = 1 - \exp(-7,80 \cdot 10^{-11} \times 1 \times [O]^{0,67})$, avec un écart moyen par rapport aux points expérimentaux de $\pm 9\%$. La légère évolution de la courbe d'étalonnage résulte probablement d'une perte de sensibilité de notre dispositif d'analyse (plus que d'une dépendance de la section d'extinction σ avec la température).

	X_{N_2O} (ppmv)	T_5 (K)	P_5 (kPa)	A (%)	$[O]$ (atomes cm^{-3})
(a)	5,70	2428	297	65,0	$5,05 \cdot 10^{13}$
(b)	5,70	2459	55	27,0	$9,23 \cdot 10^{12}$
(b)	5,70	2298	78	35,0	$1,40 \cdot 10^{13}$
(b)	10,35	2250	77	51,5	$2,56 \cdot 10^{13}$
(b)	10,35	2324	73	48,0	$2,35 \cdot 10^{13}$
(b)	10,35	2330	66	44,0	$2,12 \cdot 10^{13}$
(b)	10,35	2356	60	43,5	$1,91 \cdot 10^{13}$
(b)	10,35	2469	55	40,0	$1,67 \cdot 10^{13}$
(b)	10,35	2330	67	43,0	$2,15 \cdot 10^{13}$
(a)	10,35	2402	264	77,0	$8,23 \cdot 10^{13}$
(a)	10,35	2427	262	75,0	$8,09 \cdot 10^{13}$
(b)	17,00	2360	74	57,5	$3,86 \cdot 10^{13}$
(b)	17,00	2244	78	68,0	$4,28 \cdot 10^{13}$
(b)	17,00	2406	58	54,5	$2,97 \cdot 10^{13}$
(b)	17,00	2242	90	64,5	$4,94 \cdot 10^{13}$
(b)	17,00	2348	72	58,0	$3,77 \cdot 10^{13}$
(b)	4,00	2478	56	20,5	$6,55 \cdot 10^{12}$
(b)	4,00	2440	60	21,5	$7,12 \cdot 10^{12}$
(b)	4,00	2412	74	28,5	$8,89 \cdot 10^{12}$
(a)	4,00	2422	283	59,0	$3,38 \cdot 10^{13}$
(b)	50,40	2488	58	79,0	$8,51 \cdot 10^{13}$
(b)	50,40	2337	70,3	84,5	$1,09 \cdot 10^{14}$
(b)	50,40	2353	63	80,0	$9,77 \cdot 10^{13}$
(b)	50,40	2373	69	82,0	$1,06 \cdot 10^{14}$
(b)	90,10	2438	61	89,0	$1,63 \cdot 10^{14}$
(b)	90,10	2334	67	88,0	$1,87 \cdot 10^{14}$
(b)	90,10	2576	58	85,0	$1,47 \cdot 10^{14}$

Tableau 4-6 : Résultats des expériences pour l'étalonnage de l'ARAS de l'oxygène entre 2242 et 2576 K, (a) avec He utilisé comme gaz piston et (b) avec N_2 .

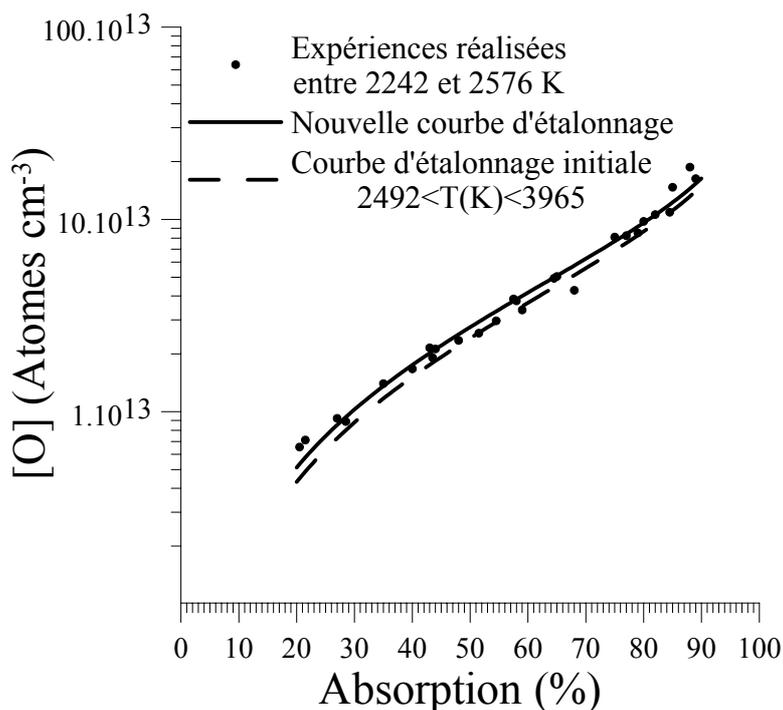


Figure 4-13 : Nouvelle courbe d'étalonnage établie avec des expériences réalisées entre 2242 et 2576 K, avec N_2 ou He comme gaz piston.

4.5.2 Mécanisme réactionnel

L'utilisation de l'azote moléculaire (comme gaz diluant ou comme gaz piston) permet d'obtenir des températures T_5 , derrière l'onde de choc réfléchie, inférieures à 2600 K ; mais les pressions P_5 correspondantes sont également plus faibles (Tableau 4-6). Dans ces conditions, la dissociation du protoxyde d'azote n'est plus quasi-instantanée et nous ne pouvons plus négliger certaines réactions faisant intervenir N_2O . Aussi pour étudier la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ à des températures inférieures à 2600 K, nous avons ajouté à notre mécanisme réactionnel initial les réactions présentées dans le Tableau 4-7.

Pour les expériences réalisées avec l'azote moléculaire comme gaz diluant, le mécanisme réactionnel est identique ; seule la nature du partenaire de collision change. Nous avons considéré un facteur d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon comme partenaire de collision de 2,1 (Tableau 4-8). Cette valeur a été obtenue par Jerig et coll. (1990) pour la réaction $O_2+M \rightarrow 2O+M$. Dans la littérature et pour le système H/N/O, l'efficacité collisionnelle de l'azote moléculaire retenue est généralement deux fois plus élevée que celle de l'argon (selon la réaction considérée : $1,2 < k_{M=N_2} / k_{M=Ar} < 2,6$).

Comme pour l'étude de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ vers 3000 K, la vitesse de dissociation de N_2 n'étant appréciable qu'à très haute température, nous n'avons eu à considérer que les réactions faisant intervenir N_2 comme partenaire de collision.

	Réaction	A	n	E/R	Référence
27	$N_2O+O=N_2+O_2$	$1,00.10^{14}$	0	14100	Hanson et Salimian (1984)
28	$N_2O+O=NO+NO$	$6,92.10^{13}$	0	13400	Hanson et Salimian (1984)
29	$N_2O+H=N_2+OH$	$7,60.10^{13}$	0	7600	Hanson et Salimian (1984)

Tableau 4-7 : Réactions ajoutées au mécanisme réactionnel initial, pour l'étude de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ entre 2000 et 2600 K.

	Réaction	A	n	E/R	Référence
1	$N_2O+N_2=O+2N_2$	$1,98.10^{15}$	0	29924	k_{Ar} Frank et Just (1985) $\times 2,1$
3	$OH+N_2=H+O+N_2$	$2,55.10^{15}$	0	48100	k_{Ar} Naudet (2001) $\times 2,1$
4	$H_2+N_2=2H+N_2$	$4,74.10^{14}$	0	48350	k_{Ar} Baulch et coll. (1994) $\times 2,1$
7	$H_2O+N_2=H+OH+N_2$	$2,68.10^{14}$	0	50323	k_{Ar} Bopp et coll. (1978) $\times 2,1$
18	$O_2+N_2=2O+N_2$	$7,23.10^{14}$	0	55700	k_{Ar} Naudet (1999) $\times 2,1$

Tableau 4-8 : Constante de vitesse des réactions avec l'azote moléculaire comme partenaire de collision.

4.5.3 Etudes de sensibilité

La Figure 4-14 présente les résultats d'une étude de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, réalisée sur le mécanisme réactionnel détaillé dans les conditions suivantes : $X_{N_2O} = 50$ ppmv, $X_{H_2} = 200$ ppmv, $T_5 = 2400$ K et $P_5 = 60$ kPa, avec l'argon utilisé comme gaz diluant. Identiquement à l'analyse des études de sensibilité réalisées à de plus hautes températures, il apparaît que les constantes de vitesse de deux réactions exercent véritablement une influence significative sur le profil de l'oxygène atomique : la réaction de décomposition du protoxyde d'azote et la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$. Les réactions de dissociation du radical OH et de l'hydrogène moléculaire sont à cette température tout à fait négligeables (rappelons que ce sont des réactions à forte énergie d'activation). Les réactions directe et inverse $OH+H_2 = H_2O+H$ et la réaction directe $OH+O \rightarrow H+O_2$, ont la même influence à 2400 K et à 3000 K. Les réactions directe et inverse $OH+OH = H_2O+O$ ont également une importance appréciable sur le profil de l'oxygène atomique. En comparant la Figure 4-14 à la Figure 4-3, nous vérifions que la décomposition du protoxyde d'azote à 2400 K ne peut plus être considérée comme instantanée. Durant les 100 premières microsecondes, le profil de l'oxygène atomique est plus sensible à la valeur de la constante de vitesse de la réaction de décomposition de N_2O qu'à celle de la réaction étudiée. L'analyse de cette étude de sensibilité montre qu'il est possible de préciser la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, entre 100 et 800 μ s du temps d'observation, vers 2400 K, pour des mélanges $N_2O/H_2/Ar$ avec l'azote moléculaire comme gaz piston.

La Figure 4-15 présente les résultats d'une étude de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, réalisée sur le mécanisme réactionnel détaillé dans les

conditions suivantes : $X_{N_2O} = 45$ ppmv , $X_{H_2} = 200$ ppmv , $T_5 = 2200$ K et $P_5 = 160$ kPa , avec l'azote moléculaire comme gaz diluant. L'interprétation de cette figure est identique à la précédente. Nous notons seulement un décalage dans l'échelle des temps. D'après l'analyse de cette étude de sensibilité, nous pouvons préciser la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, entre 100 et 400 μs du temps d'observation, vers 2200 K, avec des mélanges $N_2O/H_2/N_2$.

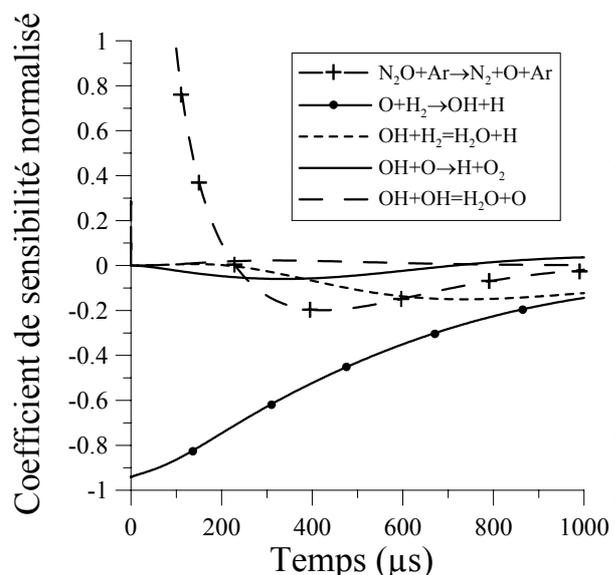


Figure 4-14 :

Résultats de l'étude de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, réalisée sur le mécanisme réactionnel détaillé à $T_5 = 2400$ K et $P_5 = 60$ kPa avec 50 ppmv de N_2O et 200 ppmv de H_2 diluées dans Ar..

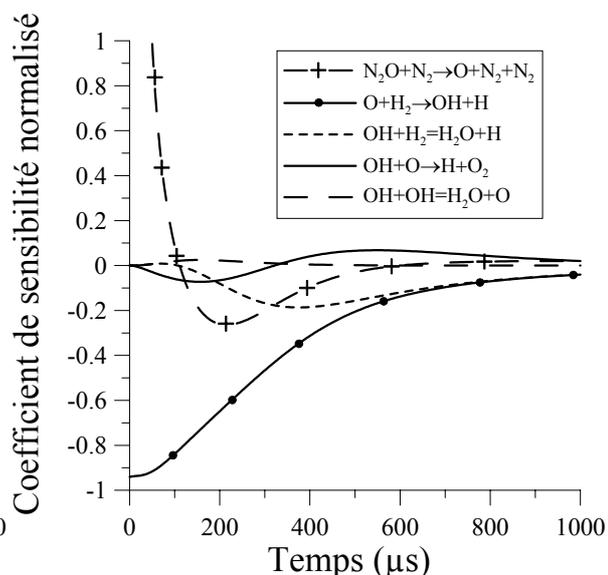


Figure 4-15 :

Résultats de l'étude de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, réalisée sur le mécanisme réactionnel détaillé, à $T_5 = 2200$ K et $P_5 = 160$ kPa avec 45 ppmv de N_2O et 200 ppmv de H_2 diluées dans N_2 .

4.5.4 Résultats expérimentaux entre 2000 et 2650 K

Deux mélanges dilués dans l'argon ont été utilisés pour les expériences avec l'azote moléculaire comme gaz piston, de fractions molaires respectives en N_2O/H_2 (exprimées en ppmv) : 50,0/201,4 et 51,5/193,6, avec $2149 < T_5 < 2638$ K et $43 < P_5 < 98$ kPa.

Pour les expériences avec l'azote moléculaire comme gaz diluant (et l'hélium comme gaz piston), le mélange utilisé contenait 45,0 ppmv de protoxyde d'azote et 207,9 ppmv d'hydrogène moléculaire, avec $2021 < T_5 < 2513$ K et $128 < P_5 < 183$ kPa.

La Figure 4-16 présente un exemple d'exploitation d'une expérience réalisée à $T_5 = 2390$ K. Le Tableau 4-9 rassemble les conditions expérimentales et les constantes de vitesse déduites. Enfin la Figure 4-17 présente l'ensemble des constantes de vitesse, portées en fonction de l'inverse de la température d'étude.

Nous obtenons à partir de cette représentation, l'expression d'Arrhénius suivante, entre 2021 et 3356 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = (8,8 \pm 0,9) \cdot 10^{14} \exp[-(9590 \pm 280)/T(\text{K})]$, avec un écart moyen entre cette corrélation et les points expérimentaux de $\pm 7\%$. L'écart entre cette nouvelle expression et celle proposée précédemment entre 2691 et 3356 K est inférieur à 2%.

Nous constatons une légère courbure de la constante de vitesse avec l'inverse de la température et proposons, sur le domaine de température étudié, l'expression d'Arrhénius modifiée suivante : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = (7,1 \pm 0,7) \cdot 10^6 T^{2,1} \exp[-(4140 \pm 280)/T(\text{K})]$, avec là encore un écart moyen entre cette corrélation et les points expérimentaux de $\pm 7\%$. Sur ce domaine de température, l'écart moyen entre les valeurs de k_{O+H_2} calculées à partir de cette expression et celle proposée par Natarajan et Roth (1987) est inférieur à 8%.

De façon analogue à la première série d'expériences (entre 2691 et 3356 K), l'étude de l'influence des incertitudes de différents paramètres expérimentaux sur l'évaluation de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, conduit à une incertitude globale de l'ordre de 20%, entre 2021 et 2638 K. L'incertitude sur l'expression d'Arrhénius modifiée proposée est donc estimée à $\pm 20\%$.

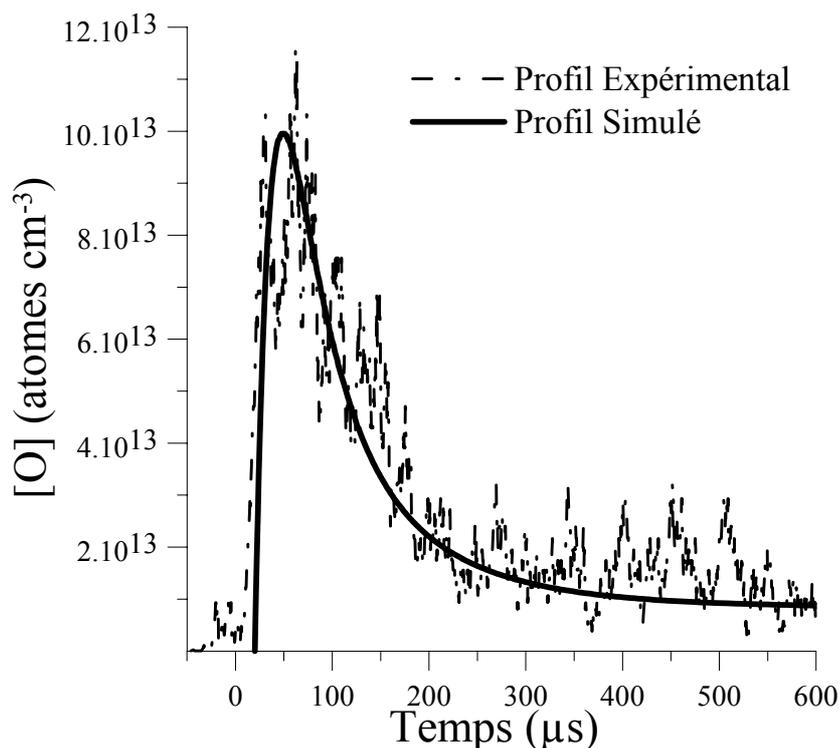


Figure 4-16 : Exemple d'exploitation d'une expérience. $T_5 = 2390 \text{ K}$, $P_5 = 140 \text{ kPa}$, 45 ppmv de N_2O , 207,9 ppmv de H_2 diluées dans N_2 .

	T_5 (K)	P_5 (kPa)	X_{N_2O} (ppmv)/ X_{H_2} (ppmv)	k_{O+H_2} ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
(a)	2021	183	45,0/207,9	$8,50 \cdot 10^{12}$
(a)	2123	166	45,0/207,9	$9,40 \cdot 10^{12}$
(a)	2278	148	45,0/207,9	$1,30 \cdot 10^{13}$
(a)	2331	144	45,0/207,9	$1,40 \cdot 10^{13}$
(a)	2390	140	45,0/207,9	$1,55 \cdot 10^{13}$
(a)	2513	128	45,0/207,9	$1,90 \cdot 10^{13}$
(b)	2149	98	51,5/193,6	$9,95 \cdot 10^{12}$
(b)	2254	56	50,0/201,4	$1,20 \cdot 10^{13}$
(b)	2285	64	50,0/201,4	$1,40 \cdot 10^{13}$
(b)	2288	49	50,0/201,4	$1,30 \cdot 10^{13}$
(b)	2323	81	51,5/193,6	$1,40 \cdot 10^{13}$
(b)	2408	54	51,5/193,6	$1,60 \cdot 10^{13}$
(b)	2504	48	51,5/193,6	$1,75 \cdot 10^{13}$
(b)	2638	43	51,5/193,6	$2,30 \cdot 10^{13}$

Tableau 4-9 : Constantes de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ déduites des expériences supplémentaires réalisées entre 2021 et 2638 K, (a) avec des mélanges $N_2O/H_2/N_2$ et He comme gaz piston et (b) avec des mélanges $N_2O/H_2/Ar$ et N_2 comme gaz piston.

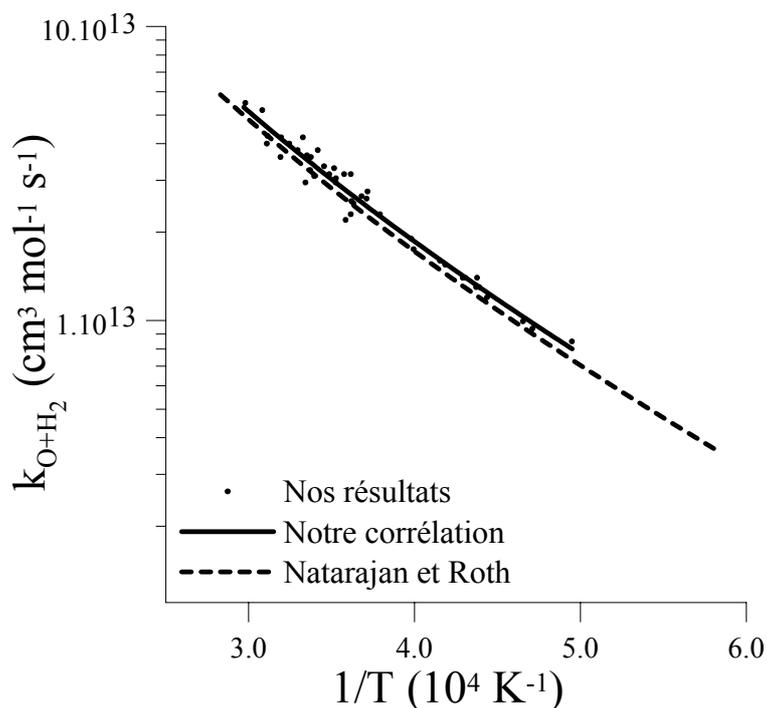


Figure 4-17 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ en fonction de l'inverse de la température (entre 1670 et 4000K).

4.6 Conclusion

Nous avons utilisé la Spectrophotométrie d’Absorption par Résonance Atomique pour mesurer des profils d’oxygène atomique, formés derrière une onde de choc réfléchie, à partir de mélanges très dilués contenant du protoxyde d’azote et de l’hydrogène moléculaire. Ces mesures nous ont permis de préciser la valeur de la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, sur le domaine de température 2021-3356 K.

Pour une première série d’expériences réalisée à des températures T_5 derrière l’onde de choc réfléchie comprises entre 2691 et 3356 K, avec des mélanges N_2O/H_2 dilués dans l’argon, nous avons obtenu la loi d’Arrhénius simple suivante :

$$k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = (9,25 \pm 3,10) \cdot 10^{14} \exp[-(9740 \pm 985)/T(\text{K})].$$

avec un écart moyen entre cette corrélation et les points expérimentaux de $\pm 8\%$ et une incertitude inférieure à $\pm 19\%$.

Nous avons réalisé une deuxième série d’expériences à des températures comprises entre 2021 et 2638 K. Pour obtenir ces températures derrière l’onde de choc réfléchie, nous avons utilisé d’une part l’azote moléculaire comme gaz piston (et l’argon comme gaz diluant) et d’autre part l’azote moléculaire comme gaz diluant (et l’hélium comme gaz piston). Ces expériences nous ont permis de vérifier l’évolution de l’énergie d’activation de la réaction étudiée avec la température. Nous proposons, sur l’intervalle de température 2021-3356 K, l’expression d’Arrhénius modifiée suivante :

$$k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 7,1 \cdot 10^6 T^{2,1} \exp[-4140/T(\text{K})]$$

avec un écart moyen entre cette corrélation et les points expérimentaux de $\pm 7\%$ et une incertitude de $\pm 20\%$.

La Figure 4-18 présente une synthèse de toutes les constantes de vitesse proposées dans la littérature entre 2000 et 3500 K. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux de Natarajan et Roth (1987) : écart de 3 % et 8 %, respectivement à haute température (vers 3300 K) et à basse température (vers 2000 K). Sur le même domaine de température, Natarajan et Roth (1987) estimaient à $\pm 25\%$ l’incertitude sur la constante de vitesse qu’ils proposaient (en ne tenant compte que de l’incertitude sur la température et sur l’étalonnage de leur dispositif d’analyse) ; nous estimons donc avoir amélioré la précision sur la constante de vitesse de cette réaction à haute température (nous rappelons que Natarajan et Roth (1987) étaient les seuls à avoir étudié cette réaction au dessus de 2800 K).

Entre 2000 et 2500 K, nous ne confirmons pas les résultats de Ryu et coll. (1995), de Sutherland et coll. (1986) et Frank et Just (1985). Si après la dernière étude de Ryu et coll. (1995), la constante de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$ semblait remise en question, notre étude permet de réaffirmer la validité des résultats de Natarajan et Roth (1987) (confirmés par Shin et coll. en 1989 et par Davidson et Hanson en 1990).

Sur le même intervalle de températures, nos résultats se situent entre les constantes de vitesse recommandées par Baulch et coll. (1994) et celles recommandées par Warnatz (1984). Nous ne confirmons donc pas les valeurs proposées par Tsang et Hampson (1986).

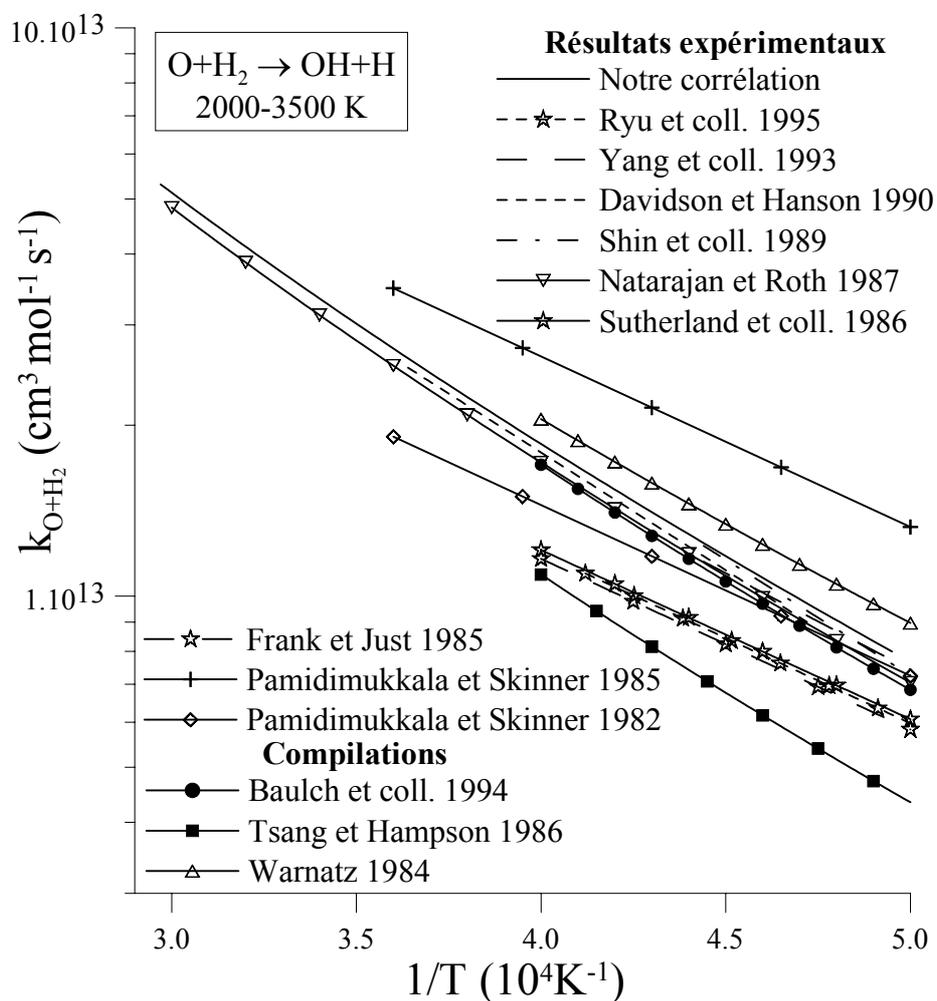
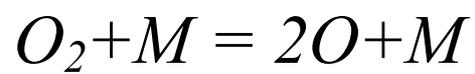


Figure 4-18 : Synthèse des constantes de vitesse de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, proposées dans la littérature entre 2000 et 3500 K. Comparaison avec notre résultat.

CHAPITRE 5

Etude des réactions directe et inverse



5 Etude des réactions directe et inverse $O_2+M = 2O+M$

Les réactions directe et inverse $O_2+Ar = 2O+Ar$ ont déjà été étudiées précédemment (Naudet et coll., 1999) sur le domaine de température 3000-4530 K. Dans le cadre des études de réactions chimiques élémentaires importantes dans la combustion de l'hydrogène moléculaire en régime d'écoulement supersonique, il est intéressant de préciser les constantes de vitesse des réactions directe et inverse $O_2+N_2 = 2O+N_2$. L'étude de ces réactions est motivée par la nécessité de préciser le coefficient d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon comme partenaire de collision (le rapport des fractions molaires X_{Ar}/X_{N_2} étant voisin de 1 % dans la troposphère). En premier lieu, nous présentons dans ce chapitre un bref récapitulatif des études déjà réalisées sur les réactions $O_2+M = 2O+M$. Une revue bibliographique a déjà été effectuée par Naudet (1998) et aucune autre étude de ces réactions n'a été publiée depuis. Cette revue bibliographique est complétée par une analyse des coefficients d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon proposés dans la littérature pour le système H/O/N, à haute température. Puis nous exposons les méthodes utilisées pour préciser la constante de vitesse de la réaction directe $O_2+N_2 \rightarrow O+O+N_2$ d'une part et celle de la réaction inverse $O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$ d'autre part. Enfin, nos résultats sont rapportés et discutés.

5.1 Bibliographie sur les réactions directe et inverse $O_2+M = 2O+M$

5.1.1 Réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire

La réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire a fait l'objet de plusieurs études expérimentales, principalement en considérant l'argon comme partenaire de collision (Tableau 5-1). La principale technique utilisée est celle du tube à choc couplée soit à un Spectrophotomètre d'Absorption par Résonance Atomique (pour les dernières études) soit à un Spectrophotomètre d'Absorption Moléculaire (pour les études les plus anciennes).

Une seule étude expérimentale, par la méthode du tube à choc, a été réalisée en utilisant l'azote moléculaire comme gaz diluant, permettant ainsi de préciser la constante de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$ (Jerig et coll. 1990). La technique utilisée est celle du tube à choc couplée à l'ARAS de l'oxygène atomique. Les auteurs de cette étude ne déterminent que le facteur préexponentiel. Ils fixent un coefficient sur la température égal à -1 et une température d'activation égale à l'énergie de dissociation de l'oxygène moléculaire. Pour des domaines de température et de pression respectivement de 2463-3999 K et 96-196 kPa, ils proposent finalement :

$$k_{O_2+N_2} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 3,40 \cdot 10^{18} T^{-1} \exp(-59380/T(\text{K})).$$

Ils précisent également la constante de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ (pour des températures comprises entre 2369 et 4158 K, avec des mélanges O_2/Ar) et déterminent finalement un coefficient d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon

de 2,1. Bien qu'utilisant des mélanges contenant de 200 à 10000 ppmv d'oxygène moléculaire, ils considèrent la contribution de la réaction $O_2+O_2 \rightarrow 2O+O_2$ négligeable.

5.1.2 Réaction de recombinaison de l'oxygène atomique

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées depuis le début des années 60, sur un large domaine de température : entre 298 et 6000 K. Nous répertorions dans le Tableau 5-2 l'ensemble des études réalisées au dessus de 2000 K. Comme pour les études de la réaction de dissociation de O_2 , le principal partenaire de collision considéré est l'argon. Aucune étude expérimentale n'a été réalisée avec l'azote moléculaire comme gaz diluant. Jerig et coll. (1990) n'ont pas déterminé la constante de vitesse de la réaction de recombinaison $O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$ (à l'aide de la constante d'équilibre et de la constante de vitesse de la réaction de dissociation de O_2 par exemple). Dans notre étude, nous proposons une expression de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison trimoléculaire $O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$ déduite de l'étude de la réaction de dissociation de O_2 . Une détermination directe aurait pu être envisagée à partir de la décomposition rapide de N_2O , à haute concentration, bien que dans ce cas les réactions secondaires risquent de devenir importantes.

Nous remarquons que les expressions de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison $O+O+Ar \rightarrow O_2+Ar$ proposées par Tsang et Hampson (1986) et Warnatz (1984) sont recommandées avec plus de précision que celles de la constante de vitesse de la réaction de dissociation $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ proposées par ces mêmes auteurs. Les températures considérées sont plus élevées et les domaines de validité plus étendus dans le cas de la réaction de dissociation, ce qui justifie ces écarts.

5.1.3 Coefficient d'efficacité relative de l'azote moléculaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, il est très difficile de prévoir théoriquement l'efficacité du partenaire de collision, puisque celle-ci dépend de la réaction et de la température considérées. Dans le Tableau 5-3 nous répertorions les coefficients d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon proposés dans la littérature pour le système H/O/N, à haute température. Le coefficient d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon comme partenaire de collision est globalement compris entre 1 et 2,8.

$k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	T(K)	(Mélanges)/M	Technique	Référence
$3,4 \cdot 10^{14} \exp(-55700/T)$	3000-4530	(O_2/Ar)/Ar	TC/ARAS O/Ajust. Méc.	Naudet et coll. 1999
$1,60 \cdot 10^{18} T^{-1} \exp(-59380/T)$	2369-4158	(O_2/Ar)/Ar	TC/ARAS O/Dét. Dir. et Ajust. Méc.	Jerig et coll. 1990
$3,40 \cdot 10^{18} T^{-1} \exp(-59380/T)$	2463-3999	(O_2/N_2)/ N_2	TC/ARAS O/Dét. Dir. et Ajust. Méc.	Jerig et coll. 1990
$7,87 \cdot 10^{13} \exp(-52738/T)$	4000-8500	(O_2/Kr)/Kr	TC/Schlieren/Dét. Dir.	Breshears et coll. 1971
$1,85 \cdot 10^{11} T^{0,5} \exp(-48158/T) \pm 6\%$	2850-5550	(O_2/Ar)/Ar	TC/ARAS O/Dét. Dir.	Watt et Myerson 1969
$2,90 \cdot 10^{14} \exp(-59380/T)$	5000-18000	(O_2/Ar)/Ar	TC/Abs. UV O_2 /Dét. Dir.	Wray 1962
$2,51 \cdot 10^{14} \exp(-52424/T)$	4000-7000	(O_2/Ar)/Ar	TC/Abs. UV O_2 /Dét. Dir.	Schexnayder et Evans 1961
$3,56 \cdot 10^{18} T^{-1} \exp(-59380/T)$	3400-7500	(O_2/Ar)/Ar	TC/Abs. UV O_2 /Dét. Dir.	Camac et Vaughan 1961
$8,90 \cdot 10^{19} T^{-1} \exp(-59380/T)$	3400-7500	(O_2/Ar)/O	TC/Abs. UV O_2 /Dét. Dir.	Camac et Vaughan 1961
$1,07 \cdot 10^{19} T^{-1} \exp(-59380/T)$	3400-7500	(O_2/Ar)/ O_2	TC/Abs. UV O_2 /Dét. Dir.	Camac et Vaughan 1961
$1,81 \cdot 10^{18} T^{-1} \exp(-59380/T) \pm 30\%$	3000-18000	Ar	Compilation	Tsang et Hampson 1986
$1,20 \cdot 10^{14} \exp(-54244/T) \pm 50\%$	2000-10000	Ar	Compilation	Warnatz 1984

Légende : TC=Tube à choc ; ARAS O=ARAS de l'oxygène ; Abs. UV O_2 =absorption UV de O_2 ; Ajust. Méc.=ajustement dans un mécanisme ; Dét. Dir.=détermination directe

Tableau 5-1 : Constantes de vitesse de la réaction $O_2+M \rightarrow 2O+M$ proposées dans la littérature, à haute température.

$k(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$	T(K)	(Mélanges)/M	Technique	Référence
$1,8 \cdot 10^{17} T^{-1}$	3000-4530	(O ₂ /Ar)/Ar	Constante d'équilibre et k_{inverse}	Naudet et coll. 1999
$2,74 \cdot 10^{13} \exp(+489/T)$	300-2000	Ar	Calculs théoriques (complexe activé)	Kondrat'ev 1967
$2,00 \cdot 10^{15} T^{-0,5}$	3000-4000	Ar	Calculs théoriques (complexe activé)	Kondrat'ev et Nikitin 1966
$2,54 \cdot 10^{13}$	2000	(O ₂ /Ar)/Ar	TC/Abs. UV O ₂ /Dét. Dir.	Wray 1965
$5,90 \cdot 10^{17} T^{-1,22}$	1500-2800	(O ₂)/O ₂	TC/Abs. UV O ₂ /Dét. Dir.	Kiefer et Lutz 1965
$8,00 \cdot 10^{16} T^{-1}$	3000-6000	(O ₂ /Ar)/Ar	TC/ Mesure de la Densité/Dét. Dir.	Rink 1962
$1,60 \cdot 10^{17} T^{-1}$	3000-6000	(O ₂ /Kr)/Kr	TC/ Mesure de la Densité/Dét. Dir.	Rink 1962
$4,70 \cdot 10^{17} T^{-1}$	3000-6000	(O ₂ /Xe)/Xe	TC/ Mesure de la Densité/Dét. Dir.	Rink et coll. 1961
$1,60 \cdot 10^{18} T^{-1}$	3000-6000	(O ₂ /M)/O ₂	TC/ Mesure de la Densité/Dét. Dir.	Rink et coll. 1961
$4,80 \cdot 10^{18} T^{-1}$	3000-6000	(O ₂ /M)/O	TC/ Mesure de la Densité/Dét. Dir.	Rink et coll. 1961
$1,89 \cdot 10^{13} \exp(+900/T) \pm 10 \%$	200-4000	Ar	Compilation	Tsang et Hampson 1986
$1,00 \cdot 10^{17} T^{-1} \pm 30 \%$	300-5000	Ar	Compilation	Warnatz 1984

Légende : TC=Tube à choc ; Abs. UV O₂=absorption UV de O₂ ; Dét. Dir.=détermination directe

Tableau 5-2 : Constantes de vitesse de la réaction $2O+M \rightarrow O_2+M$ proposées dans la littérature, à haute température.

M=N ₂	Réaction	T (K)	Référence
2,10	$O_2+M \rightarrow 2O+M$	2460-4000	Jerig et coll. (1990)
1,15 à 0,80	$H_2+M \rightarrow 2H+M$	600-2000	Cohen et Westberg (1983)
2,15 à 0,80	$2H+M \rightarrow H_2+M$	77-2000	Cohen et Westberg (1983)
1,05	$2H+M \rightarrow H_2+M$	1800-2000	Halstead et Jenkins (1970)
1,70	$2H+M \rightarrow H_2+M$	1800-2000	Halstead et Jenkins (1969)
0,8	$2H+M \rightarrow H_2+M$	1259-1912	Getzinger et Blair (1969)
2,65	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1000-3000	Baulch et coll. (1992)
1,00	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1800-2000	Halstead et Jenkins (1970)
0,70	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1800-2000	Halstead et Jenkins (1970)
26,00	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1259-1912	Getzinger et Blair (1969)
2,5	$H_2O+M \rightarrow H+OH+M$	2000-6000	Baulch et coll. (1972)
1,60	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	1260-1375	Davidson et coll. (1996)
2,30	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	300-2000	Baulch et coll. (1994)
3,45 à 1,30	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	200-2000	Slack (1977)
9,55	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	1259-1912	Getzinger et Blair (1969)
2,70	$N_2+M \rightarrow 2N+M$	8000-15000	Appleton et coll. (1968)
2,55	$N_2+M \rightarrow 2N+M$	6000-9000	Byron (1966)
4,90 à 3,40	$N_2+M \rightarrow 2N+M$	6000-10000	Cary (1965)
2,6	$N+N+M \rightarrow N_2+M$	6000-9000	Byron (1966)
2,85	$N_2O+M \rightarrow N_2+O+M$	1000-2000	Johnsson et coll. (1992)
2,00	$N_2O+M \rightarrow N_2+O+M$	1670-2180	Zaslanko et coll. (1980)
1,30	$N_2O+M \rightarrow N_2+O+M$	2000	Endo et coll. (1979)
1,65	$NO_2+M \rightarrow NO+O+M$	1800	Endo et coll. (1979)

Tableau 5-3 : Coefficients d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon, pour des réactions élémentaires impliquant les atomes d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, à haute température.

5.2 Méthode de détermination de la constante de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow O+O+N_2$

5.2.1 Problématique

Contrairement à Jerig et coll. (1990), nous n'avons pas étudié les mélanges binaires O_2/N_2 . Les dimensions de notre tube, adaptées aux études utilisant l'hélium comme gaz piston et l'argon comme gaz diluant, à très haute température, ne le permettaient pas dans de bonnes conditions (le temps d'observation n'étant pas suffisamment long, entre le passage de l'onde de choc réfléchi et la rencontre entre les ondes de raréfaction et la surface de contact, pour exploiter précisément nos expériences). Nous avons donc utilisé des mélanges contenant de 300 à 10000 ppmv d'oxygène moléculaire diluées dans un mélange N_2/Ar , dans les proportions molaires 0,4/0,6 environ. L'étude de la réaction de dissociation de O_2 à partir de mélanges ternaires ($O_2/N_2/Ar$) présente un avantage par rapport aux mélanges binaires (O_2/N_2). Dans ce dernier cas apparaît le phénomène de bifurcation, favorisant le

développement (voire le décollement) de la couche limite derrière l'onde de choc réfléchie. Ce phénomène se traduit par une imprécision sur la détermination du passage de l'onde de choc réfléchie au niveau de la fenêtre d'observation (Fokeev et coll., 1993). Dans le cas des mélanges ternaires à teneur non négligeable en argon, le phénomène de bifurcation est atténué (Figure 5-1), ce qui permet de bien maîtriser les conditions expérimentales. Une conséquence de l'utilisation de mélanges ternaires $O_2/N_2/Ar$ pour l'étude de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$ est que la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ est également une réaction importante pour la cinétique de formation de l'oxygène atomique. L'ajout d'azote moléculaire, en grande quantité, dans les mélanges O_2/Ar se traduit par des températures et des pressions obtenues derrière l'onde de choc réfléchie beaucoup plus basses, pour un même rapport de pressions initiales de part et d'autre du double diaphragme. Ceci nous a amenés à couvrir un domaine de température inférieur à celui étudié par Naudet et coll. (1999), où la température T_5 était comprise entre 3000 et 4530 K. Aussi, dans un premier temps nous avons précisé la constante de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ de plus basses températures que celles étudiées précédemment.

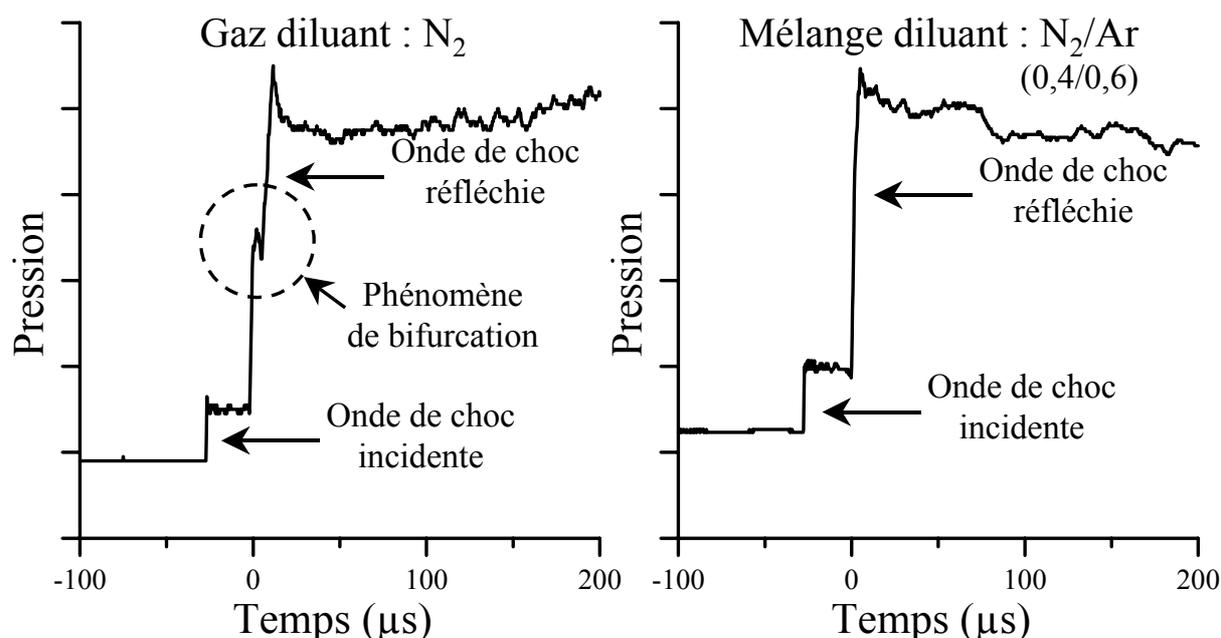


Figure 5-1 : Exemples de signaux de pression. Visualisation du phénomène de bifurcation dans le cas de l'utilisation de l'azote moléculaire comme gaz diluant.

Remarque : Pour notre mélange diluant, nous avons été limités à une fraction molaire en azote moléculaire à 0,4 ; au delà, les temps d'observation derrière l'onde de choc réfléchie restent trop petits et le phénomène de bifurcation non négligeable et en deçà, le profil de concentration en oxygène atomique devient plus sensible à la constante de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ qu'à celle de la réaction étudiée.

5.2.2 Mécanisme réactionnel utilisé pour cette étude

Le mécanisme réactionnel détaillé utilisé pour cette étude est présenté dans le Tableau 5-4. Pour l'établir, nous avons pris comme point de départ celui utilisé par Jerig et coll. (1990) pour leurs mélanges O_2/N_2 . Nous y avons intégré les réactions mettant en jeu l'argon comme partenaire de collision, ainsi que quelques réactions complémentaires où les oxydes d'azote interviennent. Les constantes de vitesse des réactions directes sont exprimées sous la forme de la loi d'Arrhénius modifiée : $k_d = AT^n \exp(-E/RT)$, en unités cm, mol et s. Le rapport E/R est exprimé en Kelvins. Les constantes de vitesse des réactions inverses sont calculées à l'aide de la constante d'équilibre, obtenue à partir de la base de données thermochimiques de Burcat et coll. (1990). Pour réaliser nos études de sensibilité, nous permettant de déterminer les conditions expérimentales optimales de travail, nous avons choisi d'utiliser la constante de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ déterminée récemment par Naudet et coll. (1999), sur le domaine de température 3000-4530 K. En première approximation, nous avons fixé initialement à 2 l'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon comme partenaire de collision (Jerig et coll. (1990) ayant proposé la valeur 2,1).

	Réaction	A	n	E/R	Référence
1(*)	$O_2+N_2=2O+N_2$	$6,80.10^{14}$	0	55700	$2 \times k_{Ar}$ Naudet et coll. 1999
2	$O_2+Ar=2O+Ar$	$3,40.10^{14}$	0	55700	Naudet et coll. 1999
3(*)	$N_2+O_2=O+N_2O$	$6,30.10^{13}$	0	55200	Baulch et coll. 1976
4(*)	$N+O_2=NO+O$	$9,03.10^9$	1	3270	Baulch et coll. 1994
5(*)	$O+N_2=NO+N$	$1,81.10^{14}$	0	38300	Baulch et coll. 1994
6(*)	$O_2+O_2=2O+O_2$	$6,8.10^{14}$	0	55700	$2 \times k_{Ar}$ Naudet et coll. 1999
7(*)	$N_2+N_2=2N+N_2$	$2,58.10^{28}$	-3,3	113240	$2,5 \times k_{Ar}$ Thielen et Roth 1986
8(*)	$N_2O+M=N_2+O+M$	$9,30.10^{14}$	0	29924	Frank et Just 1985
9(*)	$NO+M=N+O+M$	$9,64.10^{14}$	0	74645	Thielen et Roth 1985
10(*)	$NO+NO=O+N_2O$	$9,04.10^{12}$	0	35000	Thielen et Roth 1985
11(*)	$N_2+O_2=NO+NO$	$4,60.10^{24}$	-2,5	64700	Wray et Teare 1962
12	$N_2+Ar=2N+Ar$	$1,03.10^{28}$	-3,3	113240	Thielen et Roth 1986
13	$NO+O+M=NO_2+M$	$7,24.10^{20}$	-1,8	0	Zuev et Starikovskii 1991
14	$N_2O+N=N_2+NO$	$1,00.10^{13}$	0	10000	Hanson et Salimian 1984
15	$N_2O+NO=N_2+NO_2$	$1,00.10^{14}$	0	25000	Hanson et Salimian 1984
16	$NO_2+O=NO+O_2$	$6,03.10^{12}$	0	0	Zuev et Starikovskii 1991
17	$NO_2+N=NO+NO$	$3,98.10^{12}$	0	0	Phillips et Schiff 1965
18	$NO_2+N=N_2O+O$	$5,01.10^{12}$	0	0	Phillips et Schiff 1965
19	$NO_2+NO_2=NO+NO+O_2$	$1,99.10^{12}$	0	13500	Baulch et coll. 1973

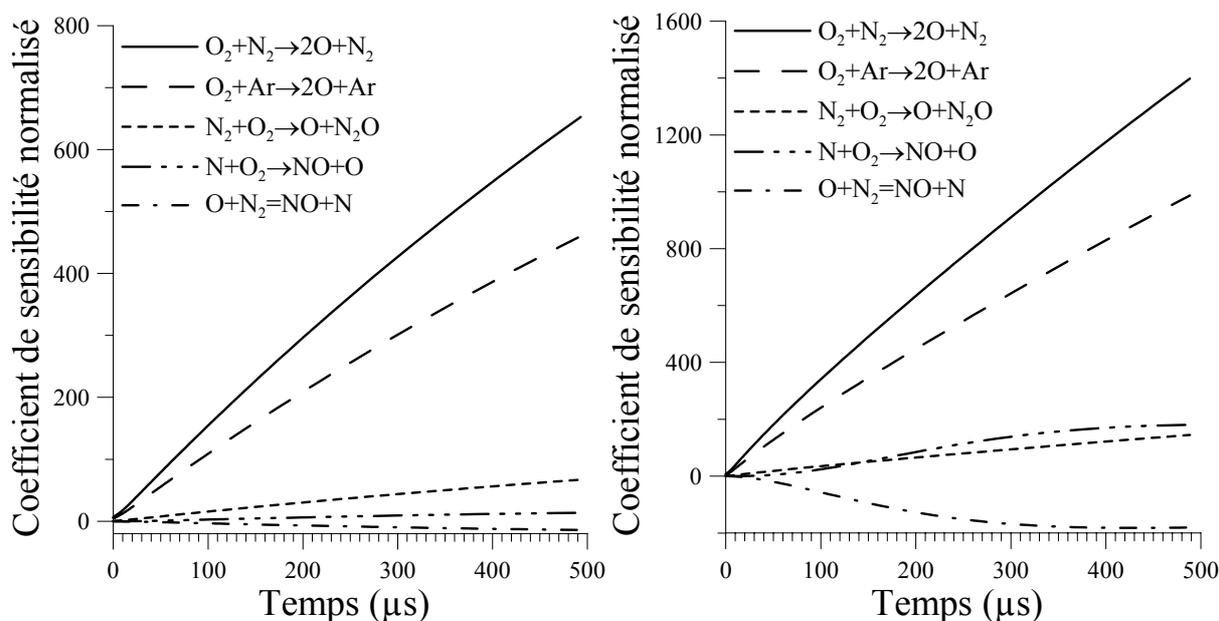
Tableau 5-4 : Mécanisme réactionnel détaillé initialement retenu pour l'étude de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$. (*) réactions également utilisées par Jerig et coll. (1990).

5.2.3 Etude de sensibilité

Nous présentons sur la Figure 5-2 et la Figure 5-3 les résultats de deux études de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, réalisées dans les conditions spécifiées dans le Tableau 5-5. Ces représentations nous permettent de déterminer les réactions qui régissent la formation et la consommation des atomes d'oxygène dans les conditions considérées.

Cas A	Cas B
1500 ppmv $O_2/0,3994 N_2/0,5991 Ar$	300 ppmv $O_2/0,39988 N_2/0,59982 Ar$
$T_5 = 2900 K$	$T_5 = 3200 K$
$P_5 = 200 kPa$	$P_5 = 185 kPa$

Tableau 5-5 : Conditions initiales des deux études de sensibilités, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, dont les résultats sont présentés sur la Figure 5-2 (pour le cas A) et sur la Figure 5-3 (pour le cas B).



Résultats des études de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, réalisées sur le mécanisme réactionnel détaillé.

Figure 5-2 : Cas A

Figure 5-3 : Cas B.

Nous constatons que 5 réactions sont indispensables si nous voulons reproduire correctement les profils de l'oxygène atomique dans les conditions fixées. Parmi ces cinq réactions, les constantes de vitesse des réactions $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$ et $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ contrôlent principalement la cinétique de formation de l'oxygène atomique. Les constantes de vitesse des réactions directes $N_2+O_2 \rightarrow O+N_2O$ et $N+O_2 \rightarrow NO+O$ ont une influence croissante avec la température sur le profil de l'oxygène atomique ; mais leur influence respective reste très faible devant celle de la réaction étudiée. Les constantes de vitesse des

réactions directe et inverse $O+N_2 = NO+N$ ont également une influence croissante avec la température, mais qui reste là aussi inférieure à celle de la réaction étudiée. Par conséquent, une fois la constante de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ précisée pour des températures inférieures à 3000 K, la constante de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$ peut être déterminée.

5.3 Méthode de détermination de la constante de vitesse de la réaction $O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$

La constante de vitesse de la réaction de recombinaison $O+O+M \rightarrow O_2+M$ est calculée à partir des mesures expérimentales de la constante de vitesse de la réaction de dissociation et de la constante d'équilibre adimensionnelle K_p , (chapitre 2). Pour des gaz parfaits :

$$\frac{k_{O_2+M}}{k_{O+O+M}} = K_p \left(\frac{P^0}{RT_5} \right),$$

où K_p est reliée aux fonctions thermodynamiques par :

$$K_p = \exp \left(\frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT_5} \right)$$

et P^0 est la pression standard (10^5 Pa). $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont respectivement la variation d'enthalpie et d'entropie de la réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire, où les réactifs et les produits sont pris dans l'état standard, à la température considérée. Ces fonctions thermodynamiques sont reliées aux enthalpies et entropies des corps purs :

$$\begin{cases} \Delta_r H^0 = 2H_O^0 - H_{O_2}^0 \\ \Delta_r S^0 = 2S_O^0 - S_{O_2}^0 \end{cases}$$

Les enthalpies et les entropies de formation apparentes H_i^0 et S_i^0 des espèces $i=O$ et O_2 sont calculées à chaque température T_5 , à l'aide des coefficients thermodynamiques a_{ij} selon :

$$\begin{cases} \frac{H_i^0}{RT_5} = a_{i1} + \frac{a_{i2}}{2} T_5 + \frac{a_{i3}}{3} T_5^2 + \frac{a_{i4}}{4} T_5^3 + \frac{a_{i5}}{5} T_5^4 + \frac{a_{i6}}{T_5} \\ \frac{S_i^0}{R} = a_{i1} \ln T_5 + a_{i2} T_5 + \frac{a_{i3}}{2} T_5^2 + \frac{a_{i4}}{3} T_5^3 + \frac{a_{i5}}{4} T_5^4 + a_{i7} \end{cases}$$

Les coefficients thermodynamiques a_{ij} utilisés pour notre étude (Tableau 5-6) sont ceux répertoriés dans les tables de Burcat et coll. (1990). Notons que la constante d'équilibre adimensionnelle K_p est indépendante du partenaire de collision considéré. Pour une température donnée, la valeur de K_p est donc identique pour l'équilibre $O_2+Ar = 2O+Ar$ et pour l'équilibre $O_2+N_2 = 2O+N_2$. Nous comparons plus loin les valeurs de la constante de vitesse de la réaction $O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$ obtenues à partir de deux méthodes de calcul de la constante d'équilibre adimensionnelle K_p .

$a_{ij} \setminus$ Espèce i	O	O ₂
a_{i1}	$2,54.10^0$	$3,70.10^0$
a_{i2}	$-2,76.10^{-5}$	$6,14.10^{-4}$
a_{i3}	$-3,10.10^{-9}$	$-1,26.10^{-7}$
a_{i4}	$4,55.10^{-12}$	$1,78.10^{-11}$
a_{i5}	$-4,37.10^{-16}$	$-1,14.10^{-15}$
a_{i6}	$2,92.10^4$	$-1,23.10^3$
a_{i7}	$4,92.10^0$	$3,19.10^0$

Tableau 5-6 : Coefficients thermodynamiques utilisés pour le calcul de la constante d'équilibre adimensionnelle K_p , pour l'équilibre $O_2+M = 2O+M$. Pression de référence : $P^0 = 1.10^5$ Pa.

5.4 Résultats

5.4.1 Détermination des constantes de vitesse des réactions directe et inverse $O_2+Ar = 2O+Ar$, entre 2740 et 4530 K

Trois mélanges contenant 800 à 2000 ppmv d'oxygène moléculaire diluées dans l'argon ont été portés à des températures comprises entre 2740 et 3130 K, derrière une onde de choc réfléchie. La pression s'étendait sur un domaine restreint : de 250 à 270 kPa. Le Tableau 5-7 récapitule l'ensemble des expériences réalisées avec les mélanges O_2/Ar , entre 3000 et 4530 K d'une part (Naudet et coll., 1999) et lors de cette extension des expériences à des températures inférieures à 3000 K d'autre part. Nous présentons dans ce tableau les constantes de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ obtenues, ainsi que celles de la réaction de recombinaison trimoléculaire $O+O+Ar \rightarrow O_2+Ar$, déduites de k_{O_2+Ar} et du calcul de la constante d'équilibre adimensionnelle K_p .

Les diagrammes d'Arrhénius sont présentés sur la Figure 5-4 pour la réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire et sur la Figure 5-5 pour la réaction de recombinaison trimoléculaire de l'oxygène atomique. Les expériences que nous avons réalisées sur l'intervalle de température 2740-3130 K confirment l'expression de la constante de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$ proposée antérieurement par Naudet et coll. (1999) :

$$k_{O_2+Ar} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 3,4.10^{14} \exp(-55700/T).$$

L'écart moyen entre cette expression et les points expérimentaux est de ± 28 %. Pour la constante de vitesse de la réaction inverse $O+O+Ar \rightarrow O_2+Ar$, nous proposons, entre 2740 et 4530 K, la même expression que celle déterminée précédemment par Naudet et coll. (1999) :

$$k_{O+O+Ar} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 1,8.10^{17} T^{-1},$$

avec un écart moyen entre cette expression et les points expérimentaux de ± 27 %. Notons que les précédentes expériences avaient été réalisées à des pressions P_5 (entre 278 et 450 kPa) plus élevées que lors de cette extension des mesures à de plus basses températures. Par rapport à la

théorie de Lindemann, nous vérifions ainsi que notre étude se situe en dehors de la zone du fall-off (ce qui est admis par tous les auteurs ayant étudié cette réaction dans ce domaine de températures et de pressions).

T_5 (K)	P_5 (kPa)	X_{O_2} (ppmv)	k_{O_2+Ar} ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	k_{O+O+Ar} ($cm^6 mol^{-2} s^{-1}$)
(*) 2741	276	3997,8	$5,80.10^5$	$7,33.10^{13}$
(*) 2946	260	2033,2	$2,20.10^6$	$6,24.10^{13}$
(*) 2974	266	799,7	$2,70.10^6$	$6,34.10^{13}$
3004	310	28,6	$4,00.10^6$	$7,72.10^{13}$
(*) 3066	252	799,7	$3,50.10^6$	$4,55.10^{13}$
3066	423	28,6	$4,00.10^6$	$5,20.10^{13}$
3082	450	27,6	$6,00.10^6$	$7,06.10^{13}$
3102	294	146,6	$5,00.10^6$	$5,20.10^{13}$
3105	308	28,6	$4,00.10^6$	$4,09.10^{13}$
3105	295	28,6	$4,50.10^6$	$4,60.10^{13}$
(*) 3131	252	799,7	$4,50.10^6$	$3,93.10^{13}$
3167	444	27,6	$1,00.10^7$	$7,06.10^{13}$
3198	313	146,6	$5,00.10^6$	$2,95.10^{13}$
3280	420	27,6	$2,50.10^7$	$9,33.10^{13}$
3300	394	27,6	$3,00.10^7$	$1,00.10^{14}$
3438	278	28,6	$2,50.10^7$	$4,11.10^{13}$
3443	284	28,6	$2,25.10^7$	$3,61.10^{13}$
3454	285	28,6	$2,50.10^7$	$3,80.10^{13}$
3469	403	27,6	$4,00.10^7$	$5,65.10^{13}$
3493	413	27,6	$3,50.10^7$	$4,40.10^{13}$
3544	288	28,6	$4,50.10^7$	$4,45.10^{13}$
3655	397	27,6	$9,00.10^7$	$5,40.10^{13}$
3708	365	27,6	$9,00.10^7$	$4,30.10^{13}$
3790	364	27,6	$2,50.10^8$	$8,51.10^{13}$
3816	386	27,6	$1,00.10^8$	$3,07.10^{13}$
3860	168	27,6	$3,20.10^8$	$8,25.10^{13}$
3893	306	28,6	$1,50.10^8$	$3,41.10^{13}$
3994	351	27,6	$2,00.10^8$	$3,12.10^{13}$
4040	341	27,6	$3,00.10^8$	$3,96.10^{13}$
4091	128	26,5	$5,00.10^8$	$5,52.10^{13}$
4323	158	26,5	$8,00.10^8$	$4,14.10^{13}$
4531	121	26,5	$2,00.10^9$	$5,62.10^{13}$

Tableau 5-7 : Constantes de vitesse des réactions $O_2+Ar = 2O+Ar$ déduites des expériences antérieures (Naudet et coll., 1999) et des nouvelles expériences (*).

Nous avons ainsi confirmé la valeur de la constante de vitesse proposée par Naudet et coll. (1999) sur un plus large domaine de température T_5 et de pression P_5 .

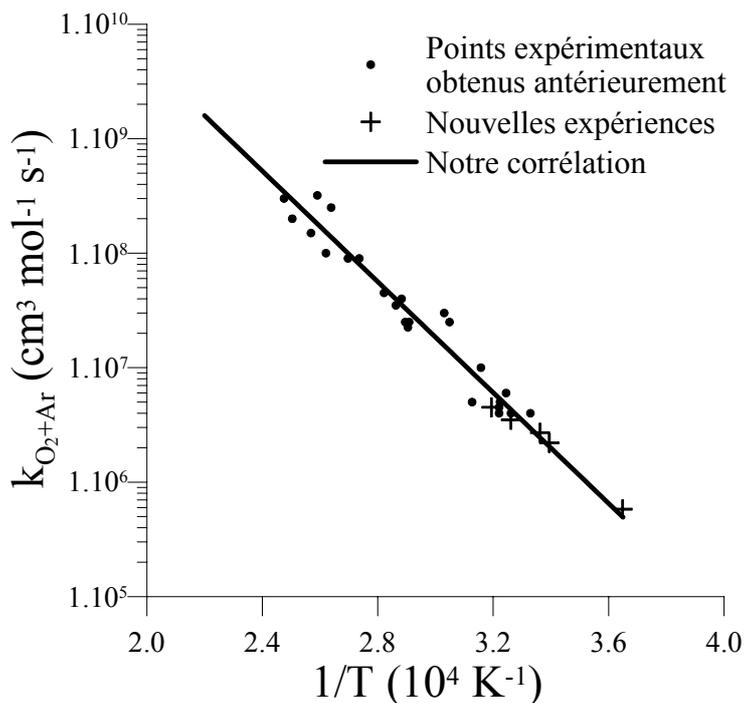


Figure 5-4 : Diagramme d'Arrhénius pour la constante de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow O+O+Ar$, entre 2740 et 4530 K.

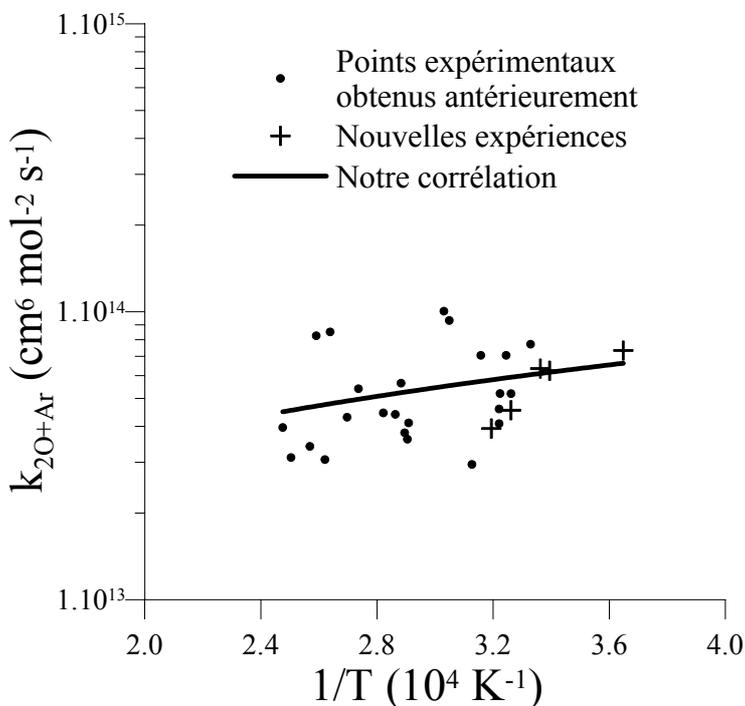


Figure 5-5 : Diagramme d'Arrhénius pour la constante de vitesse de la réaction $O+O+Ar \rightarrow O_2+Ar$, entre 2740 et 4530 K.

5.4.2 Détermination des constantes de vitesse des réactions directe et inverse $O_2+N_2 = 2O+N_2$, entre 2740 et 3460 K

Six mélanges contenant de 300 à 10000 ppmv d'oxygène moléculaire diluées dans un mélange N_2/Ar , dans les proportions 40 %/60 % ont été portés derrière une onde de choc réfléchie, à des températures T_5 comprises entre 2740 et 3460 K, pour des pressions P_5 de l'ordre de 190 kPa. Nous répertorions dans le Tableau 5-8 les conditions expérimentales de l'ensemble des expériences, ainsi que les constantes de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$ correspondantes. Nous donnons également dans ce tableau les constantes de vitesse de la réaction inverse $2O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$ calculées à partir du principe énoncé précédemment. Un exemple de profil de concentration en oxygène atomique est présenté sur la Figure 5-6.

Les meilleures corrélations de tous nos points expérimentaux, d'une part pour la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$ et d'autre part pour la réaction $2O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$ sont présentées respectivement sur la Figure 5-7 et sur la Figure 5-8. Nous rapportons également sur ces figures les résultats obtenus avec l'argon comme partenaire de collision. Nous vérifions sur ces représentations que l'énergie d'activation est indépendante du partenaire de collision (corrélations parallèles).

T_5 (K)	P_5 (kPa)	X_{O_2} (ppmv)	$k_{O_2+N_2}$ ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	k_{O+O+N_2} ($cm^6 mol^{-2} s^{-1}$)
2740	203	1598,1	$1,40 \cdot 10^6$	$1,78 \cdot 10^{14}$
2752	210	9965,2	$1,15 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^{14}$
2807	238	1091,0	$1,85 \cdot 10^6$	$1,41 \cdot 10^{14}$
2820	196	1598,1	$1,60 \cdot 10^6$	$1,11 \cdot 10^{14}$
2825	223	4933,2	$3,75 \cdot 10^6$	$2,50 \cdot 10^{14}$
2869	213	1091,0	$5,25 \cdot 10^6$	$2,54 \cdot 10^{14}$
2913	223	4933,2	$3,50 \cdot 10^6$	$1,24 \cdot 10^{14}$
2918	191	1598,1	$1,30 \cdot 10^6$	$4,46 \cdot 10^{13}$
2919	199	1598,1	$1,10 \cdot 10^6$	$3,75 \cdot 10^{13}$
2954	214	1648,8	$9,00 \cdot 10^5$	$2,42 \cdot 10^{13}$
2999	212	1091,0	$5,70 \cdot 10^6$	$1,14 \cdot 10^{14}$
3054	201	1091,0	$1,20 \cdot 10^7$	$1,68 \cdot 10^{14}$
3098	196	1091,0	$9,00 \cdot 10^6$	$9,59 \cdot 10^{13}$
3123	195	1091,0	$1,10 \cdot 10^7$	$1,01 \cdot 10^{14}$
3155	185	300,9	$1,80 \cdot 10^7$	$1,36 \cdot 10^{14}$
3227	187	300,9	$2,30 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{14}$
3260	173	300,9	$3,70 \cdot 10^7$	$1,54 \cdot 10^{14}$
3261	189	300,9	$1,90 \cdot 10^7$	$7,86 \cdot 10^{13}$
3313	184	300,9	$3,00 \cdot 10^7$	$9,37 \cdot 10^{13}$
3375	178	300,9	$4,85 \cdot 10^7$	$1,10 \cdot 10^{14}$
3462	178	300,9	$7,30 \cdot 10^7$	$1,07 \cdot 10^{14}$

Tableau 5-8 : Constantes de vitesse des réactions $O_2+N_2 = 2O+N_2$ déduites des expériences réalisées à partir de mélanges $O_2/N_2/Ar$.

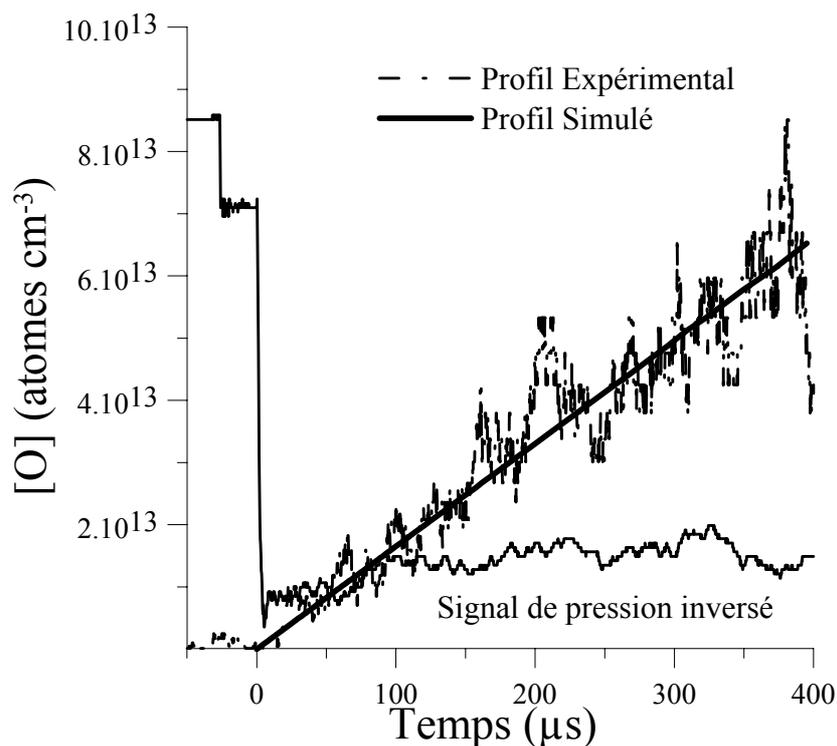


Figure 5-6 : Exemple d'exploitation d'une expérience. $T_5 = 2820 \text{ K}$, $P_5 = 196 \text{ kPa}$.

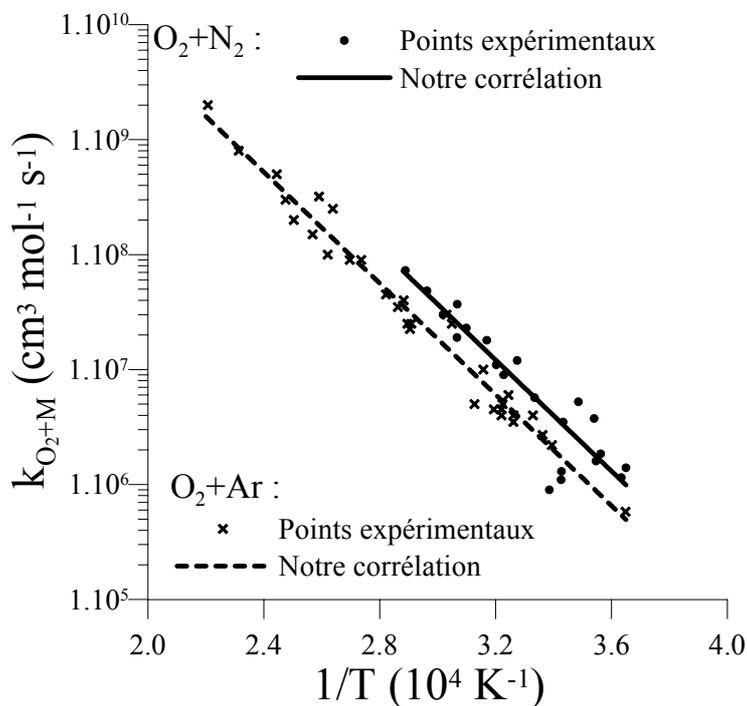


Figure 5-7 : Diagramme d'Arrhénius pour la constante de vitesse de la réaction $O_2+M \rightarrow O+O+M$, entre 2740 et 4530 K pour $M = \text{Ar}$ et entre 2740 et 3460 K pour $M = \text{N}_2$.

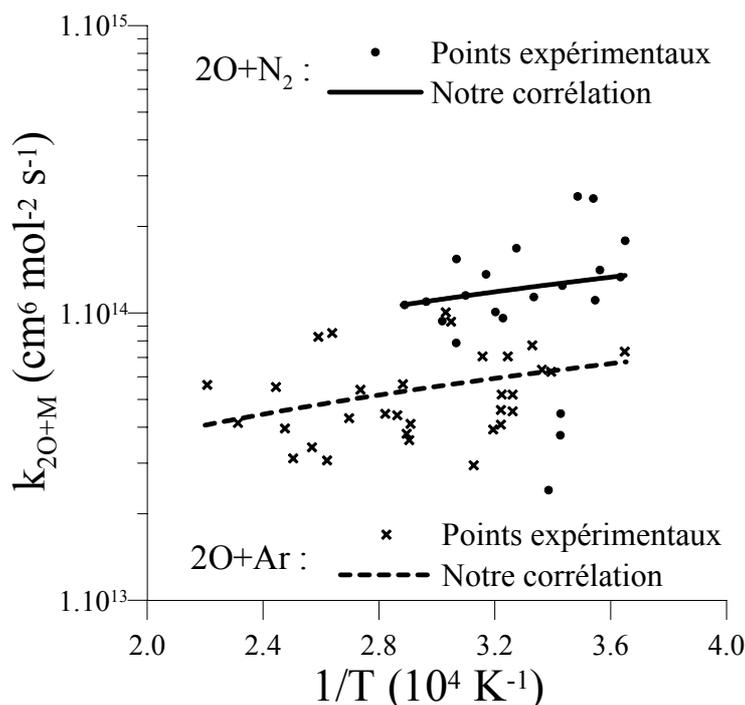


Figure 5-8 : Diagramme d'Arrhénius pour la constante de vitesse de la réaction $O+O+M \rightarrow O_2+M$, entre 2740 et 4530 K pour $M = Ar$ et entre 2740 et 3460 K pour $M = N_2$.

Nous obtenons un rapport d'efficacité de 2,0 entre l'azote moléculaire et l'argon comme partenaire de collision. Ce coefficient est en très bon accord avec celui obtenu par Jerig et coll. (1990) : 2,1. Nous proposons ainsi les expressions suivantes, sur le domaine de température 2740-3460 K :

$$k_{O_2+N_2} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 6,8 \cdot 10^{14} \exp(-55700/T)$$

$$k_{2O+N_2} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 3,6 \cdot 10^{17} T^{-1},$$

avec un écart moyen entre ces expressions et nos points expérimentaux de l'ordre de $\pm 30 \%$.

5.5 Discussion

Afin d'estimer l'incertitude globale sur l'expression de la constante de vitesse que nous proposons, nous avons quantifié l'influence qu'ont différents paramètres expérimentaux sur l'évaluation de la constante de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow O+O+N_2$. Dans cette partie sont discutées successivement l'incertitude sur la température T_5 , la pression P_5 , la composition des mélanges, la courbe d'étalonnage et les constantes de vitesse des autres réactions entrant en jeu dans la cinétique de l'oxygène atomique. Nous avons également estimé l'influence sur la détermination de $k_{O_2+N_2}$ des impuretés et des espèces pouvant absorber à 130,5 nm. Pour réaliser cette analyse, nous avons considéré les deux expériences dont les conditions sont spécifiées ci-après.

Expérience A	Expérience B
1598,1 ppmv O_2 / 0,3974723 N_2 /0,6009296 Ar	300,9 ppmv O_2 / 0,4005015 N_2 /0,5991976 Ar
$T_5 = 2820$ K	$T_5 = 3227$ K
$P_5 = 196$ kPa	$P_5 = 187$ kPa

5.5.1 Influence de l'incertitude sur la température T_5

Contrairement à la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, caractérisée par une faible énergie d'activation (environ 6 fois moins élevée que celle de la réaction $O_2+M \rightarrow 2O+M$), l'incertitude sur la température T_5 ($\pm 0,9\%$) entraîne une incertitude non négligeable sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$: incertitude de $\pm 8\%$ dans le cas de l'expérience A (Figure 5-9) et $\pm 7\%$ pour l'expérience B (Figure 5-10).

5.5.2 Influence de l'incertitude sur la pression P_5

De même, contrairement à la réaction précédemment étudiée, nous avons estimé à $\pm 8\%$ (pour les expériences A et B) l'incertitude sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$ liée à l'incertitude de $\pm 2\%$ sur la pression P_5 (Figure 5-11).

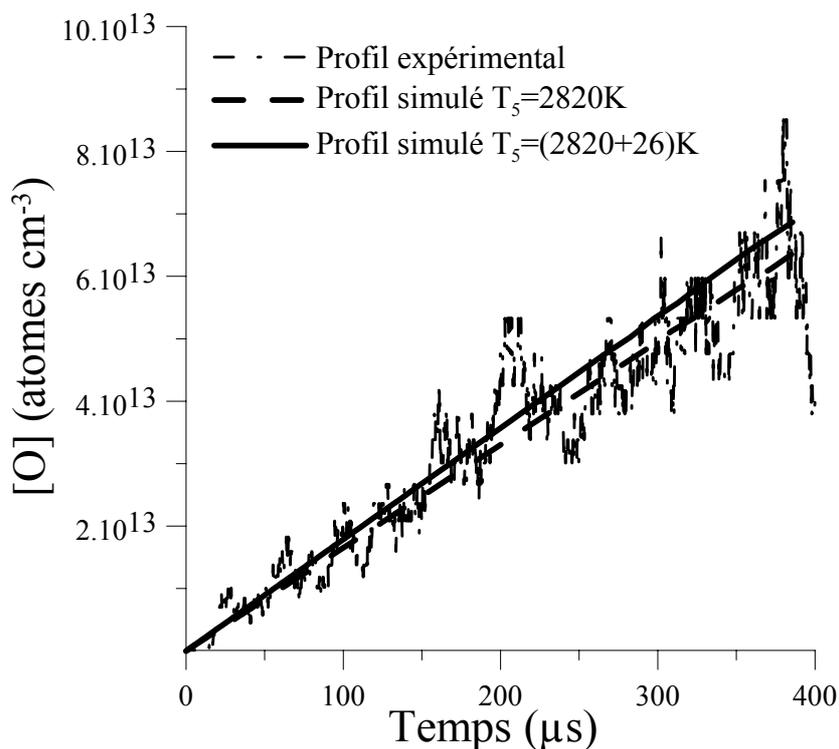


Figure 5-9 : Evolution du profil simulé pour deux températures T_5 (expérience A).

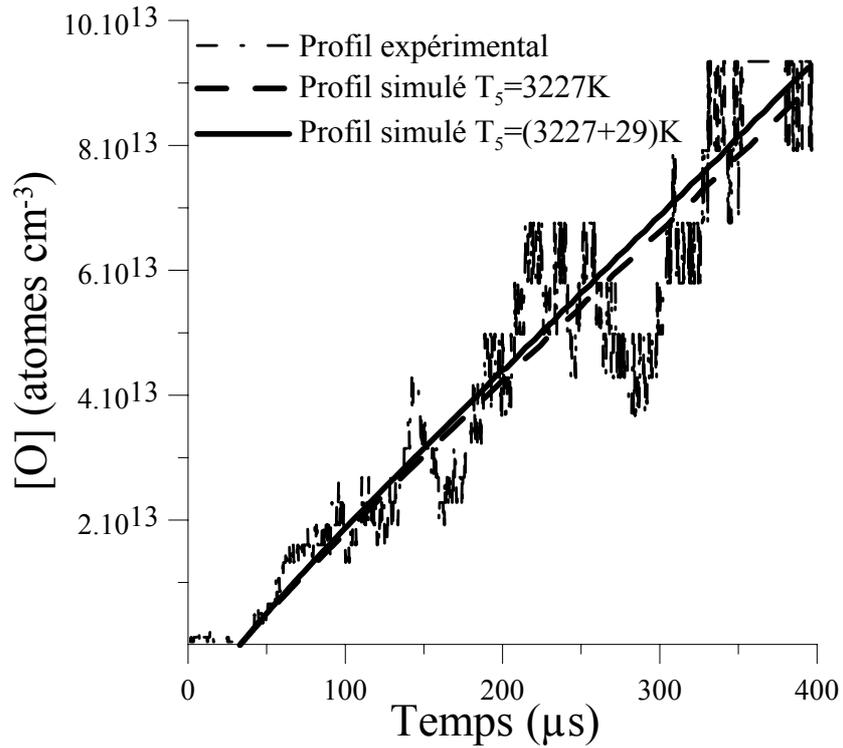


Figure 5-10 : Evolution du profil simulé pour deux températures T_5 (expérience B).

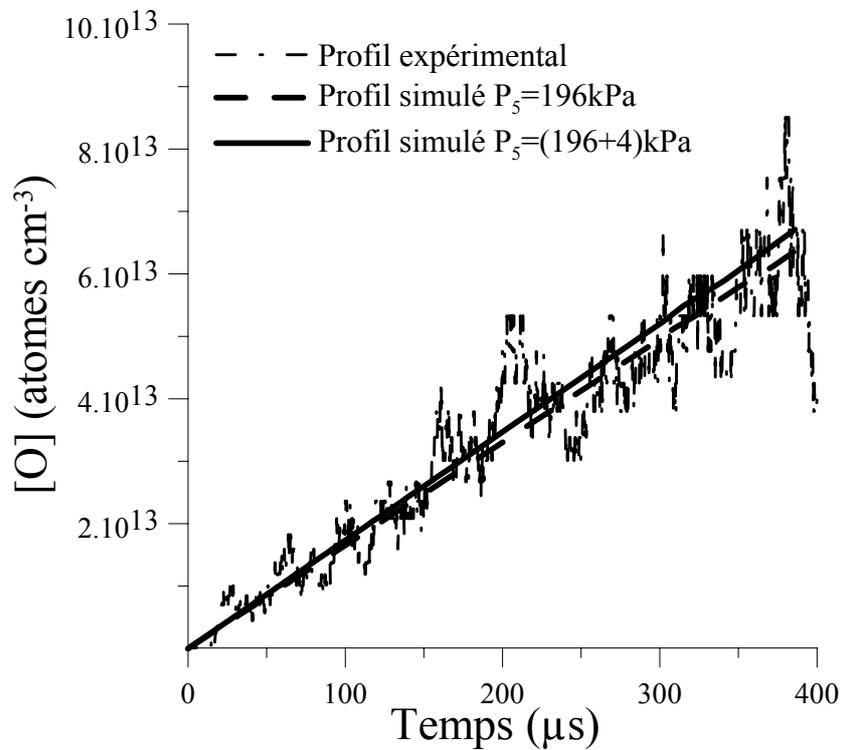


Figure 5-11 : Evolution du profil simulé pour deux pressions P_5 (expérience A).

5.5.3 Influence de l'incertitude sur la composition des mélanges

Pour préparer nos mélanges, nous avons introduit dans un premier ballon B1 l'oxygène moléculaire (P_{O_2}) et l'azote moléculaire ($P_{N_2} = P_{B1} - P_{O_2}$) dans les proportions désirées ($X_{N_2}/X_{O_2} = P_{N_2}/P_{O_2}$). Puis nous avons introduit dans un ballon B2 une pression P_1 du ballon B1 et nous avons ajouté l'argon ($P_{Ar} = P_{B2} - P_1$), dans les proportions désirées ($X_{Ar}/X_{N_2} = P_{Ar}/P_{N_2}$). Compte tenu de la précision des manomètres capacitifs utilisés pour suivre les pressions introduites (chapitre 3), les fractions molaires en oxygène et en azote moléculaires dans le ballon B1 sont calculées à 1,7 % près et la fraction molaire en argon dans le mélange final (dans B2) est calculée à 1 % près. Ces incertitudes sur la composition des mélanges engendrent une incertitude de l'ordre de 7 % sur l'évaluation de $k_{O_2+N_2}$ (Figure 5-12). Cette correction est identique dans les deux expériences considérées.

5.5.4 Influence de l'incertitude sur la courbe d'étalonnage

L'incertitude sur le calcul de la concentration en oxygène atomique à partir de la courbe d'étalonnage est de $\pm 10\%$. Cette valeur entraîne une incertitude de l'ordre de 18 % (expériences A et B) sur l'évaluation de la constante de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$ (Figure 5-13).

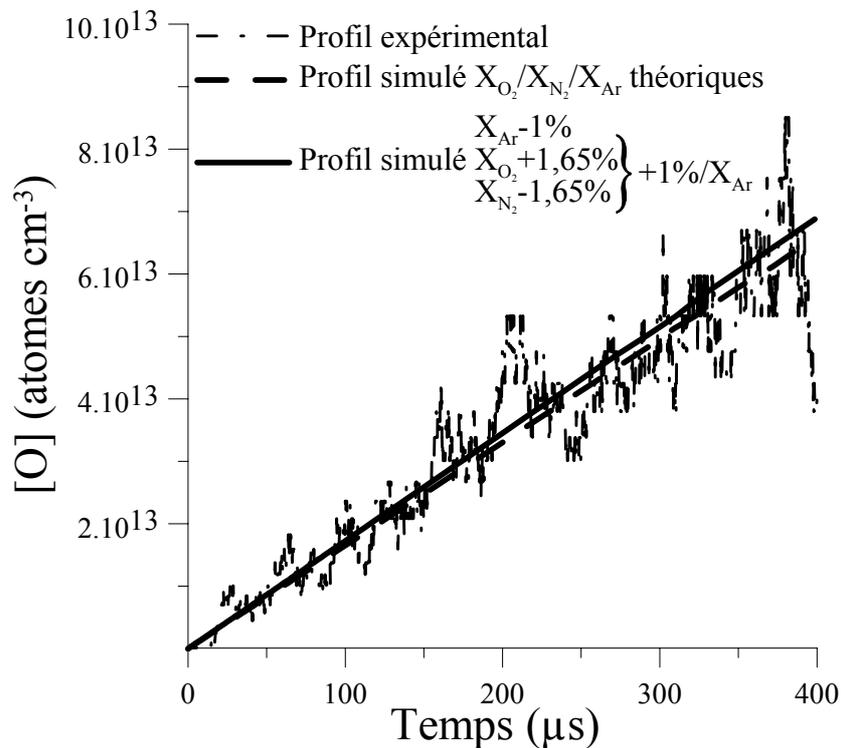


Figure 5-12 : Evolution du profil simulé en tenant compte de l'incertitude sur la composition des mélanges (expérience A).

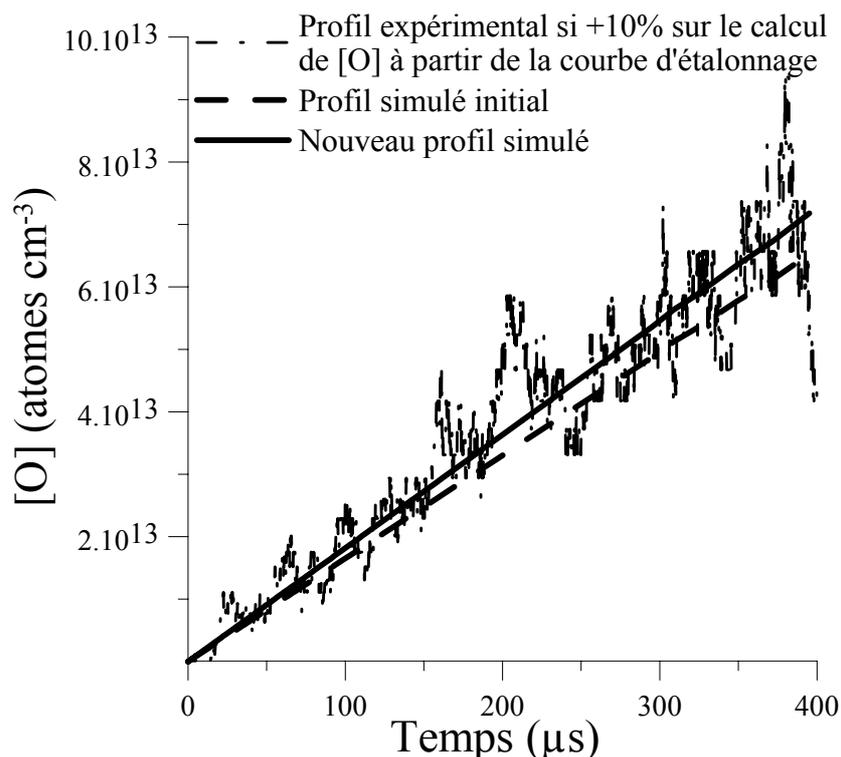


Figure 5-13 : Influence sur le profil de concentration en oxygène atomique de l'incertitude sur la courbe d'étalonnage (expérience A).

5.5.5 Effet des valeurs des constantes de vitesse des réactions influençant la cinétique de l'oxygène atomique

Les analyses de sensibilité montrent que 5 réactions de notre mécanisme réactionnel détaillé ont une influence significative sur l'établissement du profil de l'oxygène atomique, dans nos conditions expérimentales. Ces réactions sont répertoriées dans le Tableau 5-9 avec leurs incertitudes respectives. Nous présentons sur la Figure 5-14 et la Figure 5-15 l'influence des incertitudes des constantes de vitesse des réactions (2), (3), (4) et (5) sur le profil simulé de l'oxygène atomique, respectivement pour l'expérience A et l'expérience B. Nous avons également tracé sur ces graphiques, l'évolution du profil simulé en considérant une incertitude de $\pm 35\%$ sur $k_{O_2+N_2}$. Cette valeur permet d'encadrer le bruit du signal expérimental.

Réaction	A	n	E/R	Incertitudes	Référence
1 $O_2+N_2=2O+N_2$	$6,80.10^{14}$	0	55700	35 %	Cette étude
2 $O_2+Ar=2O+Ar$	$3,40.10^{14}$	0	55700	30 %	Naudet et coll. 1999
3 $N_2+O_2=O+N_2O$	$6,30.10^{13}$	0	55200	30 %	Baulch et coll. 1976
4 $N+O_2=NO+O$	$9,03.10^9$	1	3270	10 %	Baulch et coll. 1994
5 $O+N_2=NO+N$	$1,81.10^{14}$	0	38300	20 %	Baulch et coll. 1994

Tableau 5-9 : Constantes de vitesse des réactions élémentaires influençant la cinétique de l'oxygène atomique, avec leurs incertitudes respectives.

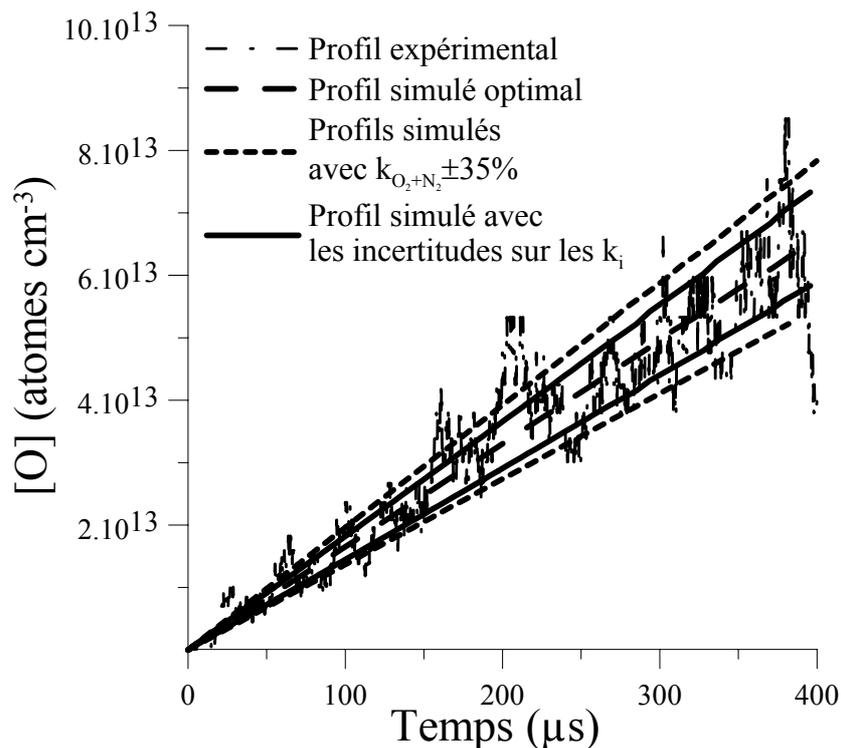


Figure 5-14 : Effet sur le profil simulé des incertitudes des constantes de vitesse des réactions influençant la cinétique de l'oxygène atomique (expérience A).

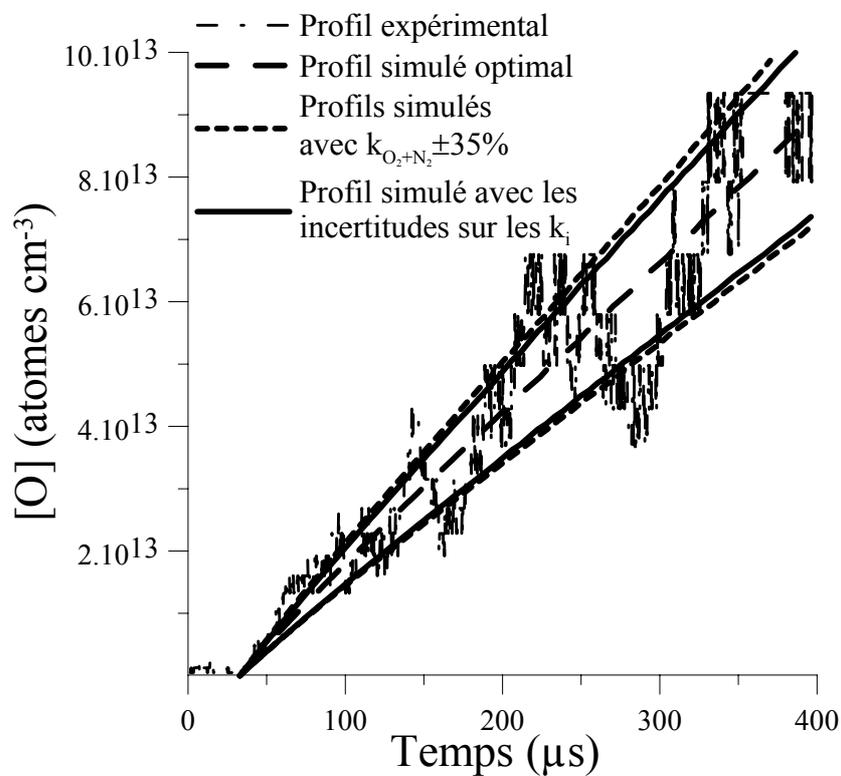


Figure 5-15 : Effet sur le profil simulé des incertitudes des constantes de vitesse des réactions influençant la cinétique de l'oxygène atomique (expérience B).

Nous remarquons un écart important entre le meilleur profil simulé initial et celui tenant compte des incertitudes sur les constantes de vitesse des réactions (2), (3), (4) et (5). Pour l'expérience A, une correction de $\pm 25\%$ est à apporter sur la valeur de $k_{O_2+N_2}$ pour retrouver l'ajustement optimal. Elle est de $\pm 29\%$ dans le cas de l'expérience B. Les incertitudes sur les constantes de vitesse des réactions considérées ici constituent la majeure source d'erreur sur la détermination de $k_{O_2+N_2}$.

5.5.6 Influence des espèces pouvant absorber à la longueur d'onde d'étude

Les principales espèces présentes dans les gaz choqués pouvant absorber à 130,5 nm sont l'oxygène moléculaire, le protoxyde d'azote et le monoxyde d'azote. Nous avons utilisé les sections efficaces d'absorption proposées par Natarajan et Roth (1987) pour quantifier la contribution de ces espèces au signal d'absorption enregistré (Tableau 5-10).

Espèce	$\sigma(\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1})$
N ₂ O	$5,5 \cdot 10^{-17}$
O ₂	$1,0 \cdot 10^{-18} \exp(-1560/T)$
NO	$2,2 \cdot 10^{-18}$

Tableau 5-10 : Sections efficaces d'absorption de O₂, N₂O et NO recommandées par Natarajan et Roth (1987).

Nous obtenons dans le cas de l'expérience A, les contributions maximales suivantes ($A_i = \text{Absorption due à l'espèce } i$) :

$$\left. \begin{array}{l} A_{O_2} \leq 3,5\% \\ A_{N_2O} \leq 0,002\% \\ A_{NO} \leq 0,3\% \end{array} \right\} \text{ soit une contribution totale maximale de l'ordre de } 4\%.$$

Dans le cas de l'expérience B, nous obtenons :

$$\left. \begin{array}{l} A_{O_2} \leq 0,4\% \\ A_{N_2O} \leq 0,0007\% \\ A_{NO} \leq 0,9\% \end{array} \right\} \text{ soit une contribution totale maximale inférieure à } 2\%.$$

Même en considérant une absorption parasite de l'ordre de 5 %, cette valeur est tout à fait négligeable par rapport à l'absorption due à l'oxygène atomique et au bruit enregistré sur les signaux expérimentaux.

Des expériences réalisées avec des mélanges N₂ ($\approx 40\%$)/Ar ($\approx 60\%$) nous indiquent que la contribution des impuretés contenues dans ces gaz est tout à fait négligeable sur les signaux d'absorption.

A l'issue de cette analyse de l'influence des incertitudes de différents paramètres sur l'évaluation de la constante de vitesse de la réaction $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$, nous estimons à $\pm 35\%$ l'incertitude globale sur l'expression que nous avons proposé.

5.5.7 Influence du calcul de la constante d'équilibre adimensionnelle K_p sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction $O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$

L'évaluation des constantes de vitesse de la réaction inverse $O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$ est liée d'une part à la détermination de la constante de vitesse directe $k_{O_2+N_2}$ et d'autre part au calcul de la constante d'équilibre adimensionnelle K_p (ou K_c). Aussi, l'incertitude globale sur l'expression de la constante de vitesse k_{2O+N_2} est liée à l'incertitude sur l'expression de $k_{O_2+N_2}$ et à l'incertitude sur le calcul de K_p . Généralement, dans l'approximation des gaz parfaits, la constante d'équilibre adimensionnelle K_p (ou K_c) est calculée avec une très bonne précision pour les molécules dont les modes de vibration (donc la structure) sont bien identifiés. En conséquence, si l'énergie de dissociation est bien connue, nous pouvons estimer que la constante de vitesse de la réaction de recombinaison est obtenue avec à peu près la même précision que la constante de vitesse de la réaction de dissociation. Ceci est applicable à l'équilibre $O_2+M = 2O+M$, où de petites espèces chimiques sont mises en jeu. Afin de le vérifier, nous avons comparé (Tableau 5-11) nos constantes de vitesse avec celles obtenues en utilisant la constante d'équilibre donnée par Tsang et Hampson (1986).

T_5 (K)	k_{2O+N_2} ($\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$)		$\frac{\Delta k}{k}$ (%)
	déterminée à partir des coefficients a_{ij} de Burcat et coll. (1990)	déterminée à partir de K_p de Tsang et Hampson (1986)	
2740	$1,78 \cdot 10^{14}$	$1,74 \cdot 10^{14}$	2,7
2752	$1,33 \cdot 10^{14}$	$1,30 \cdot 10^{14}$	2,6
2807	$1,41 \cdot 10^{14}$	$1,37 \cdot 10^{14}$	2,6
2820	$1,11 \cdot 10^{14}$	$1,08 \cdot 10^{14}$	2,6
2825	$2,50 \cdot 10^{14}$	$2,44 \cdot 10^{14}$	2,6
2869	$2,54 \cdot 10^{14}$	$2,48 \cdot 10^{14}$	2,6
2913	$1,24 \cdot 10^{14}$	$1,21 \cdot 10^{14}$	2,6
2919	$3,75 \cdot 10^{13}$	$3,65 \cdot 10^{13}$	2,6
2954	$2,42 \cdot 10^{13}$	$2,35 \cdot 10^{13}$	2,6
2999	$1,14 \cdot 10^{14}$	$1,11 \cdot 10^{14}$	2,7
3054	$1,68 \cdot 10^{14}$	$1,64 \cdot 10^{14}$	2,7
3098	$9,59 \cdot 10^{13}$	$9,34 \cdot 10^{13}$	2,7
3123	$1,01 \cdot 10^{14}$	$9,80 \cdot 10^{13}$	2,7
3155	$1,36 \cdot 10^{14}$	$1,33 \cdot 10^{14}$	2,8
3227	$1,15 \cdot 10^{14}$	$1,12 \cdot 10^{14}$	2,8
3260	$1,54 \cdot 10^{14}$	$1,50 \cdot 10^{14}$	2,9
3261	$7,86 \cdot 10^{13}$	$7,64 \cdot 10^{13}$	2,9
3313	$9,37 \cdot 10^{13}$	$9,10 \cdot 10^{13}$	3,0
3375	$1,10 \cdot 10^{14}$	$1,06 \cdot 10^{14}$	3,0
3462	$1,07 \cdot 10^{14}$	$1,03 \cdot 10^{14}$	3,2

Tableau 5-11 : Comparaison entre les constantes de vitesse k_{2O+N_2} calculées à partir des coefficients thermodynamiques de Burcat et coll. (1990) et celles calculées à partir de la constante d'équilibre de Tsang et Hampson (1986) : $K_p=6,17 \cdot 10^4 T^{0,58} \exp(-60064/T)$.

Sur l'ensemble de notre domaine de température T_5 nous notons un écart moyen inférieur à 3 %, entre les deux méthodes de calcul. Sur les expressions de k_{O+O+N_2} déduites à partir de ces deux méthodes, l'écart est encore moins important. En conclusion, nous confirmons que l'incertitude sur la constante de vitesse de la réaction de recombinaison peut être estimée égale à celle obtenue pour la constante de vitesse de la réaction de dissociation, soit. ± 35 %.

5.6 Conclusion

L'étude expérimentale de mélanges $O_2/N_2/Ar$ portés à des températures T_5 comprises entre 2740 et 3460 K, derrière une onde de choc réfléchie, nous a permis de préciser la valeur de la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire avec l'azote moléculaire comme partenaire de collision. Nous rappelons que cette réaction n'avait fait l'objet que d'une seule étude expérimentale à ce jour.

Nous avons été amenés dans un premier temps à vérifier à de plus basses températures la validité de la constante de vitesse de la réaction $O_2+Ar \rightarrow 2O+Ar$, obtenue par Naudet et coll. (1999). Pour la réaction directe $O_2+N_2 \rightarrow 2O+N_2$, nous avons obtenu l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_{O_2+N_2} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 6,8 \cdot 10^{14} \exp(-55700/T).$$

Nous avons évalué l'incertitude sur cette expression à ± 35 %, à partir d'une analyse des paramètres pouvant avoir une influence sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction étudiée.

Les constantes de vitesse de la réaction inverse $O+O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$ ont été déduites des constantes de vitesse directes déterminées expérimentalement et des constantes d'équilibre associées. Sur notre domaine de températures, nous avons obtenu l'expression suivante :

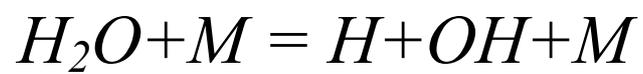
$$k_{2O+N_2} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 3,6 \cdot 10^{17} T^{-1},$$

avec une incertitude globale identique à celle de la constante de vitesse directe. Rappelons qu'il n'existe pas de données obtenues par détermination directe de cette constante de vitesse dans la littérature avec l'azote moléculaire comme partenaire de collision.

Le coefficient d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon a été précisé lors de cette étude : $k_{O_2+N_2}/k_{O_2+Ar} = 2$. Ce résultat est en très bon accord avec celui obtenu par Jerig et coll. (1990), qui proposent un rapport égal à 2,1.

CHAPITRE 6

Etude des réactions directe et inverse



6 Etude des réactions directe et inverse $H_2O+M = H+OH+M$

Dans ce chapitre, nous exposons nos résultats de l'étude sur les réactions directe et inverse $H_2O+M = H+OH+M$. En premier lieu, nous présentons une revue bibliographique sur ces deux réactions. En second lieu, nous développons la méthode employée pour évaluer la constante de vitesse directe et les difficultés techniques auxquelles nous nous sommes heurtés. Suivent les résultats que nous avons obtenus expérimentalement, nous permettant de proposer une expression pour cette constante de vitesse et son incertitude correspondante. Puis nous présentons le résultat du calcul de la constante de vitesse inverse. Enfin dans une dernière partie, nous discutons de l'apport de nos résultats par rapport à ceux existants dans la littérature.

6.1 Bibliographie sur la réaction de dissociation de l'eau $H_2O+M \rightarrow H+OH+M$

Cette réaction élémentaire, à forte énergie de dissociation (499 kJ mol^{-1}), a fait l'objet de plusieurs études à haute température. Nous présentons ici une analyse bibliographique des études réalisées sur l'intervalle de température 1500-6000 K.

6.1.1 Etudes expérimentales

6.1.1.1 Détermination directe de la constante de vitesse de la réaction de dissociation

La première étude cinétique de la réaction de décomposition de l'eau date de 1958. Bauer et coll. s'intéressent au mécanisme de formation du radical OH, qu'ils suivent par Spectroscopie d'Absorption UV. Ils utilisent des mélanges contenant 1 % d'eau dilué dans l'argon, portés derrière une onde de choc à des températures comprises entre 2400 et 3200 K. A l'issue de cette étude, ils concluent que la vitesse de formation du radical OH n'est pas seulement liée à la constante de vitesse de la réaction élémentaire $H_2O+M \rightarrow H+OH+M$, mais aussi à celles de réactions secondaires où interviennent les produits de décomposition de l'eau. L'enregistrement du profil du radical OH ne leur permet donc pas d'atteindre directement la valeur de la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau.

En 1965, Olschewski et coll. essaient également d'estimer la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau en suivant le radical OH, avec des mélanges contenant 0,05 à 2 % d'eau dilués dans l'argon. Ils remarquent, identiquement à Bauer et coll. (1958), que le mécanisme de formation du radical hydroxyle est complexe et qu'il ne fait pas seulement intervenir la décomposition de l'eau (participation notamment de HO_2 et H_2O_2). Par comparaison avec des profils expérimentaux de vapeur d'eau obtenus par émission infrarouge, ils constatent que le mécanisme de formation de OH diffère à haute et à basse température, ainsi qu'à forte et faible concentration en eau. Ils ne proposent qu'un encadrement de la constante de vitesse entre 2790 et 4250 K :

$$10^{15,0} \exp(-52841/T(K)) \leq k_{Ar} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \leq 10^{15,3} \exp(-54854/T(K)).$$

Deux ans plus tard, Olschewski et coll. (1967) suivent de nouveau derrière une onde de choc à la fois la décroissance de l'eau par émission infrarouge et la formation du radical OH par Spectroscopie d'Absorption UV, avec des mélanges contenant 0,02 à 0,2 % de vapeur d'eau dilués dans l'argon. Pour des températures comprises entre 4000 et 6000 K, ils obtiennent l'expression suivante : $k_{Ar}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 5,01 \cdot 10^{14} \exp(-52841/T(\text{K}))$ et un facteur préexponentiel deux fois plus élevé entre 2700 et 4000 K. Dans leur article, ils proposent finalement, sur l'intervalle 2700-6000 K, l'expression d'Arrhénius modifiée suivante : $k_{Ar}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1,70 \cdot 10^{21} T^{-0,5} \exp(-59182/T(\text{K}))$. Nous notons que cette expression de la constante de vitesse est probablement erronée (constantes de vitesse calculées environ 1000 fois plus élevées avec cette expression qu'avec celles déterminées sur les deux intervalles de température). Une inversion dans le facteur préexponentiel entre le nombre et le facteur de puissance ($2,1 \cdot 10^{17}$ au lieu de $1,7 \cdot 10^{21}$) permet de mieux rendre compte de leurs valeurs expérimentales entre 2700 et 6000 K.

La dernière étude menant à la détermination directe de k_{H_2O+M} date de 1978. Bopp et coll. choisissent de générer l'eau derrière une onde de choc à l'aide des réactions D_2+O_2 et D_2+CO_2 , pour s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation de l'eau à température ambiante (adsorption aux parois du tube à choc et condensation de la vapeur d'eau). Ils enregistrent les profils de concentration en vapeur d'eau par émission infrarouge, pour des mélanges : CO_2/D_2 et O_2/D_2 dilués dans un mélange Ar/Kr. Leur domaine de températures s'étend de 3600 à 4800 K (après correction liée à l'exothermicité de la réaction D_2+O_2). Ils relient directement la constante de vitesse étudiée à la décroissance de la concentration en eau et trouvent : $k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = (1,26 \pm 0,73) \cdot 10^{14} \exp[(-50325 \pm 1510)/T(\text{K})]$. Ils obtiennent une assez bonne corrélation avec des résultats issus de pré-mélanges eau/diluant. Cet accord, indépendant de la source d'eau utilisée, leur suggère que le processus de relaxation vibrationnelle de l'eau est plus rapide que le processus de décomposition. Ceci est vérifié avec les résultats de Kung et Center (1975). Comme Olschewski et coll. (1967), ils observent une importante variation de l'expression de la constante de vitesse à partir de 4800 K. Ils considèrent qu'à partir de cette température, des réactions compétitives viennent affecter leur détermination.

6.1.1.2 Détermination déduite d'un mécanisme réactionnel

En 1970, Homer et Hurlé étudient la réaction de dissociation de l'eau, derrière une onde de choc, entre 2570 et 3290 K, avec des mélanges H_2O/Ar ($X_{H_2O} < 7\%$). Ils suivent la formation du radical OH par Spectroscopie d'Absorption UV et mettent en évidence l'importante efficacité de l'eau par rapport à l'argon comme partenaire de collision : $k_{H_2O}/k_{Ar} = 20$. Ils déterminent les constantes de vitesse suivantes :

$$k_{Ar}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = (4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{23} T^{-2,2 \pm 0,8} \exp[(-59400 \pm 2400)/T(\text{K})]$$

$$k_{H_2O}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = (8,0 \pm 3,5) \cdot 10^{24} T^{-2,2 \pm 0,8} \exp[(-59400 \pm 2400)/T(\text{K})].$$

Enfin, Cathro et Mackie (1972) utilisent des mélanges contenant 8 à 10 % de vapeur d'eau dilués dans l'argon, portés à haute température (entre 2000 et 2400 K) derrière une onde de choc, pour étudier la réaction de dissociation de l'eau. L'introduction de particules LiOH dans leurs mélanges permet de déterminer les profils de l'hydrogène atomique : $LiOH+H \rightarrow Li+H_2O$, en suivant les concentrations en atomes de lithium par Spectroscopie d'Absorption Atomique. Ils proposent :

$$k_{H_2O}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = (1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{16} \exp[(-52803 \pm 5052)/T(\text{K})]$$

$$k_{Ar}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = (9 \pm 3) \cdot 10^{14} \exp[(-52803 \pm 5052)/T(\text{K})],$$

soit un coefficient d'efficacité de l'eau 20 fois plus élevé que celui de l'argon. Ils notent un écart entre les profils expérimentaux et simulés au début du temps d'observation.

6.1.1.3 Détermination à partir de la constante et de la constante d'équilibre

En 1967, Jenkins et coll. calculent, pour des températures comprises entre 1330 et 1560 K : $k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1,84 \cdot 10^{18} \exp(-59247/T(\text{K}))$. L'incertitude sur cette expression est estimée à $\pm 40\%$. Les coefficients d'efficacité de l'eau et de l'oxygène moléculaire comme partenaires de collision sont supposés être identiques.

En 1969, Browne et coll. calculent pour des températures comprises entre 1931 et 2165 K : $k_{Ar}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 3,96 \cdot 10^{17} T^{-0,31} \exp(-59397/T(\text{K}))$.

6.1.2 Compilations

En 1972, Baulch et coll. recommandent entre 2000 et 6000 K les expressions suivantes, où M correspond au partenaire de collision :

M	Ar	H ₂ O	N ₂
$k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$1,3 \cdot 10^{15} \exp(-52900/T)$	$2,2 \cdot 10^{16} \exp(-52900/T)$	$3,5 \cdot 10^{15} \exp(-52900/T)$

L'incertitude est estimée à $\pm 18\%$ avec l'eau comme partenaire de collision et à $\pm 30\%$ avec l'argon et l'azote moléculaire. Ces expressions dérivent principalement des résultats obtenus par Homer et Hurle (1970) d'une part et ceux de Olschewski et coll. (1967) d'autre part. Elles ont été reprises, sur le même domaine de température, en 1986 par Tsang et Hampson et en 1992 et 1994 par Baulch et coll., mais avec une incertitude plus élevée, estimée à $\pm 50\%$.

Warnatz (1984) propose $k_{H_2O}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1,6 \cdot 10^{17} \exp(-57493/T(\text{K}))$ entre 2000 et 5000 K, avec une incertitude de $\pm 30\%$.

6.2 Bibliographie sur la réaction de recombinaison trimoléculaire $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le rendement énergétique de la combustion de H₂ en régime d'écoulement supersonique dépend, entre autres, de la réaction de recombinaison trimoléculaire $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$. Cette réaction contrôle également en

grande partie la libération de chaleur ($\Delta_r H^\circ_{298} = -499 \text{ kJ mol}^{-1}$), due à la combustion de tout hydrocarbure.

6.2.1 Etudes expérimentales

6.2.1.1 Détermination directe de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison

En 1960, Schott publie une étude réalisée en tube à choc, avec des mélanges H_2/O_2 dilués dans l'argon, pour des températures comprises entre 1000 et 2600 K. Il suit la disparition du radical OH par Spectrophotométrie d'Absorption UV et annonce une constante de vitesse comprise entre 10^{16} et $10^{17} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Quatre ans plus tard, Schott et Bird (1964) poursuivent cette étude sur un domaine de température plus restreint : 1400-2000 K. Ils relient les profils en radicaux OH aux constantes de vitesse des réactions $H+H+M \rightarrow H_2+M$ et $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ et obtiennent pour cette dernière : $k_{Ar} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = (6,0 \pm 4,0) \cdot 10^{15}$.

Zeegers et Alkemade (1965) utilisent la Spectrophotométrie d'Absorption UV pour suivre les profils du radical OH et la Spectroscopie d'Absorption Atomique de Li pour suivre les profils de l'hydrogène atomique, dans des flammes légèrement riches éthylène/air. Cette étude est réalisée à pression atmosphérique, pour des températures comprises entre 2000 et 2400 K. Ils établissent en premier lieu une expression tenant compte des réactions de recombinaison, de la variation des concentrations des molécules stables et de l'effet de la variation de la température. Puis, à l'aide des mesures expérimentales, ils en déduisent pour la constante de vitesse de la réaction $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$, avec $M=H_2O$ et N_2 :

$$k (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = (1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{16}, \text{ à } 2307 \text{ K}$$

$$\text{et } k (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{16}, \text{ à } 2410 \text{ K}.$$

En 1967, Getzinger enregistre les profils de concentration du radical OH, derrière une onde de choc, par Spectrophotométrie d'Absorption UV, avec des mélanges H_2/O_2 dilués dans l'argon, pour des températures comprises entre 1307 et 1846 K. Il considère les réactions : $H+H+M \rightarrow H_2+M$, $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$ et $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ comme étant les seules réactions importantes sur la cinétique du radical OH. Il suppose également les constantes de vitesse des deux premières réactions connues et établit ainsi une expression permettant de relier directement les profils de concentration du OH à la constante de vitesse de la troisième réaction. Il détermine pour cette dernière l'expression suivante, avec une incertitude de $\pm 50\%$: $k_{Ar} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 5,4 \cdot 10^{15}$. Deux ans plus tard, Getzinger et Blair (1969) utilisent la même technique pour des mélanges H_2/O_2 dilués dans l'argon ou N_2 et contenant 2,6 à 7,9 % de vapeur d'eau. Pour des température comprises entre 1259 et 1912 K, ils obtiennent :

Partenaire de collision	Ar	H_2O	N_2
$k (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$3,3 \cdot 10^{15}$	$6,6 \cdot 10^{16}$	$8,6 \cdot 10^{15}$

Halstead et Jenkins (1969) étudient, à pression atmosphérique, des flammes H_2/O_2 dilués successivement dans l'azote moléculaire, l'hélium, l'argon et le dioxyde de carbone et suivent les profils d'hydrogène atomique par Spectroscopie d'Absorption Atomique après ajout de particules Li/LiOH. Ils obtiennent les valeurs suivantes à 1900 K :

Partenaire de collision	Ar	H_2O	N_2	He	CO_2
$k \text{ (cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$6,5 \cdot 10^{15}$	$8,7 \cdot 10^{15}$	$4,7 \cdot 10^{15}$	$7,3 \cdot 10^{15}$	$\leq 1,8 \cdot 10^{15}$

Parce qu'ils ont négligé la réaction inverse de dissociation de l'eau, ils ont sous-estimé les valeurs des constantes de vitesse de recombinaison de l'eau (en particulier avec l'eau comme partenaire de collision). Un an plus tard, les mêmes auteurs corrigent ces valeurs, en tenant compte des réactions inverses et en utilisant une méthode analytique permettant d'obtenir des relations linéaires pour le calcul des constantes de vitesse des réactions de recombinaison. Leurs résultats sont alors les suivants (à 1900 K) :

Partenaire de collision	Ar	H_2O	N_2	He	CO_2
$k \text{ (cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$3,2 \cdot 10^{15}$	$2,7 \cdot 10^{16}$	$3,2 \cdot 10^{15}$	$8,0 \cdot 10^{15}$	$\leq 3,6 \cdot 10^{15}$

Le coefficient d'efficacité relative de l'eau par rapport à l'argon comme partenaire de collision passe ainsi de 1,3 à 8,4. Les constantes de vitesse sont données à 47 %, 11 %, 78 % et 25 % près, respectivement pour l'argon, l'eau, l'azote moléculaire et l'hélium, comme partenaires de collision.

En 1971, Gay et Pratt proposent $k_{Ar} \text{ (cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} = (2,7 \cdot 10^{15} \pm 0,7 \cdot 10^{15})$ pour des températures comprises entre 1220 et 2370 K. Ce résultat est issu de mesures par Spectrophotométrie d'Absorption UV du radical OH, derrière une onde de choc, pour des mélanges H_2/O_2 dilués dans l'argon.

En 1988, Goodings et Hayhurst suivent l'élévation de la température dans des flammes de pré-mélanges $H_2/O_2/N_2$, enrichies en sodium, à partir de la mesure de l'intensité émise à la raie D de Na. L'élévation de température est attribuée à l'énergie dégagée lors des réactions de recombinaison : $H+H+M \rightarrow H_2+M$ et $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$. Pour cette dernière réaction ils déterminent : $k \text{ (cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} = 3,62 \cdot 10^{19} T(K)^{-1}$, avec une incertitude évaluée à $\pm 50 \%$, avec l'eau comme partenaire de collision et pour des températures comprises entre 1600 et 2200 K.

6.2.1.2 Détermination déduite d'un mécanisme réactionnel

Les premières études, à partir de cette méthode, datent de 1958, avec celle de Bulewicz et Sugden et celle de Padley et Sugden. Pour ces deux études, des flammes de mélanges $H_2/O_2/N_2$ à pression atmosphérique ont été utilisées. Seule la molécule d'eau a été considérée comme partenaire de collision efficace (d'un facteur 16 par rapport à N_2 et H_2). Bulewicz et

Sugden, ont travaillé en milieu riche par Spectrophotométrie de Flamme en ajoutant des traces de lithium, sodium et cuivre. Ils ont suivi le profil de l'hydrogène atomique. Leurs résultats sont les suivants :

T(K)	1650	2085	2110	2165	2195	2290	2270
$k(\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1})$	$2,7 \cdot 10^{17}$	$9,6 \cdot 10^{16}$	$9,2 \cdot 10^{16}$	$6,0 \cdot 10^{16}$	$6,2 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{16}$

Pour Padley et Sugden, les flammes sont enrichies en sodium, permettant ainsi de suivre la température à l'aide de l'émission de la raie D du sodium. Les profils de concentration de l'atome d'hydrogène et du radical OH sont également suivis par chimiluminescence. Leurs résultats sont les suivants :

T (K)	2085	2110	2165	2195	2270	2290	2460
$k(\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1})$	$9,5 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^{17}$	$8,4 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{16}$	$4,9 \cdot 10^{16}$	$3,1 \cdot 10^{16}$	$2,2 \cdot 10^{16}$

En 1967, Jenkins et coll. mesurent la température dans un réacteur agité contenant des mélanges H_2/O_2 . Par comparaison avec la température calculée à partir d'un mécanisme réactionnel, ils ajustent plusieurs constantes de vitesse, dont celle de la réaction de recombinaison trimoléculaire $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$. Ils estiment la constante de vitesse utilisée initialement deux fois trop faible par rapport à la valeur qui reproduit le mieux l'expérience, à savoir : $k(\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}) = 2,4 \cdot 10^{17} \exp(252/T(K))$. Leur estimation est donnée avec une incertitude de $\pm 40\%$, pour des températures comprises entre 1330 et 1560 K. Cette valeur ne dépendant pas de la composition, ils concluent que les coefficients d'efficacité de l'eau et de l'oxygène moléculaire comme partenaires de collision sont identiques.

Browne et coll. (1969) utilisent la mesure de la densité par interférométrie de mélanges $H_2/O_2/N_2$ dilués dans l'argon, portés à haute température derrière une onde de choc, pour ajuster la constante de vitesse de la réaction $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$. Ils proposent entre 1931 et 2165 K : $k(\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}) = 1,5 \cdot 10^{17} T(K)^{-0,5}$ avec l'argon comme partenaire de collision.

En 1973, Day et coll. mesurent des vitesses de combustion de flammes $H_2/N_2/O_2$, par vélocimétrie par images de particules, avec illumination stroboscopique. Ils montrent la similitude entre la réaction $H+H+M \rightarrow H_2+M$ et la réaction $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ et donnent une estimation indépendante de la température pour la constante de vitesse de cette dernière : $k(\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}) = 2,4 \cdot 10^{17}$, avec l'eau comme partenaire de collision et pour des températures comprises entre 200 et 2000 K.

Dixon-Lewis et coll. (1974) comparent les profils simulés de la température et des espèces H et OH avec les profils expérimentaux issus de flammes pauvres ou riches $H_2/O_2/N_2$

étudiées par d'autres auteurs. L'ajustement des constantes de vitesse de leur mécanisme aboutit à l'expression suivante, pour la constante de vitesse de la réaction $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$: $k_{H_2O}(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 1,5 \cdot 10^{16} \exp(750/T(\text{K}))$, avec un coefficient d'efficacité relative de l'eau cinq fois plus élevé que pour l'oxygène, l'hydrogène et l'azote moléculaires, pour des températures comprises entre 300 et 1800 K.

Récemment, une étude pour laquelle la photolyse laser de la vapeur d'eau entre 1500 et 2500 K a été utilisée montre l'importante dépendance de la constante de vitesse de la réaction $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ avec la température. Twarowski (1996) compare les profils de concentration du radical hydroxyle simulés et expérimentaux. Il conclut que la constante de vitesse recommandée par Baulch et coll. en 1972 est trop faible (d'un facteur 10) entre 1700 et 2100 K et trop élevée pour des températures supérieures. Ses résultats se rapprochent des valeurs proposées par Bulewicz et Sugden (1958) et par Padley et Sugden (1958). Déjà en 1993, Twarowski constatait que les constantes de vitesse qui reproduisaient le mieux ses résultats expérimentaux étaient 2,7 fois plus élevées que celles de Baulch et coll. (1972). Toutefois, il remarque que des corrections sont à apporter sur d'autres réactions de son mécanisme, pouvant expliquer ses désaccords.

6.2.1.3 Détermination à partir de la constante inverse et de la constante d'équilibre

En 1970, Homer et Hurle calculent $k_{Ar}(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 7,5 \cdot 10^{23} T(\text{K})^{-2,6}$ et $k_{H_2O}(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 1,5 \cdot 10^{25} T(\text{K})^{-2,6}$, pour des températures comprises entre 2570 et 3290 K.

6.2.2 Compilations

Baulch et coll. (1972) recommandent, pour des températures comprises entre 1000 et 3000 K, l'expression suivante : $k_{Ar}(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 8,4 \cdot 10^{21} T(\text{K})^{-2}$. Cette relation est reprise dans les compilations de Baulch et coll. de 1992 et 1994, sur un domaine de température étendu à basse température à 300 K. Les coefficients d'efficacité relative par rapport à l'argon sont 16,9 et 2,6 respectivement pour l'eau et l'azote moléculaire. Les constantes de vitesse sont données à 30 % près pour l'argon et à 50 % près pour l'eau et l'azote moléculaire comme partenaires de collision. Comme pour la réaction de décomposition de l'eau, ces résultats s'appuient sur ceux de Homer et Hurle (1970).

Warnatz (1984) et Tsang et Hampson (1986) reprennent les valeurs proposées par Baulch et coll. en 1972. L'incertitude est estimée à ± 20 % par Warnatz et ± 30 % pour Tsang et Hampson.

Cherian et coll. (1981) puis Miller et Bowman (1989), utilisent dans leurs mécanismes réactionnels, pour le système H_2/O_2 : $k_{Ar}(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 1,6 \cdot 10^{22} T(\text{K})^{-2}$, avec des coefficients d'efficacité relative par rapport à l'argon seulement de 5 pour l'eau et de 1 pour

l'azote moléculaire. Ils utilisent cette relation pour des températures comprises entre 200 et 2800 K.

Le Tableau 6-1 synthétise les résultats de l'étude bibliographique sur la réaction de dissociation de l'eau : $H_2O+M \rightarrow H+OH+M$; le Tableau synthétise les résultats de l'étude bibliographique sur la réaction inverse : $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$. Toutes les constantes de vitesse recommandées dans les compilations, pour ces deux réactions, s'appuient sur des résultats expérimentaux antérieurs à 1972. Aucune étude récente n'a permis de vérifier expérimentalement ces expressions.

$k(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	T(K)	(Mélanges)/M	Technique	Référence
$1,26.10^{14} \exp(-50325/T) \pm 20\%$	3600-4800	(CO ₂ /D ₂ /Ar) et (O ₂ /D ₂ /Ar)/Ar	TC/Em. IR H ₂ O/Dét. Dir.	Bopp et coll. 1978
$9,00.10^{14} \exp(-52803/T)$	2000-2400	(H ₂ O/Ar)/Ar	TC/Abs. Atom. Li/Ajust. Méc.	Cathro et Mackie 1972
$1,80.10^{16} \exp(-52803/T)$		(H ₂ O/Ar)/H ₂ O		
$4,0.10^{23} T^{-2,2} \exp(-59400/T)$	2570-3290	(H ₂ O/Ar)/Ar	TC/Abs. UV OH/Ajust. Méc.	Homer et Hurlle 1970
$8,0.10^{24} T^{-2,2} \exp(-59400/T)$		(H ₂ O/Ar)/H ₂ O		
$3,96.10^{17} T^{-0,31} \exp(-59397/T)$	1931-2165	(H ₂ O ₂ /N ₂ /Ar)/Ar	Constante d'équilibre et k_{inverse}	Browne et coll. 1969
$2,10.10^{17} T^{-0,5} \exp(-59182/T)$	2700-6000	(H ₂ O/Ar)/Ar	TC/Abs. UV OH + Em. IR H ₂ O/Dét.	Olschewski et coll. 1967
$1,84.10^{18} \exp(-59247/T) \pm 40\%$	1330-1560	(H ₂ O ₂ /H ₂ O)/H ₂ O et O ₂	Constante d'équilibre et k_{inverse}	Jenkins et coll. 1967
entre $1,50.10^{15} \exp(-52841/T)$ et $1,99.10^{15} \exp(-54854/T)$	2790-4250	(H ₂ O/Ar)/Ar	TC/Abs. UV OH/Dét. Dir.	Olschewski et coll. 1965
$3,50.10^{15} \exp(-52920/T) \pm 50\%$	2000-6000	N ₂	Compilation	Baulch et coll. 1992 et 1994
$1,30.10^{15} \exp(-52920/T) \pm 50\%$		Ar		
$3,50.10^{15} \exp(-52920/T) \pm 18\%$	2000-6000	N ₂	Compilation	Tsang et Hampson 1986
$1,60.10^{17} \exp(-57491/T) \pm 30\%$	2000-5000	H ₂ O	Compilation	Warnatz 1984
$3,50.10^{15} \exp(-52900/T) \pm 30\%$		N ₂		
$1,30.10^{15} \exp(-52900/T) \pm 30\%$	2000-6000	Ar	Compilation	Baulch et coll. 1972
$2,20.10^{16} \exp(-52900/T) \pm 18\%$		H ₂ O		
$4,85.10^{15} \exp(-58446/T)$	300-6000	Ar	Calculs théoriques (RRKM)	Troe 1979

Légende : M=partenaire de collision ; TC=Tube à Choc ; Abs. UV OH=Absorption UV de OH ; Em. IR H₂O=Emission IR de H₂O ; Abs. Atom. Li=Absorption Atomique de Li ; Ajust. Méc.=Ajustement de k dans un Mécanisme ; Dét. Dir.=Détermination Directe de k.

Tableau 6-1 : Synthèse de l'étude bibliographique sur la réaction de dissociation de l'eau : $H_2O+M \rightarrow H+OH+M$.

$k(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$	T(K)	(Mélanges)/M	Technique	Référence
$3,62 \cdot 10^9 T^{-1}$	1600-2200	$(H_2/O_2/N_2)/H_2O$	Flammes/Photométrie/Dét. Dir.	Goodings et Hayhurst 1988
$1,5 \cdot 10^{16} \exp(+750/T)$	300-1800	$(H_2/O_2/N_2)/H_2O$	Flammes d'autres auteurs/Ajust. Méc.	Dixon-Lewis et coll. 1974
$3,0 \cdot 10^{15} \exp(+750/T)$		$(H_2/O_2/N_2)/O_2, H_2 \text{ et } N_2$		
$2,4 \cdot 10^{17}$	200-2000	$(H_2/O_2/N_2/Ar)/H_2O$	Flammes/Vit. Comb. par VIP/Ajust. Méc.	Day et coll. 1973
$2,70 \cdot 10^{15} \pm 26\%$	1220-2370	$(H_2/O_2/Ar)/Ar$	TC/Abs. UV OH/Dét. Dir.	Gay et Pratt 1971
$7,50 \cdot 10^{23} T^{-2,60}$	2570-3290	$(H_2O/Ar)/Ar$	Constante d'équilibre et k_{inverse}	Homer et Hurle 1970
$1,50 \cdot 10^{25} T^{-2,60}$		$(H_2O/Ar)/H_2O$		
$1,50 \cdot 10^{17} T^{-0,50}$	1931-2165	$(H_2/O_2/N_2/Ar)/Ar$	TC/Interférométrie/Ajust. Méc.	Browne et coll. 1969
$3,2 \cdot 10^{15} \pm 47\%$		$(H_2/O_2/Ar)/Ar$	Flamme/Abs. Atom. Li/Dét. Dir.	Halstead et Jenkins 1970
$2,7 \cdot 10^{16} \pm 11\%$		$(H_2/O_2/M)/H_2O$		
$3,2 \cdot 10^{15} \pm 78\%$	1900	$(H_2/O_2/N_2)/N_2$		
$8,0 \cdot 10^{15} \pm 25\%$		$(H_2/O_2/He)/He$	TC/Abs. UV OH/Dét. Dir.	Getzinger et Blair 1969
$< 3,6 \cdot 10^{15}$		$(H_2/O_2/CO_2)/CO_2$		
$3,3 \cdot 10^{15}$		$(H_2/O_2/Ar)/Ar$	TC/Abs. UV OH/Dét. Dir.	Getzinger 1967
$6,6 \cdot 10^{16}$	1259-1912	$(H_2/O_2/Ar \text{ ou } N_2)/H_2O$		
$8,6 \cdot 10^{15}$		$(H_2/O_2/N_2)/N_2$	Réac. Agité/Températures/Ajust. Méc.	Jenkins et coll. 1967
$5,4 \cdot 10^{15} \pm 50\%$	1307-1846	$(H_2/O_2/Ar)/Ar$		
$2,4 \cdot 10^{17} \exp(+252/T) \pm 40\%$	1330-1560	$(H_2/O_2/H_2O)/H_2O \text{ et } O_2$		

Légende : M=partenaire de collision ; TC=Tube à Choc ; Réac. Agité=Réacteur parfaitement Agité ; Abs. UV OH=Absorption UV de OH ; Vit. Comb. par VIP=Vitesse de Combustion par Vélocimétrie par Image de Particules ; Abs. Atom. Li=Absorption Atomique de Li ; Chim. H et OH=Chimiluminescence de H et OH ; Ajust. Méc.=Ajustement de k dans un Mécanisme ; Dét. Dir.=Détermination Directe de k.

Tableau 6-2 : Synthèse de l'étude bibliographique sur la réaction de recombinaison trimoléculaire : $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$.

$k(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$	T(K)	(Mélanges)/M	Technique	Référence
$1,4 \cdot 10^{16} \pm 29\%$	2307	(C_2H_2 /Air)	Flamme/Abs. Atom. Li	Zeegers et Alkemade 1965
$1,0 \cdot 10^{16} \pm 20\%$	2410	H_2O et N_2	et Abs. UV OH/Dét. Dir.	
$6,0 \cdot 10^{15} \pm 67\%$	1400-2000	(H_2/O_2 /Ar)/Ar	TC/Abs. UV OH/Dét. Dir.	Schott et Bird 1964
De $2,7 \cdot 10^{17}$ à $2,7 \cdot 10^{16}$	1650-2270	($H_2/O_2/N_2$)/ H_2O	Flammes/Abs. Atom. Li, Na et Cu /Ajust. Méc.	Bulewicz et Sugden 1958
De $1,0 \cdot 10^{17}$ à $2,2 \cdot 10^{16}$	2085-2460	($H_2/O_2/N_2$)/ H_2O	Flammes/Chim. H et OH/Ajust. Méc.	Padley et Sugden 1958
$3,35 \cdot 10^{22} T^{-2,26}$	200-6000	Ar	Calculs théoriques (RRKM)	Troe 1979
$2,2 \cdot 10^{22} T^{-2} \pm 50\%$		N_2		
$8,4 \cdot 10^{21} T^{-2} \pm 30\%$	300-3000	Ar	Compilation	Baulch et coll. 1992 et 1994
$1,4 \cdot 10^{23} T^{-2} \pm 50\%$		H_2O		
$1,60 \cdot 10^{22} T^{-2}$	200-2800	Ar, N_2		Miller et Bowman 1989
$8,00 \cdot 10^{22} T^{-2}$		H_2O		et Cherian et coll. 1981
$2,2 \cdot 10^{22} T^{-2} \pm 30\%$	300-3000	N_2	Compilation	Tsang et Hampson 1986
$1,40 \cdot 10^{23} T^{-2} \pm 20\%$	1000-3000	H_2O	Compilation	Warnatz 1984
$7,50 \cdot 10^{23} T^{-2,60} \pm 50\%$	1000-3300	Ar		Wilson 1972
$1,50 \cdot 10^{25} T^{-2,60} \pm 50\%$		H_2O		
$2,2 \cdot 10^{22} T^{-2}$		N_2		
$8,4 \cdot 10^{21} T^{-2}$	1000-3000	Ar	Compilation	Baulch et coll. 1972
$1,4 \cdot 10^{23} T^{-2}$		H_2O		

Légende : M=partenaire de collision ; TC=Tube à Choc ; Réac. Agité=Réacteur parfaitement Agité ; Abs. UV OH=Absorption UV de OH ; Vit. Comb. par VIP=Vitesse de Combustion par Vélocimétrie par Image de Particules ; Abs. Atom. Li=Absorption Atomique de Li ; Chim. H et OH=Chimiluminescence de H et OH ; Ajust. Méc.=Ajustement de k dans un Mécanisme ; Dét. Dir.=Détermination Directe de k.

Tableau 6-2 : Synthèse de l'étude bibliographique sur la réaction de recombinaison trimoléculaire : $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ (suite).

6.3 Principe de détermination de la constante de vitesse directe

La méthode employée pour déterminer la constante de vitesse directe $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$ est identique à celle précédemment explicitée pour l'étude de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$. Dans un premier temps un système pour lequel la réaction étudiée est susceptible de jouer un rôle important sur la cinétique de l'oxygène atomique est choisi. Puis un mécanisme réactionnel pouvant modéliser l'évolution du système considéré est retenu. Ensuite les conditions expérimentales de travail sont déterminées afin d'une part d'optimiser l'utilisation de notre dispositif ARAS et d'autre part d'aboutir à un mécanisme réactionnel simplifié, pour lequel seule la constante de vitesse de la réaction étudiée reste à préciser. Enfin la constante de vitesse de la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$ est déterminée, à chaque température d'étude, par ajustement de sa valeur dans le mécanisme réactionnel, jusqu'à la correspondance « visuelle » entre le profil en oxygène atomique expérimental et simulé (à l'aide du code de calcul SENKIN de Chemkin II, version 1-6 de Lutz et coll., 1990).

6.3.1 Mécanisme utilisé pour cette étude

Les mélanges utilisés pour étudier la réaction de dissociation de l'eau sont des mélanges contenant de la vapeur d'eau diluée dans l'argon. Comme pour l'étude de la réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$, le mécanisme retenu pour les simulations est basé sur le mécanisme réactionnel détaillé, impliquant l'argon et les espèces hydrogénées et oxygénée, utilisé par Catoire et coll. (1997^a). Ce mécanisme tient compte des résultats obtenus précédemment avec le même dispositif pour les réactions : $O_2+Ar = 2O+Ar$, $OH+Ar = H+O+Ar$ et $O+H_2 = OH+H$. En première approximation, et compte tenu des résultats issus de la littérature pour le système O_2/H_2 à haute température (Tableau 6-3), nous avons fixé à 18 l'efficacité relative de l'eau par rapport à l'argon comme partenaire de collision, pour la dissociation de l'oxygène moléculaire, de l'hydrogène moléculaire, du radical hydroxyle et de l'eau. L'influence de la valeur de ce coefficient d'efficacité sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau est discutée ultérieurement. Le mécanisme réactionnel détaillé est présenté dans le Tableau 6-4. Les constantes de vitesse sont exprimées sous la forme de la loi d'Arrhénius modifiée : $k_d = AT^n \exp(-E/RT)$, en unités cm, mol et s. Le rapport E/R est exprimé en Kelvins. Les constantes de vitesse inverses sont calculées à l'aide de la constante d'équilibre, obtenue à partir de la base de données thermochimiques de Burcat et coll. (1990).

M=H ₂ O	Réaction	T (K)	Référence
16,9	$H_2O+M = H+OH+M$	300-3000	Baulch et coll. (1994)
20	$H_2O+M \rightarrow H+OH+M$	2000-2400	Cathro et Mackie (1972)
20	$H_2O+M = H+OH+M$	2570-3290	Homer et Hurlle (1970)
16	$H+OH+M = H_2O+M$	850-1040	Mueller et coll. (1999)
9,5	$H+OH+M = H_2O+M$	930-1000	Hunter et coll. (1994)
5	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	200-2800	Miller et Bowman (1989)
5	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	200-2800	Cherian et coll. (1981)
16.6	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1000-3000	Baulch et coll. (1972)
20	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1000-3300	Wilson (1972)
8,4	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1800-2000	Halstead et Jenkins (1970)
1,3	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1800-2000	Halstead et Jenkins (1969)
20	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	1259-1912	Getzinger et Blair (1969)
16	$O+O+M = O_2+M$	850-1040	Mueller et coll. (1999)
18,5	$O+O+M = O_2+M$	930-1000	Hunter et coll. (1994)
21,1	$O+O+M \rightarrow O_2+M$	200-4000	Holgate et Tester (1994)
16	$H_2+M = 2H+M$	850-1040	Mueller et coll. (1999)
16,9	$H+H+M = H_2+M$	930-1000	Hunter et coll. (1994)
14,5	$H+H+M = H_2+M$	300-2000	Cohen et Westberg (1983)
8-15	$H+H+M = H_2+M$	200-2800	Cherian et coll. (1981)
<13,3	$H+H+M \rightarrow H_2+M$	1259-1912	Getzinger et Blair (1969)
16	$H+O+M = OH+M$	850-1040	Mueller et coll. (1999)
5	$H+O+M = OH+M$	200-2800	Miller et Bowman (1989)
5	$H+O+M = OH+M$	200-2800	Cherian et coll. (1981)
16	$H+O_2+M = HO_2+M$	850-1040	Mueller et coll. (1999)
2,5	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	300-2000	Baulch et coll. (1994)
18,6	$H+O_2+M = HO_2+M$	200-2800	Miller et Bowman (1989)
18,6	$H+O_2+M = HO_2+M$	200-2800	Cherian et coll. (1981)
22	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	1400-2600	Gay et Pratt (1971)
24,5	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	1259-1912	Getzinger et Blair (1969)
18,4	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	1250-1700	Getzinger et Blair (1966)
16	$H_2O_2+M = 2OH+M$	850-1040	Mueller et coll. (1999)
18,5	$H_2O_2+M = 2OH+M$	930-1000	Hunter et coll. (1994)
18,6	Système $H_2/O_2/CO$		Warnatz (1984)

Tableau 6-3 : Coefficients d'efficacité relative de l'eau par rapport à l'argon comme partenaire de collision, pour des réactions élémentaires impliquant les atomes d'hydrogène et d'oxygène, à haute température.

	Réaction	A	n	E/R	Référence
1	$H_2O+Ar=H+OH+Ar$	$1,26.10^{14}$	0	50323	Bopp et coll. 1978
2	$OH+Ar=H+O+Ar$	$1,20.10^{15}$	0	48100	Naudet et coll. 2001
3	$H+O_2=OH+O$	$1,99.10^{14}$	0	8460	Baulch et coll. 1992
4	$H_2O+H_2O=H+OH+H_2O$	$2,27.10^{15}$	0	50323	$18 \times k_{Ar}$ Bopp et coll. 1978
5	$H_2+Ar=2H+Ar$	$2,23.10^{14}$	0	48350	Baulch et coll. 1994
6	$OH+H_2O=H+O+H_2O$	$2,16.10^{16}$	0	48100	$18 \times k_{Ar}$ Naudet et coll. 2001
7	$OH+OH=H_2O+O$	$1,50.10^9$	1,14	50	Baulch et coll. 1994
8	$OH+H_2=H_2O+H$	$1,02.10^8$	1,6	1660	Baulch et coll. 1994
9	$O+H_2=OH+H$	$9,25.10^4$	0	9740	Javoy et coll. 2000
10	$H_2+H_2O=2H+H_2O$	$4,01.10^{15}$	0	48350	$18 \times k_{Ar}$ Baulch et coll. 1994
11	$2H+H_2=2H_2$	$9,20.10^{16}$	-0,6	0	Miller et Bowman 1989
12	$O_2+Ar=2O+Ar$	$3,40.10^{14}$	0	55700	Naudet et coll. 1999
13	$O_2+H_2O=2O+H_2O$	$6,12.10^{15}$	0	55700	$18 \times k_{Ar}$ Naudet et coll. 1999
14	$H_2+O_2=OH+OH$	$1,70.10^{13}$	0	24046	Miller et Kee 1977
15	$H+O_2+Ar=HO_2+Ar$	$6,16.10^{17}$	-0,8	0	Baulch et coll. 1994
16	$H+O_2+H_2=HO_2+H_2$	$2,10.10^{18}$	-0,8	0	Baulch et coll. 1994
17	$H+O_2+H_2O=HO_2+H_2O$	$1,56.10^{18}$	-0,8	0	Baulch et coll. 1992
18	$OH+HO_2=H_2O+O_2$	$2,89.10^{13}$	0	-250	Baulch et coll. 1994
19	$H+HO_2=2OH$	$1,69.10^{14}$	0	440	Baulch et coll. 1994
20	$O+HO_2=O_2+OH$	$1,40.10^{13}$	0	540	Miller et Bowman 1989
21	$H+HO_2=H_2+O_2$	$6,62.10^{13}$	0	1070	Tsang et Hampson 1986
22	$H+HO_2=H_2O+O$	$1,18.10^{14}$	0	1373	Dagaut et coll. 1991
23	$2HO_2=H_2O_2+O_2$	$2,00.10^{12}$	0	0	Warnatz 1984
24	$OH+OH+M=H_2O_2+M$ pour $P_5 < 1000$ kPa	$5,80.10^{24}$	-3	0	Tsang et Hampson 1986
25	$H_2O_2+H=HO_2+H_2$	$4,80.10^{13}$	0	4005	Tsang et Hampson 1986
26	$H_2O_2+OH=H_2O+HO_2$	$1,00.10^{13}$	0	905	Miller et Bowman 1989
27	$H_2O_2+H=H_2O+OH$	$2,41.10^{13}$	0	2000	Tsang et Hampson 1986
28	$H_2O_2+O=HO_2+OH$	$2,8.10^{13}$	0	3220	Albers et coll. 1971

Tableau 6-4: Mécanisme réactionnel détaillé initialement retenu pour l'étude de la réaction $H_2O+M \rightarrow H+OH+M$, à haute température.

6.3.2 Etude de sensibilité

L'eau étant le seul réactif contenu dans nos mélanges, il est évident que la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau a une influence prépondérante sur le profil en oxygène atomique. Une autre constante de vitesse ayant une influence significative est celle de la réaction de dissociation du radical OH directement responsable de la formation de l'oxygène atomique après la dissociation de l'eau. C'est pour cette raison que, dans notre mécanisme réactionnel, nous avons retenu la constante de vitesse de la réaction $OH+Ar = H+O+Ar$ déterminée par Naudet et coll. (2001) avec le même dispositif expérimental. La Figure 6-1 présente un exemple de profil simulé obtenu dans les conditions suivantes : $T_5 = 3000$ K, $P_5 = 250$ kPa, 3500 ppmv H_2O/Ar . La Figure 6-2 présente les résultats d'une étude de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique,

réalisée dans ces mêmes conditions. L'analyse de cette étude de sensibilité confirme l'hypothèse énoncée précédemment : les réactions dont les constantes de vitesse ont la plus grande influence sur le profil de l'oxygène atomique sont la réaction de dissociation de l'eau et celle du radical OH. La réaction $OH+O \rightarrow H+O_2$, dont la constante de vitesse est bien connue, est également une étape importante qui contrôle la cinétique de l'oxygène atomique. D'autres réactions du mécanisme réactionnel sont indispensables pour établir le profil simulé de l'oxygène atomique, mais sont moins sensibles (entre autres : $H_2O+H_2O \rightarrow H+OH+H_2O$, $H_2+Ar \rightarrow 2H+Ar$ et $OH+H_2O \rightarrow H+O+H_2O$). Enfin trois réactions sont à l'équilibre durant le temps d'observation considéré (coefficients de sensibilité normalisés quasiment opposés entre la réaction directe et la réaction inverse) : $OH+OH = H_2O+O$, $OH+H_2 = H_2O+H$ et $O+H_2 = OH+H$. Une variation de la constante de vitesse de l'étape élémentaire directe engendre la même variation sur la constante de vitesse de l'étape élémentaire inverse. La valeur de leurs constantes de vitesse n'influence donc quasiment pas la cinétique de l'oxygène atomique.

Etant donné la valeur élevée de l'énergie de dissociation de l'eau, nous pouvons nous attendre à une forte variation de la concentration en atomes d'oxygène formés en fonction de la température. Ceci a été vérifié à partir de simulations réalisées entre 2500 et 3500 K. Pour réaliser des expériences sur un large domaine de températures et pour une utilisation optimale de la sensibilité de notre dispositif d'analyse, nous avons dû prévoir l'utilisation de mélanges contenant de 1000 à 7000 ppmv d'eau diluées dans l'argon. La Figure 6-3 et la Figure 6-4 montrent les résultats d'études de sensibilité, par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique, réalisées dans les conditions suivantes :

Cas A	Cas B
5000 ppmv H_2O/Ar	2000 ppmv H_2O/Ar
$T_5 = 2700$ K	$T_5 = 3200$ K
$P_5 = 250$ kPa	$P_5 = 250$ kPa

L'analyse de ces trois études de sensibilité montre que, sur la cinétique de l'oxygène atomique, la réaction de dissociation du radical OH a une influence croissante avec la température. Nous avons considéré qu'au delà de 3200 K, la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau ne pouvait être déterminée précisément par cette méthode. En revanche pour des températures T_5 comprises entre 2700 et 3200 K, nous pouvons conclure sur la possibilité de préciser la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau, par ajustement de sa valeur dans le mécanisme réactionnel, jusqu'à correspondance entre le profil en oxygène atomique expérimental et simulé.

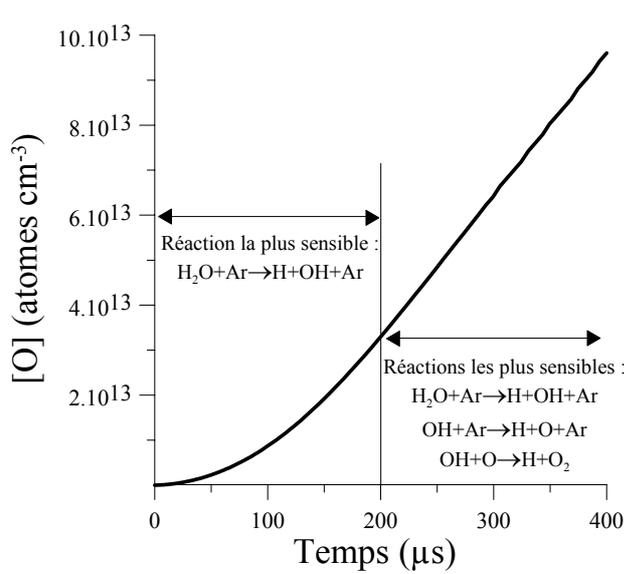


Figure 6-1 :

Exemple de profil simulé en oxygène atomique. $T_5 = 3000$ K, $P_5 = 250$ kPa, 3500 ppmv H_2O/Ar .

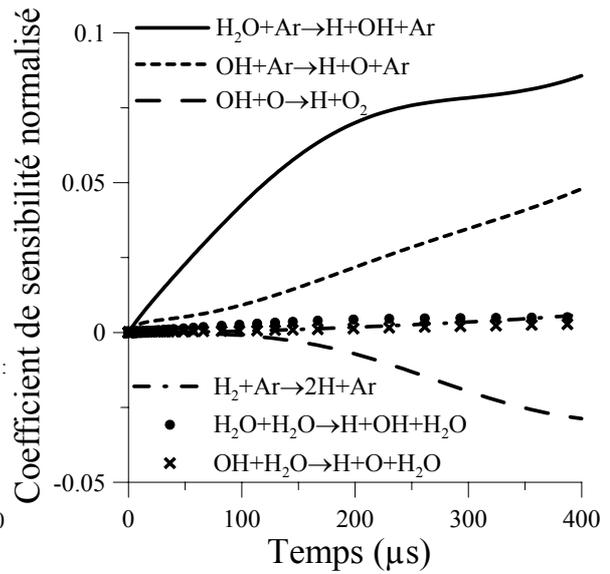


Figure 6-2 :

Résultats de l'étude de sensibilité, par rapport à X_O , réalisée sur le mécanisme réactionnel détaillé. 3500 ppmv H_2O/Ar , $T_5 = 3000$ K, $P_5 = 250$ kPa,.

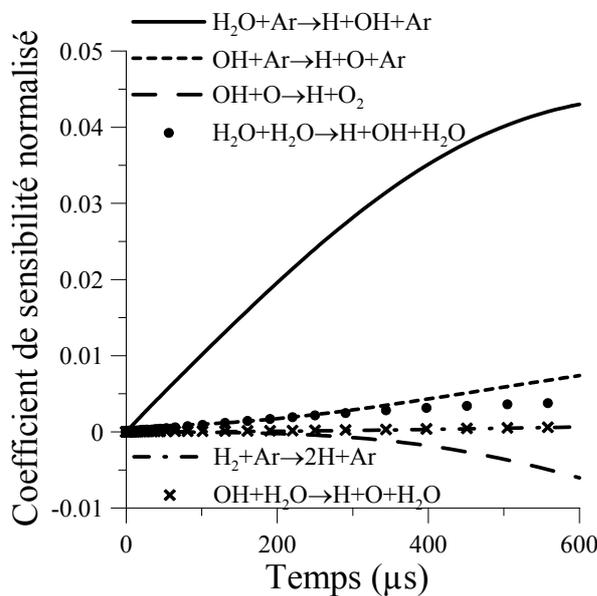


Figure 6-3 : Cas A.

$T_5 = 2700$ K, $P_5 = 250$ kPa
5000 ppmv H_2O/Ar

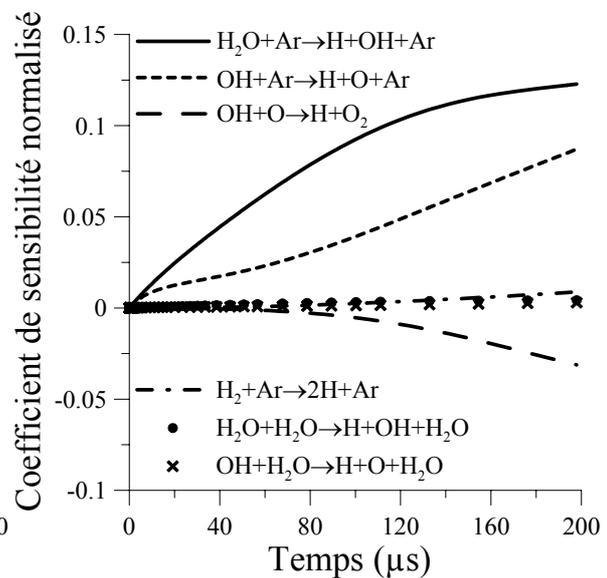


Figure 6-4 : Cas B.

$T_5 = 3200$ K, $P_5 = 250$ kPa
2000 ppmv H_2O/Ar

Résultats des études de sensibilité, réalisées sur le mécanisme réactionnel détaillé.

6.4 Difficultés techniques de mise en œuvre

L'utilisation de la vapeur d'eau à température ambiante pose deux problèmes majeurs, lors de la préparation des mélanges et lors des expériences en tube à choc :

- i) condensation et adsorption éventuelle de la vapeur d'eau aux parois des ballons, des canalisations et du tube à choc
- ii) absorption et par conséquent photodissociation des molécules d'eau, à la raie de résonance de l'atome d'oxygène.

Pour essayer de quantifier les effets de ces deux paramètres nous avons analysé des mélanges par Spectrométrie de Masse et nous avons suivi la quantité de lumière absorbée à 130,5 nm en présence de forte concentration en vapeur d'eau.

6.4.1 Méthodologie pour la préparation des mélanges contenant de la vapeur d'eau

En 1969, pour préparer leurs mélanges $H_2/O_2/Ar$ contenant 2,6 à 7,9 % de vapeur d'eau, Getzinger et Blair font écouler lentement leur pré-mélange $H_2/O_2/Ar$ sur de la glace contenue dans un bain thermostaté, puis à travers leur tube à choc sous pompage. Kung et Center (1975) emploient un système de « bulleur » ; ils font barboter le gaz diluant dans une réserve fermée d'eau et récupèrent ainsi en sortie de la vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau est ensuite mélangée au gaz diluant venant d'un circuit parallèle dans un ballon de mélange muni d'une sonde hygrométrique. Michael avec Sutherland (1988), Lifshitz (1990), Fisher (1990) et Shin (1991) ont utilisé la vapeur d'eau comme source d'hydrogène atomique pour des études derrière une onde de choc réfléchie (la dissociation de l'eau étant réalisée par photolyse laser). Leurs mélanges sont préparés avec de l'eau filtrée par une unité « Millipore Ultra Pure », puis distillée à l'aide d'un bulleur, sous pompage. Ils utilisent la fraction médium de la distillation.

Pour notre étude, notre source de vapeur d'eau est de l'eau liquide employée généralement pour de la chromatographie liquide, pure à plus de 99,9997 %. Nous lui avons fait subir un dégazage à l'argon, notre gaz diluant (barbotage sous pompage, à l'aide d'une trompe à eau, durant 30 minutes), puis le « bulleur » a été mis sous pompage secondaire durant une quinzaine de minutes pour évacuer le résiduel d'argon. La vapeur d'eau a ensuite été introduite dans un ballon en pyrex par expansion de la réserve d'eau liquide purifiée vers ce ballon. La pression partielle en eau a été suivie à l'aide du manomètre capacitif 0-10 torrs et était toujours inférieure à la pression de vapeur saturante P_s de l'eau (P_s supérieure à 15 torrs à température ambiante), limitant ainsi les risques de condensation. Puis le gaz diluant a été ajouté. La vitesse d'adsorption de la vapeur d'eau aux parois du dispositif de préparation des mélanges a été évaluée en suivant l'évolution temporelle de la pression partielle en eau dans les canalisations et le ballon (Figure 6-5). Des tests (ballon isolé/ballon non isolé) ont montré que l'adsorption aux parois du ballon est négligeable par rapport à celle aux parois des canalisations en pyrex, en raison du rapport Volume/Surface beaucoup plus

élevé pour le ballon. L'adsorption se situe surtout sur les parois en acier inoxydable du système de pompage. Un robinet permettant d'isoler les ballons et le bulleur du reste du dispositif de préparation des mélanges nous a permis de limiter l'adsorption de la vapeur d'eau sur les parties métalliques du système de pompage.

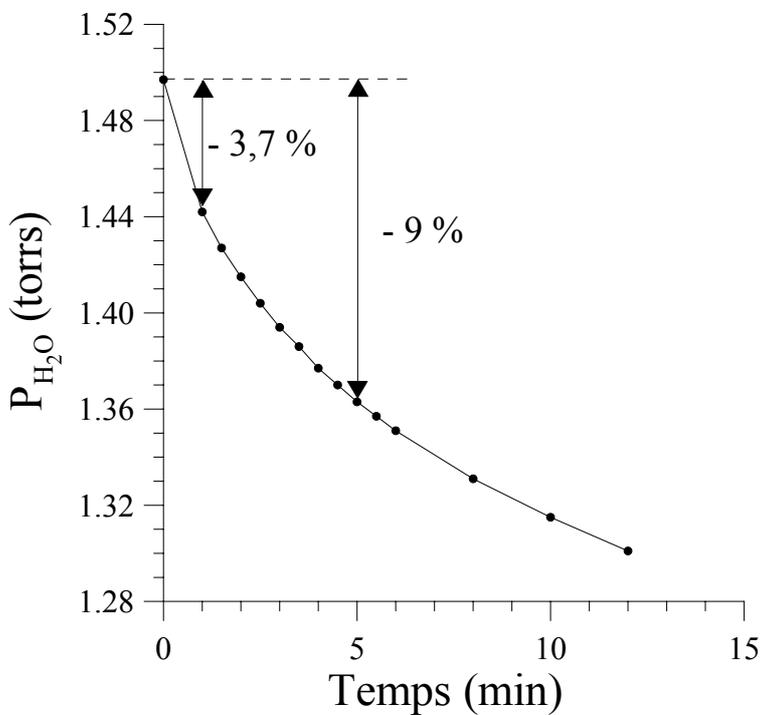


Figure 6-5 : Variation de la pression partielle en vapeur d'eau introduite dans le dispositif de préparation des mélanges en fonction du temps.

Remarque : pour limiter les risques de condensation de l'eau au moment de l'expansion des mélanges dans le tube à choc, Kung et Center (1975) utilisent une vanne d'introduction chauffée à 100 °C ; comme Homer et Hurle (1970), ils laissent également les mélanges s'écouler durant 10 à 15 minutes dans le tube à choc (en maintenant un pompage à l'opposé de l'introduction) afin d'atteindre un équilibre entre la surface interne du tube à choc et la phase gazeuse.

6.4.2 Analyses par Spectrométrie de Masse

Le problème de la condensation et de l'adsorption aux parois métalliques du tube à choc de la vapeur d'eau se pose surtout pour des mélanges concentrés en vapeur d'eau (> 1 %). Getzinger et Blair (1969) ont vérifié la teneur en eau de leurs mélanges, dans un premier temps en condensant sous pompage la vapeur d'eau ; puis l'eau était ré-évaporée afin de mesurer sa pression partielle. Ils ont suivi l'évolution de la teneur en eau dans leurs mélanges, après passage dans le tube à choc. Ils n'ont pas observé de variation significative de celle-ci. Cette méthode d'analyse par condensation/ré-évaporation de l'eau a également été employée par Bauer et coll. (1958), Homer et Hurle (1970) et Cathro et Mackie (1972). L'incertitude sur

ce type de mesures est estimé entre $\pm 0,5 \%$ et $\pm 1 \%$. Michael et coll. (1988, 1990) ont utilisé la Spectrométrie de Masse pour analyser leurs mélanges. Ils ont évalué l'influence de l'adsorption/désorption de la vapeur d'eau aux parois du tube à choc, des ballons et des canalisations. Dans leurs conditions (0,1 à 1 % de vapeur d'eau dans les mélanges, pression partielle en eau très inférieure à la pression de vapeur saturante et temps écoulé entre le remplissage du tube et le déclenchement de l'onde de choc d'environ une minute), ils n'observent pas de variation significative de la teneur en eau due à l'adsorption.

Comme Michael et coll. (1988, 1990), nous avons suivi l'évolution de la teneur en vapeur d'eau de nos mélanges après passage dans le tube à choc par Spectrométrie de Masse. Le principe, les caractéristiques du spectromètre de masse utilisé pour notre étude et l'étalonnage des pics de mesure sont présentés dans l'Annexe 5, ainsi que la méthodologie et le protocole expérimental employés pour réaliser nos analyses par Spectrométrie de Masse. Brièvement, pour doser la vapeur d'eau contenue dans nos mélanges, nous avons utilisé la méthode de l'étalon interne (ici O_2), dont la concentration a été maintenue constante ($X_{O_2} \approx 25250 \text{ ppmv}$) d'un mélange à un autre.

10 mélanges contenant de 2740 à 6460 ppmv d'eau ont été analysés. Les résultats de ces analyses sont répertoriés dans le Tableau 6-5 et sont présentés graphiquement sur la Figure 6-6. Nous avons fait l'hypothèse que la teneur en oxygène moléculaire restait constante durant les différentes étapes du protocole expérimental et égale à celle introduite théoriquement. Nous remarquons une diminution systématique du rapport d'intensité I_{H_2O}/I_{O_2} entre les analyses du mélange avant son passage dans le tube à choc (analyse du ballon « mère » : b1) et après son passage dans le tube à choc (analyse du ballon de détente : b2), indiquant une diminution de la teneur en eau du mélange. Il y a donc adsorption de la vapeur d'eau aux parois du tube à choc. Nous vérifions également que l'adsorption aux parois des ballons est quasi nulle, puisque la teneur en eau dans le ballon « mère » reste quasi inchangée, malgré la diminution de la pression dans ce ballon après détente dans le tube à choc (analyse b1/b1').

Les analyses des ballons « mères » et de leurs reliquats (b1 et b1') permettent d'établir une relation linéaire entre le rapport d'intensité I_{H_2O}/I_{O_2} et le rapport des fractions molaires X_{H_2O}/X_{O_2} :

$$\frac{I_{H_2O}}{I_{O_2}} = 0,210 \times \frac{X_{H_2O}}{X_{O_2}} + 0,017 .$$

En supposant la fraction molaire en oxygène moléculaire inchangée et égale à celle calculée lors de la préparation des mélanges, nous pouvons évaluer la teneur en eau dans les mélanges préparés (b1), puis celle après détente (b2) et ainsi déterminer la quantité d'eau adsorbée dans le tube à choc (Tableau 6-6). La Figure 6-7 présente la fraction molaire en eau obtenue après passage dans le tube à choc $X_{H_2O} \text{ b2}$ en fonction de la teneur initiale dans le ballon mère

X_{H_2O} b1. Cette représentation nous permet de conclure sur une perte moyenne en eau de 10 % lors de l'introduction d'un mélange dans le tube à choc.

X_{H_2O} théorique (ppmv)	X_{O_2} (ppmv)	Analyse b1	I_{O_2}/I_{H_2O} Analyse b2	Analyse b1'
2742,9	25252,5	25,2	26,5	24,7
2956,2	25245,5	23,5	24,7	22,9
3190,3	25252,8	22,7	25,2	23,0
3448,9	25250,5	20,9	22,2	20,4
3874,5	25270,0	20,7	21,6	21,2
4157,8	25268,0	20,3	21,9	20,5
4594,0	25254,3	18,1	20,0	18,8
4918,4	25178,2	17,7	18,9	17,4
5557,9	25264,5	15,6	17,5	15,0
6461,9	25260,1	13,9	14,5	14,0

Tableau 6-5 : Résultats des analyses réalisées par Spectrométrie de Masse. Analyse b1 = analyse du ballon « mère », Analyse b2 = analyse du ballon de détente, Analyse b1' = analyse du reliquat du ballon b1 (après détente dans le tube à choc).

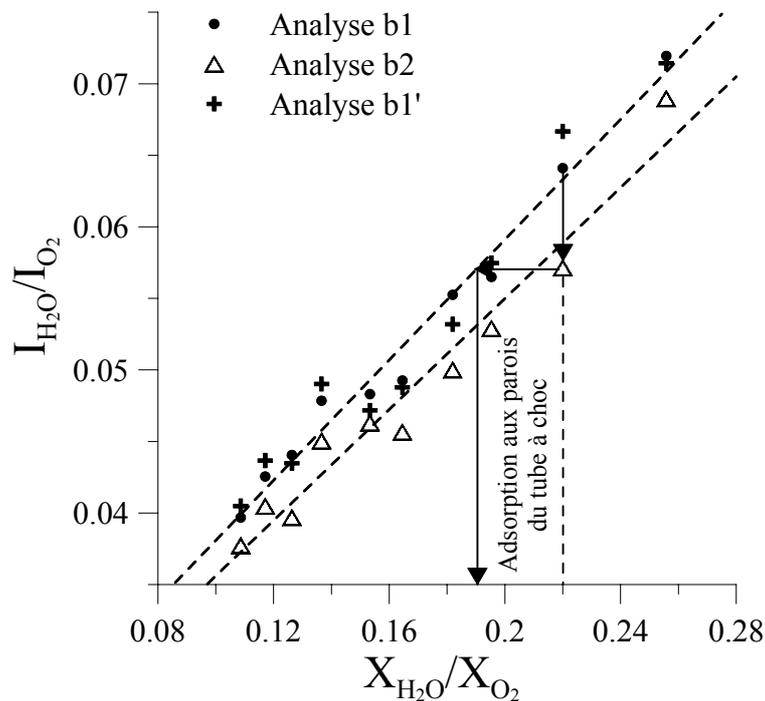


Figure 6-6 : Résultats des analyses réalisées par Spectrométrie de Masse. Analyse b1 = analyse du ballon « mère », Analyse b2 = analyse du ballon de détente, Analyse b1' = analyse du reliquat du ballon b1 (après détente dans le tube à choc).

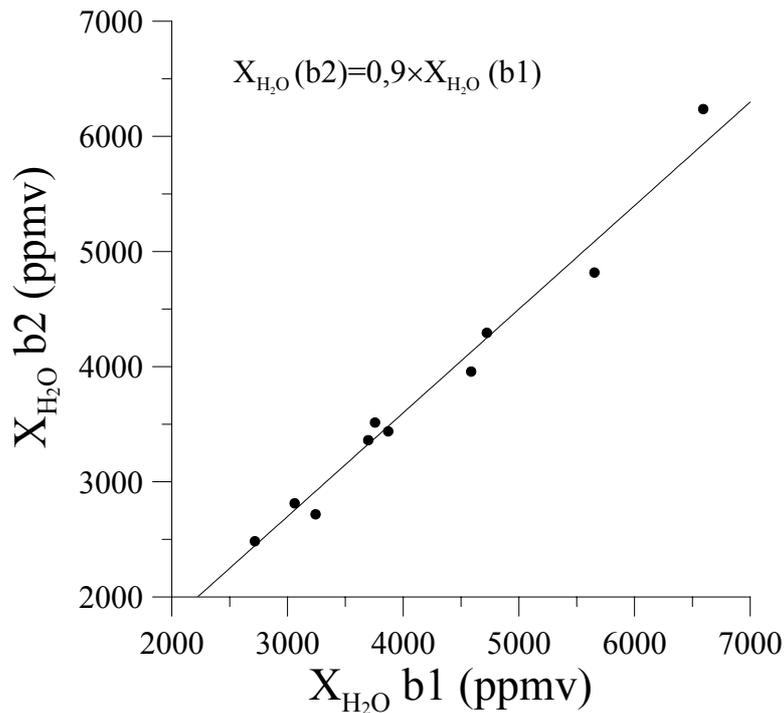


Figure 6-7 : Correspondance entre la fraction molaire en eau dans le mélange avant ($X_{H_2O} \text{ b1}$) et après ($X_{H_2O} \text{ b2}$) passage dans le tube à choc.

X_{H_2O} théorique (ppmv)	$X_{H_2O} \text{ b1}$ (ppmv)	$X_{H_2O} \text{ b2}$ (ppmv)
2742,9	2717,5	2483,6
2956,2	3061,4	2813,2
3190,3	3242,4	2717,5
3448,9	3697,8	3361,3
3874,5	3756,2	3514,2
4157,8	3870,3	3437,7
4594,0	4587,4	3956,9
4918,4	4723,1	4293,5
5557,9	5653,2	4816,9
6461,9	6594,1	6236,4

Tableau 6-6 : Fractions molaires en eau calculées à partir de la relation entre les rapports d'intensité et les rapports des fractions molaires, dans le mélange avant (b1) et après (b2) son passage dans le tube à choc. Comparaison avec la teneur théorique.

Remarques :

- Lors de la préparation des mélanges, l'incertitude sur la pression partielle en eau, liée à la précision des manomètres capacitifs, est de $\pm 0,7 \%$. Si nous comparons la teneur théorique en eau à la teneur déterminée à partir de l'analyse du ballon

« mère » (b1), nous obtenons un écart moyen de $\pm 3 \%$. Nous considérerons cette valeur comme l'incertitude sur la teneur initiale en eau.

- Le protocole expérimental et les analyses ont été réalisés sur le domaine de températures 18-23 °C. Sur cet intervalle, à la précision des résultats près, nous n'avons pas observé d'influence de la température sur la quantité d'eau adsorbée.
- Jusqu'à présent les études cinétiques réalisées avec le dispositif expérimental actuel ont montré que l'influence des molécules d'eau restant adsorbées aux parois du tube à choc entre deux expériences est négligeable. Leur contribution sur les analyses réalisées par Spectrométrie de Masse peut donc être négligée.

En conclusion, l'adsorption de la vapeur d'eau aux parois du tube à choc a été mise en évidence. Une question subsiste pourtant. Lors de la détente du mélange « mère » du tube à choc vers le ballon de détente b2, nous avons été obligés d'attendre l'équilibre de la pression. Cela induit que la composition du mélange dans le ballon b2 n'est peut-être pas représentative de celle dans le tube à choc : $X_{H_2O}(b2) \geq X_{H_2O}(\text{tube})$. Cela aurait pour conséquence une sous-estimation de la quantité d'eau adsorbée aux parois du tube à choc. Dans le paragraphe qui suit, nous donnons les résultats obtenus à partir des mesures de l'absorption de H_2O à 130,5 nm, à température ambiante. Ces résultats nous permettent de conclure sur l'adsorption de l'eau.

6.4.3 Absorption de l'eau à la raie de résonance de l'oxygène atomique

Quelques généralités sur la spectroscopie de la molécule d'eau et la photodissociation de la molécule d'eau dans l'ultraviolet lointain sont présentées dans l'Annexe 6.

Sur le site Internet www.science-softcon.de, nous avons eu accès à une base de données de spectres UV/visible de différents composés atmosphériques. Pour l'eau et pour la longueur d'onde qui nous intéresse, nous avons répertorié les études de Watanabe et Zelikoff (1953), de Schuergers et Welge (1968) et de Hochanadel et coll. (1972). Nous présentons dans le Tableau 6-7 les coefficients d'absorption de l'eau, à 130 nm, obtenus par ces auteurs ainsi que celui déterminé par Lee et Suto (1986).

σ_{H_2O} ($\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$)	T (K)	Référence
$7,66 \cdot 10^{-18}$	298	Watanabe et Zelikoff (1953)
$7,40 \cdot 10^{-18}$	298	Schuergers et Welge (1968)
$8,75 \cdot 10^{-18}$	298	Hochanadel et coll. (1972)
$7,65 \cdot 10^{-18}$	298	Lee et Suto (1986)

Tableau 6-7 : Coefficients d'absorption de la vapeur d'eau, σ_{H_2O} , proposés dans la littérature, à 130 nm.

Pour chaque mélange introduit dans le tube à choc pour les analyses par Spectrométrie de Masse :

- i) Nous avons enregistré le signal d'absorption, avant introduction du mélange « mère » b1.
- ii) Après détente du mélange b1 et stabilisation de la pression P_1 dans le tube à choc, nous avons enregistré le signal d'absorption correspondant, A_1 ; de même, après détente dans le ballon b2 et stabilisation de la pression P_2 dans le tube à choc, nous avons enregistré le signal d'absorption A_2 .
- iii) Nous avons calculé les concentrations théoriques en vapeur d'eau dans le tube à choc, correspondant aux pressions P_1 et P_2 : $[H_2O]_i$ (molécules cm^{-3}) = $N_a X_{H_2O} P_i / RT$, où R est la constante des gaz parfaits, N_a le nombre d'Avogadro, X_{H_2O} la fraction molaire théorique de vapeur d'eau contenue dans le mélange « mère » et T la température dans le tube à choc.
- iv) Enfin nous avons déterminé les coefficients d'absorption, $\sigma_{H_2O,i}$, correspondant à ces mesures, à partir de la relation : $A_i = 1 - \exp(-\sigma_{H_2O,i} \ell [H_2O]_i)$, issue de la loi de Beer-Lambert, où ℓ (cm) correspond au trajet optique (le diamètre interne du tube à choc).

Le Tableau 6-8 répertorie les résultats de ces analyses. Les valeurs en *italique* correspondent à des résultats peu significatifs, puisque les absorptions obtenues sont proches de la saturation du signal de notre dispositif d'analyse. Sur l'intervalle restreint de températures des mesures (291-296 K), nous n'observons pas de corrélation significative entre la température et le coefficient d'absorption. Globalement, les coefficients d'absorption $\sigma_{H_2O,1}$ et $\sigma_{H_2O,2}$ obtenus sont inférieurs à ceux proposés dans la littérature. Cela confirme que la teneur réelle en eau dans le tube à choc est inférieure à celle calculée théoriquement. Le Tableau 6-9 présente les valeurs des coefficients d'absorption de la vapeur d'eau, $\sigma_{H_2O,1}'$ et $\sigma_{H_2O,2}'$, à 130,5 nm, calculés cette fois avec les teneurs en eau des ballons de détente (b2), déterminées à partir des analyses par Spectrométrie de Masse. Nous obtenons un coefficient d'absorption moyen, $\sigma_{H_2O,2}'$, de $7,50 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, en très bon accord avec les valeurs proposées dans la littérature. Cela confirme la validité des mesures obtenues par Spectrométrie de Masse. Cela signifie également que la composition du mélange dans b2 est représentative, aux incertitudes près, de celle dans le tube à choc.

Remarque : il existe une zone de validité de la loi de Beer-Lambert. La relation entre la densité optique D et la concentration C en espèces absorbantes, $D = \varepsilon_\lambda \ell C$, n'est linéaire que pour des concentrations inférieures à une valeur limite. Ceci explique sans doute pourquoi les coefficients d'absorption $\sigma_{H_2O,1}$ et $\sigma_{H_2O,1}'$, correspondant à l'absorption après détente du ballon « mère » dans le tube à choc, sont inférieurs à leurs homologues $\sigma_{H_2O,2}$ et $\sigma_{H_2O,2}'$,

correspondant à l'absorption après détente du tube à choc vers le ballon de détente b2 (puisque $P_1 > P_2$ et donc $[H_2O]_1 > [H_2O]_2$).

X_{H_2O} théo (ppmv)	P_1 (torr)	P_2 (torr)	T_{tube} (K)	A_1 (%)	A_2 (%)	$\sigma_{H_2O,1}$ (cm^2 molécule $^{-1}$)	$\sigma_{H_2O,2}$ (cm^2 molécule $^{-1}$)
2742,9	210,8	156,6	291	64,3	55,4	$6,89 \cdot 10^{-18}$	$7,27 \cdot 10^{-18}$
2956,2	210,1	154,5	292	69,0	60,3	$7,31 \cdot 10^{-18}$	$7,86 \cdot 10^{-18}$
3190,3	211,5	155,9	292	67,9	62,5	$6,53 \cdot 10^{-18}$	$7,66 \cdot 10^{-18}$
3448,9	207,6	153,2	294,5	69,8	63,3	$6,55 \cdot 10^{-18}$	$7,42 \cdot 10^{-18}$
3874,5	204,5	151,7	291	64,9	54,4	$5,11 \cdot 10^{-18}$	$5,17 \cdot 10^{-18}$
4157,8	220,7	162	292	73,7	70,2	$5,65 \cdot 10^{-18}$	$6,97 \cdot 10^{-18}$
4594,0	208,5	154,7	292	77,6	70,7	$6,06 \cdot 10^{-18}$	$6,70 \cdot 10^{-18}$
4918,4	222	164	292	76,8	71,4	$5,19 \cdot 10^{-18}$	$6,03 \cdot 10^{-18}$
5557,9	213	157,5	291,5	83,1	76,3	$5,81 \cdot 10^{-18}$	$6,37 \cdot 10^{-18}$
6461,9	214,7	159	296	84,0	78,2	$5,20 \cdot 10^{-18}$	$5,83 \cdot 10^{-18}$
Valeurs moyennes						$(6,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-18}$	$(6,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-18}$

Tableau 6-8 : Résultats des mesures d'absorption A_i de la vapeur d'eau à 130,5 nm et à température ambiante. Coefficient d'absorption correspondant $\sigma_{H_2O,i}$.
Indice 1 = après détente du ballon « mère » dans le tube à choc ;
indice 2 = après détente du tube à choc dans le ballon de détente b2.

X_{H_2O} dans b2 (ppmv)	$\sigma_{H_2O,1}'$ (cm^2 molécule $^{-1}$)	$\sigma_{H_2O,2}'$ (cm^2 molécule $^{-1}$)
2483,6	$7,61 \cdot 10^{-18}$	$8,02 \cdot 10^{-18}$
2813,2	$7,69 \cdot 10^{-18}$	$8,26 \cdot 10^{-18}$
2717,5	$7,67 \cdot 10^{-18}$	$8,99 \cdot 10^{-18}$
3361,3	$6,72 \cdot 10^{-18}$	$7,62 \cdot 10^{-18}$
3514,2	$5,64 \cdot 10^{-18}$	$5,70 \cdot 10^{-18}$
3437,7	$6,83 \cdot 10^{-18}$	$8,44 \cdot 10^{-18}$
3956,9	$7,04 \cdot 10^{-18}$	$7,78 \cdot 10^{-18}$
4293,5	$5,95 \cdot 10^{-18}$	$6,91 \cdot 10^{-18}$
4816,9	$6,71 \cdot 10^{-18}$	$7,35 \cdot 10^{-18}$
6236,4	$5,39 \cdot 10^{-18}$	$6,04 \cdot 10^{-18}$
Valeurs moyennes	$(6,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-18}$	$(7,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-18}$

Tableau 6-9 : Coefficients d'absorption $\sigma_{H_2O,i}'$ de la vapeur d'eau à 130,5 nm et à température ambiante, déterminés expérimentalement en tenant compte de l'adsorption des molécules d'eau aux parois du tube à choc.
Indice 1 = après détente du ballon « mère » dans le tube à choc ;
indice 2 = après détente du tube à choc dans le ballon de détente b2.

En conclusion, l'étude expérimentale de l'absorption de l'eau à 130,5 nm et à température ambiante, nous a permis de confirmer son adsorption aux parois du tube à choc, mise en évidence et quantifiée au départ à partir d'analyses par Spectrométrie de Masse.

6.5 Résultats de l'étude des réactions $H_2O+M = H+OH+M$

6.5.1 Teneurs en eau dans les mélanges utilisés pour les expériences

Les pressions atteintes dans le tube de travail du tube à choc, lors du protocole expérimental des analyses par Spectrométrie de Masse, sont au minimum 3 fois plus élevées que celles introduites lors des expériences de cinétique en tube à choc. En l'absence de phénomène de capillarité et à l'équilibre thermodynamique, dans l'hypothèse d'une adsorption monocouche (Isotherme de Langmuir), le taux de recouvrement de la surface (c'est à dire le nombre de molécules A adsorbées par rapport au nombre maximal de molécules A pouvant être adsorbées), θ_A , est directement proportionnel à la pression partielle P_A du composé A, si celle-ci est faible :

$$(1) \theta_A = \frac{bP_A}{1 + bP_A} \xrightarrow{bP_A \ll 1} bP_A,$$

où $b = k_1/k_{-1}$ est le rapport entre la vitesse de sorption k_1 et la vitesse de désorption k_{-1} . Dans le cas de la vapeur d'eau, l'adsorption est plus vraisemblablement multicouches (Isotherme B.E.T.). Le taux de recouvrement correspond alors au rapport de la masse totale de produit adsorbé, m , sur la masse totale fictive de produit correspondant au recouvrement complet de la surface par une monocouche, m_0 : $\theta_{H_2O} = m/m_0$. Il est défini par :

$$(2) \theta_{H_2O} = C \frac{P_{H_2O}}{P_{S_{H_2O}} - P_{H_2O}} \times \frac{1}{1 + \frac{P_{H_2O}}{P_{S_{H_2O}}}(C-1)},$$

où C est une constante de proportionnalité définie par : $C = \frac{k_1}{k_{-1}} \times \frac{k_{-2}}{k_2}$ (k_i et k_{-i} sont respectivement les constantes de vitesse de sorption et de désorption, l'indice 1 correspondant à la première couche et l'indice 2 aux autres couches).

Pour nos expériences, la pression partielle en eau, P_{H_2O} , est toujours très inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau, $P_{S_{H_2O}}$, ($P_{H_2O}/P_{S_{H_2O}} \leq 8.10^{-2}$). Dans ce cas, l'expression (2) de θ_{H_2O} dans l'hypothèse d'une adsorption multicouches devient :

$$(3) \theta_{H_2O} \approx \frac{\frac{C}{P_{S_{H_2O}}} P_{H_2O}}{1 + \frac{(C-1)}{P_{S_{H_2O}}} P_{H_2O}}.$$

Cette expression (3) est comparable à la formule de Langmuir (1) : $\theta_{H_2O} = \frac{bP_{H_2O}}{1 + bP_{H_2O}}$, à condition que $C \gg 1$.

A basse pression, nous pouvons donc supposer que seule la première couche est en formation et donc que la quantité de molécules d'eau adsorbées est proportionnelle à la pression partielle en eau introduite. Aussi, nous avons considéré que le résultat obtenu lors

des analyses par Spectrométrie de Masse, $X_{H_2O}(b2) = 0,9 \times X_{H_2O}(b1)$, reste valable dans nos conditions d'expérience de cinétique : $P_{H_2O_f} = 0,9 \times P_{H_2O_i}$, où $P_{H_2O_i}$ est la pression partielle en eau initialement introduite et $P_{H_2O_f}$ est celle obtenue après adsorption de l'eau aux parois du tube à choc, à l'équilibre. L'influence de la quantité de vapeur d'eau effectivement dans les mélanges sur l'évaluation de la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau est discutée ultérieurement.

6.5.2 Allure des signaux d'absorption

Une quarantaine d'expériences a été réalisée avec des mélanges contenant entre 1000 et 7500 ppmv de vapeur d'eau diluées dans l'argon, pour des températures comprises entre 2600 et 3400 K. Parmi ces expériences, une quinzaine présentait des « accidents » sur les signaux d'absorption ou était trop « bruitée » pour être exploitée précisément (expériences réalisées avant le changement des fenêtres en MgF_2).

Comme nous pouvions nous y attendre, nous avons également observé sur certains signaux la contribution de l'eau à l'absorption à 130,5 nm. La Figure 6-8 présente un exemple de signal pour lequel nous avons enregistré de l'absorption entre le passage de l'onde de choc incidente et celui de l'onde de choc réfléchie. Nous remarquons également sur ce signal un début de plateau d'absorption à environ 30 %, atteint seulement au bout de 40 μs après le passage de l'onde de choc réfléchie. Cette absorption ne peut être attribuée aux atomes d'oxygène formés thermiquement derrière l'onde de choc réfléchie, car leur concentration est encore trop faible à ce stade de la décomposition thermique de H_2O pour qu'ils soient détectables ($[O] \ll 5 \cdot 10^{12}$ atomes cm^{-3}).

Pour certaines molécules, une variation du coefficient d'absorption avec la température a été mise en évidence (De More et coll. 1997). Concernant la vapeur d'eau, Davidson et coll. (1989), puis Kessler et coll. (1993), respectivement sur les intervalles de température 1000-3500 K et 300-1073 K, montrent, à 193 nm, une augmentation du coefficient d'absorption de l'eau avec la température. Cette variation est due à l'augmentation de la population des niveaux vibrationnels plus élevés (principalement à partir de 773 K). Natarajan et Roth (1987), qui ont travaillé avec l'ARAS de l'oxygène et de l'hydrogène entre 1700 et 3500 K, notent qu'il n'est pas possible de corriger leurs profils d'absorption en tenant compte de la contribution de l'eau, à 130,5 nm, par manque de données disponibles. Depuis et à notre connaissance, aucune référence bibliographique ne renseigne sur une dépendance quantitative du coefficient d'absorption, à 130,5 nm, avec la température. Dans l'hypothèse où le coefficient d'absorption de la vapeur d'eau à 130,5 nm serait, à haute température, supérieur ou égal à celui déterminé à 298 K ($\sigma_{H_2O,298K} = 7,5 \cdot 10^{-18}$ cm^2 molécule $^{-1}$), nous devrions obtenir dans le cas de l'expérience présentée précédemment (Figure 6-8) au moins 90 % d'absorption (donc saturation du signal) due à la vapeur d'eau, derrière l'onde de choc incidente et donc *a fortiori* derrière l'onde de choc réfléchie. Pour les expériences où nous

avons enregistré de l'absorption ne pouvant être attribuée aux atomes d'oxygènes formés thermiquement derrière l'onde de choc réfléchie, nous avons constaté une contribution de l'eau moins importante que celle attendue, dans l'hypothèse où $\sigma_{H_2O,298K} \leq \sigma_{H_2O,T_5}$. En fait, pour les expériences réalisées aux températures les plus élevées (avec les teneurs en eau les plus faibles dans les mélanges), la contribution de l'eau à l'absorption n'a pas été détectée (Figure 6-9). Lifshitz et Michael (1990) indiquent, concernant leur étude de la réaction $O+H_2O \rightarrow OH+OH$ (réalisée avec des mélanges contenant 600 à 2200 ppmv de vapeur d'eau et l'ARAS de l'oxygène), que l'étude de cette réaction n'est plus possible pour des températures inférieures à 1500 K, en raison de l'absorption de la vapeur d'eau à 130 nm. Dans leurs conditions expérimentales et dans l'hypothèse où $\sigma_{H_2O,298K} = \sigma_{H_2O,T_5}$, la contribution de l'eau serait comprise entre 10 et environ 40 % d'absorption. La contribution maximale serait atteinte vers 1500 K (le mélange utilisé étant celui contenant la plus forte teneur en eau : 2200 ppmv). Ces auteurs n'ont pas tenu compte de cette hypothétique contribution de la vapeur d'eau pour exploiter leurs expériences.

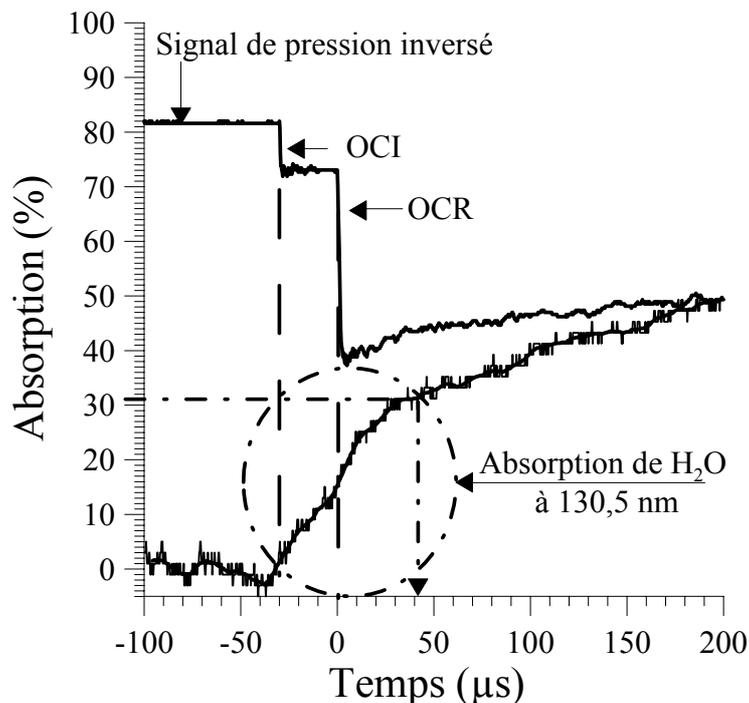


Figure 6-8 : Exemple de signal montrant la contribution de l'eau à l'absorption, à 130,5 nm. OCI = onde de choc incidente ; OCR = onde de choc réfléchie. $T_5 = 2609$ K, $P_5 = 493$ kPa, $X_{H_2O} = 6303,5$ ppmv.

A partir de l'analyse de l'allure des signaux d'absorption présentée ici, il semble que le coefficient d'absorption de l'eau à 130,5 nm décroisse lorsque la température augmente. Ainsi, dans certaines conditions expérimentales, la contribution de l'eau à l'absorption pourrait être négligeable. Il aurait été nécessaire de réaliser des expériences supplémentaires à de plus basses températures et avec de plus fortes teneurs en eau, afin d'évaluer le coefficient

d'absorption de l'eau, σ_{H_2O} , en fonction de la température, dans un domaine où la dissociation thermique de H_2O est négligeable. Nous aurions pu ainsi évaluer la contribution à l'absorption de la vapeur d'eau et vérifier cette hypothèse. Ces expériences n'ont pas pu être réalisées avec le dispositif disponible.

En conclusion, la contribution à l'absorption à 130,5 nm et à haute température de la vapeur d'eau est donc, dans nos conditions expérimentales, difficilement estimable. Ceci engendre une forte incertitude sur l'exploitation des expériences réalisées en vue de préciser la constante de vitesse de la réaction de dissociation thermique de H_2O , à partir de mélanges H_2O/Ar et à l'aide de l'ARAS de l'oxygène. Les résultats présentés dans le paragraphe suivant sont donc donnés sous réserve de pouvoir vérifier leur exactitude, lorsque nous serons parvenu à évaluer la contribution à l'absorption de la vapeur d'eau, à 130,5 nm. Pour limiter l'imprécision sur l'exploitation des expériences, nous n'avons retenu que celles pour lesquelles nous n'avons pas détecté la contribution de l'eau sur les signaux d'absorption, derrière l'onde de choc incidente, la supposant ainsi négligeable.

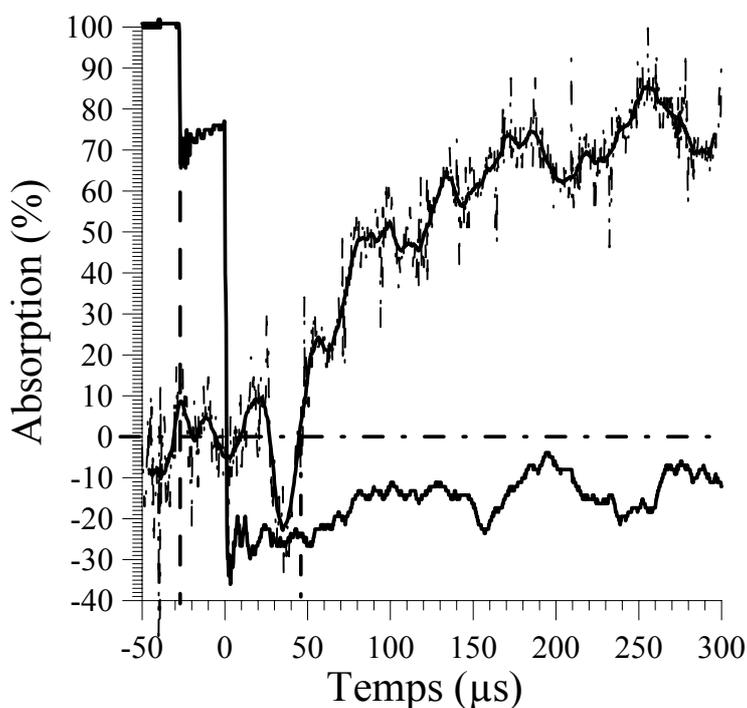


Figure 6-9 : Exemple de signal pour lequel la contribution de l'eau à l'absorption, à 130,5 nm, n'est pas détectée (pas d'absorption entre le passage de l'onde de choc incidente et celui de l'onde de choc réfléchie, ni durant 50 μs après le passage de l'onde de choc réfléchie). $T_5 = 3085$ K, $P_5 = 256$ kPa, $X_{H_2O} = 3139,3$ ppmv.

6.5.3 Résultats des exploitations

Le Tableau 6-10 présente les constantes de vitesse déduites des expériences exploitées en tenant compte de l'adsorption de l'eau aux parois du tube à choc et en admettant la contribution de l'eau aux signaux d'absorption négligeable (car non détectée). Ces expériences ont été réalisées sur l'intervalle de température T_5 2796-3205 K et pour des pressions P_5 comprises entre 244 et 266 kPa. La Figure 6-10 donne un exemple d'exploitation d'une expérience réalisée à $T_5 = 2940$ K et $P_5 = 265$ kPa.

T_5 (K)	P_5 (kPa)	X_{H_2O} (ppmv)	k_{H_2O+Ar} ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
2796	258	4497,8	$1,65.10^6$
2839	259	4497,8	$1,90.10^6$
2878	256	4358,4	$1,15.10^6$
2884	246	3139,3	$5,60.10^6$
2906	256	4497,8	$2,15.10^6$
2940	265	4358,4	$7,70.10^6$
2958	247	3357,6	$2,50.10^6$
2961	249	3139,3	$1,00.10^7$
2974	266	4358,4	$4,90.10^6$
3014	244	2871,7	$5,35.10^6$
3019	246	1197,5	$7,95.10^6$
3067	251	1197,5	$6,00.10^6$
3075	251	3139,3	$9,00.10^6$
3079	255	3139,3	$1,50.10^7$
3085	256	3139,3	$1,10.10^7$
3205	261	2871,7	$2,55.10^7$

Tableau 6-10 : Constantes de vitesse de la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$ déduites des expériences réalisées à partir de mélanges H_2O/Ar entre 2796 et 3205 K.

Les constantes de vitesse sont indiquées en fonction de l'inverse de la température d'étude sur la Figure 6-11. A partir de cette représentation et d'une régression linéaire par la méthode des moindres carrés, nous obtenons l'expression d'Arrhénius suivante :

$$k_{Ar} (cm^3 mol^{-1} s^{-1}) = 3,95.10^{14} \exp(-53690/T(K)),$$

avec un écart moyen entre cette expression et nos points expérimentaux de $\pm 35\%$. L'exploitation des expériences sans tenir compte de l'adsorption de la vapeur d'eau aux parois du tube à choc aboutit à :

$$k_{Ar} (cm^3 mol^{-1} s^{-1}) = 3,45.10^{14} \exp(-53470/T(K)).$$

L'écart moyen entre les deux expressions n'est que de 6%.

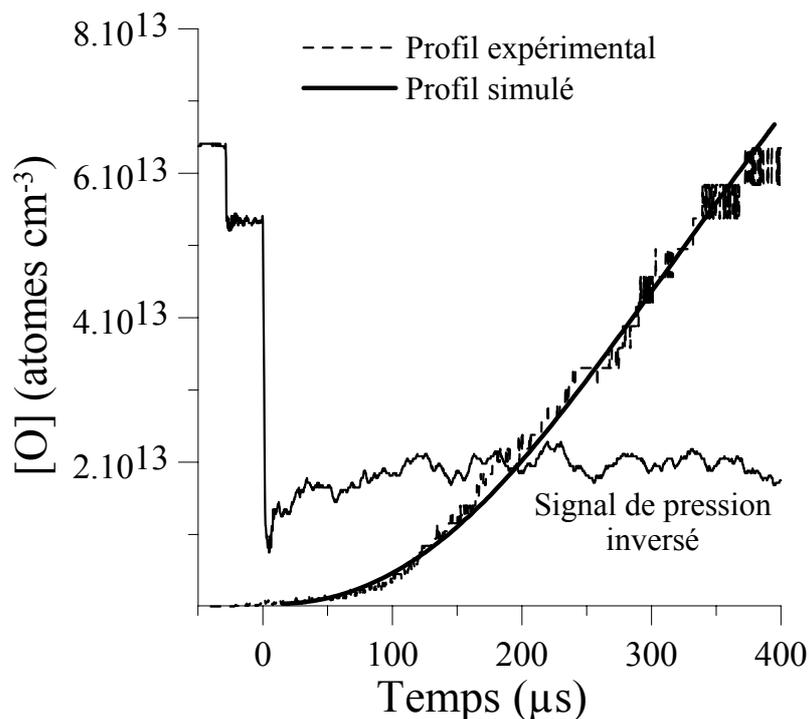


Figure 6-10 : Exemple d'exploitation d'une expérience. $T_5 = 2940$ K, $P_5 = 265$ kPa, 4358,4 ppmv d'eau diluées dans l'argon.

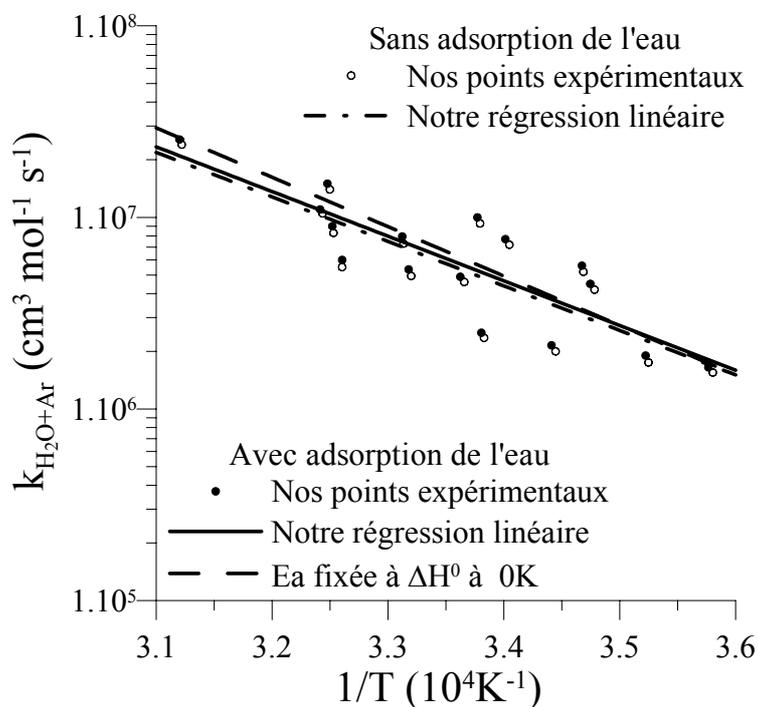


Figure 6-11 : Diagramme d'Arrhénius pour la constante de vitesse de la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$, entre 2775 et 3225 K. Comparaison des corrélations.

Pour une réaction où la rupture d'une seule liaison intervient et où la réaction inverse ne nécessite pas d'acquisition d'énergie (comme la réaction étudiée), l'énergie d'activation est comparable à la variation d'enthalpie de cette réaction à 0 K : ΔH_{0K}^0 (Gardiner et Troe 1984). L'énergie d'activation déterminée lors de cette étude ($\approx 445 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est inférieure à la valeur de la variation d'enthalpie de cette réaction à 0 K ($493,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$). En fixant l'énergie d'activation égale à cette valeur et en tenant compte de l'adsorption de l'eau aux parois du tube à choc, nous obtenons :

$$k_{Ar} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,85 \cdot 10^{15} \exp(-59330/T(\text{K})).$$

L'écart moyen entre cette expression et nos points expérimentaux est de l'ordre de $\pm 33 \%$. L'écart entre cette expression et celle déterminée précédemment est de l'ordre de 1 % à 2790 K et 20 % à 3200 K. L'ensemble de ces expressions est présenté dans la Figure 6-11.

6.5.4 Estimation de l'incertitude sur la constante de vitesse proposée

Comme pour les études des réactions $O+H_2 \rightarrow OH+H$ et $O_2+M = 2O+M$, nous avons évalué l'influence des incertitudes de différents paramètres expérimentaux sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'eau. Nous avons considéré les sources d'incertitude suivantes : la température T_5 , la pression P_5 , les constantes de vitesse k_i des autres réactions élémentaires influençant la cinétique de l'oxygène atomique, la courbe d'étalonnage, le coefficient d'efficacité relative de l'eau par rapport à l'argon comme partenaire de collision, la composition des mélanges et l'absorption parasite (autre que celle de H_2O). Pour plus de rigueur, nous avons réalisé cette analyse sur deux exemples de signaux, situés aux extrémités de notre domaine de température. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-11. Nous rappelons que pour l'incertitude sur la composition des mélanges, nous avons considéré celle déterminée à partir des analyses par Spectrométrie de Masse (supérieure à celle calculée lors de la préparation des mélanges, à partir de la précision des manomètres capacitifs). Nous avons pu constater, en comparant les constantes de vitesse déterminées en considérant ou non l'adsorption de l'eau aux parois du tube à choc, que ce paramètre n'influence que très faiblement la détermination de k_{H_2O+Ar} .

En supposant indépendantes et non systématiques les différentes sources d'incertitude sur la détermination de la constante de vitesse de la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$, nous obtenons une incertitude globale, liée aux paramètres expérimentaux cités précédemment, inférieure à $\pm 20 \%$. En raison de la difficulté à évaluer la contribution de la vapeur d'eau sur les signaux d'absorption, la précision sur la constante de vitesse obtenue est discutable. Nous ne pouvons estimer l'incertitude sur k_{H_2O+Ar} à $\pm 20 \%$ que si et seulement si l'absorption due à l'eau est véritablement négligeable dans nos conditions expérimentales.

Paramètre expérimental et son incertitude correspondante		Incertitude correspondante sur k_{H_2O+Ar}	
		Cas A : $T_5 = 2796 \text{ K}$ $P_5 = 258 \text{ kPa}$ $X_{H_2O} = 4497,8 \text{ ppmv}$	Cas B : $T_5 = 3205 \text{ K}$ $P_5 = 261 \text{ kPa}$ $X_{H_2O} = 2871,7 \text{ ppmv}$
Température T_5	$\pm 0,9 \%$	$< \pm 3 \%$	$< \pm 3 \%$
Pression P_5	$\pm 2 \%$	$\pm 3 \%$	$\pm 4 \%$
Réaction (2) : k_{OH+Ar}	$\pm 50 \%$		
Réaction (3) : k_{H+O_2}	$\pm 20 \%$	$\pm 11 \%$	$\pm 17 \%$
Réaction (5) : k_{H_2+Ar}	$\pm 30 \%$		
Courbe d'étalonnage	$\pm 10 \%$	$\pm 6 \%$	$\pm 8 \%$
Composition des mélanges	$\pm 3 \%$	$< \pm 2 \%$	$< \pm 2 \%$
Efficacité relative de H_2O/Ar	18 ± 2	$< \pm 2 \%$	$< \pm 2 \%$

Tableau 6-11 : Incertitude sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$ en fonction des incertitudes sur les paramètres expérimentaux influençant sa détermination.

6.5.5 Détermination de la constante de vitesse inverse

Les constantes de vitesse de la réaction $H+OH+Ar \rightarrow H_2O+Ar$ sont estimées selon le principe développé dans le chapitre 2 et déjà utilisé dans le chapitre 5 : à partir des constantes de vitesse de la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$ déduites des expériences et des constantes d'équilibre adimensionnelles K_p associées. Ces dernières sont calculées pour chaque expérience à partir des coefficients thermodynamiques a_{ij} des espèces $i = H, OH,$ et H_2O , trouvés dans les tables de Burcat et coll. (1990) et répertoriés dans le Tableau 6-12.

Le Tableau 6-13 répertorie les constantes de vitesse de la réaction inverse ainsi déduites. La Figure 6-12 présente ces constantes de vitesse, portées en fonction du logarithme de la température d'étude. Cette représentation permet de déduire une expression de la constante de vitesse, sous la forme : $k = AT(K)^n$. Une régression linéaire aboutit à l'expression suivante :

$$k_{H+OH+Ar} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 7,85 \cdot 10^{20} T^{-1,9},$$

avec un écart moyen entre cette expression et nos points expérimentaux de $\pm 35 \%$. Les points expérimentaux considérés sont ceux pour lesquels l'adsorption de l'eau aux parois du tube à choc a été prise en compte. Sans tenir compte de ce paramètre, nous obtenons (Figure 6-12) :

$$k_{H+OH+Ar} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 1,15 \cdot 10^{21} T^{-1,95}.$$

L'écart entre cette expression et celle obtenue en tenant compte de l'adsorption de l'eau aux parois du tube à choc n'est que de 2% .

Nous comparons sur la Figure 6-13 les constantes de vitesse que nous avons obtenues avec celles calculées en utilisant la constante d'équilibre donnée par Baulch et coll. (1992) : $K_p = 2,82 \cdot 10^2 T^{1,2} \exp(-59800/T)$. A partir de cette deuxième méthode, nous obtenons

l'expression suivante : $k_{H+OH+Ar} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 1,20 \cdot 10^{22} T^{-2,25}$. L'écart entre les constantes de vitesse calculées à partir des deux méthodes est de l'ordre de 10 %.

$a_{ij} \setminus$ Espèce i	H	OH	H ₂ O
a_{i1}	$2,50000000 \cdot 10^0$	$2,88273048 \cdot 10^0$	$2,67214561 \cdot 10^0$
a_{i2}	$0,00000000 \cdot 10^0$	$1,01397431 \cdot 10^{-3}$	$3,05629289 \cdot 10^{-3}$
a_{i3}	$0,00000000 \cdot 10^0$	$-2,27687707 \cdot 10^{-7}$	$-8,73026011 \cdot 10^{-7}$
a_{i4}	$0,00000000 \cdot 10^0$	$2,17468370 \cdot 10^{-11}$	$1,20099639 \cdot 10^{-10}$
a_{i5}	$0,00000000 \cdot 10^0$	$-5,12630534 \cdot 10^{-16}$	$-6,39161787 \cdot 10^{-15}$
a_{i6}	$2,54716270 \cdot 10^4$	$3,88688794 \cdot 10^3$	$-2,98992090 \cdot 10^4$
a_{i7}	$-4,60117638 \cdot 10^{-1}$	$5,59571219 \cdot 10^0$	$6,86281681 \cdot 10^0$

Tableau 6-12 : Coefficients thermodynamiques utilisés pour le calcul de K_p .

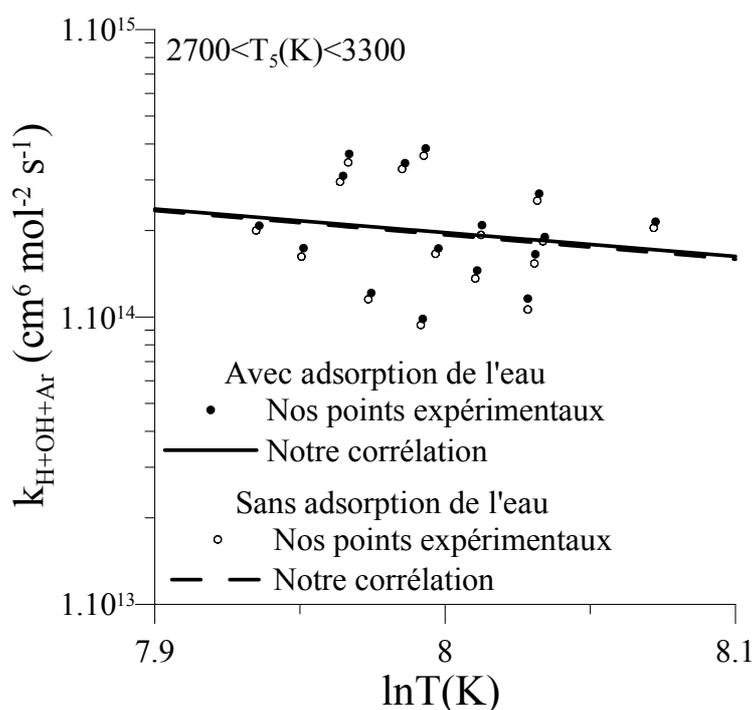


Figure 6-12 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison $H+OH+Ar \rightarrow H_2O+Ar$ en fonction du logarithme de la température. Comparaison entre les corrélations tenant compte ou non de l'adsorption de l'eau aux parois du tube à choc.

$T_5(K)$	$k_d (cm^3 mol^{-1} s^{-1})$	K_p	$k_r (cm^6 mol^{-2} s^{-1})$
2796	$1,65 \cdot 10^6$	$1,84 \cdot 10^3$	$2,08 \cdot 10^{14}$
2839	$1,90 \cdot 10^6$	$2,58 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^{14}$
2878	$1,15 \cdot 10^6$	$3,48 \cdot 10^3$	$3,10 \cdot 10^{14}$
2884	$5,60 \cdot 10^6$	$3,64 \cdot 10^3$	$3,69 \cdot 10^{14}$
2906	$2,15 \cdot 10^6$	$4,28 \cdot 10^3$	$1,21 \cdot 10^{14}$
2940	$7,70 \cdot 10^6$	$5,49 \cdot 10^3$	$3,43 \cdot 10^{14}$
2958	$2,50 \cdot 10^6$	$6,24 \cdot 10^3$	$9,85 \cdot 10^{13}$
2961	$1,00 \cdot 10^7$	$6,38 \cdot 10^3$	$3,86 \cdot 10^{14}$
2974	$4,90 \cdot 10^6$	$6,99 \cdot 10^3$	$1,73 \cdot 10^{14}$
3014	$5,35 \cdot 10^6$	$9,23 \cdot 10^3$	$1,45 \cdot 10^{14}$
3019	$7,95 \cdot 10^6$	$9,55 \cdot 10^3$	$2,09 \cdot 10^{14}$
3067	$6,00 \cdot 10^6$	$1,32 \cdot 10^2$	$1,16 \cdot 10^{14}$
3075	$9,00 \cdot 10^6$	$1,39 \cdot 10^2$	$1,65 \cdot 10^{14}$
3079	$1,50 \cdot 10^7$	$1,43 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^{14}$
3085	$1,10 \cdot 10^7$	$1,49 \cdot 10^2$	$1,90 \cdot 10^{14}$
3205	$2,55 \cdot 10^7$	$3,17 \cdot 10^2$	$2,15 \cdot 10^{14}$

Tableau 6-13 : Constantes de vitesse de la réaction inverse $H+OH+Ar \rightarrow H_2O+Ar$, déduites des constantes d'équilibre adimensionnelles K_p et des constantes de vitesse de la réaction directe $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$.

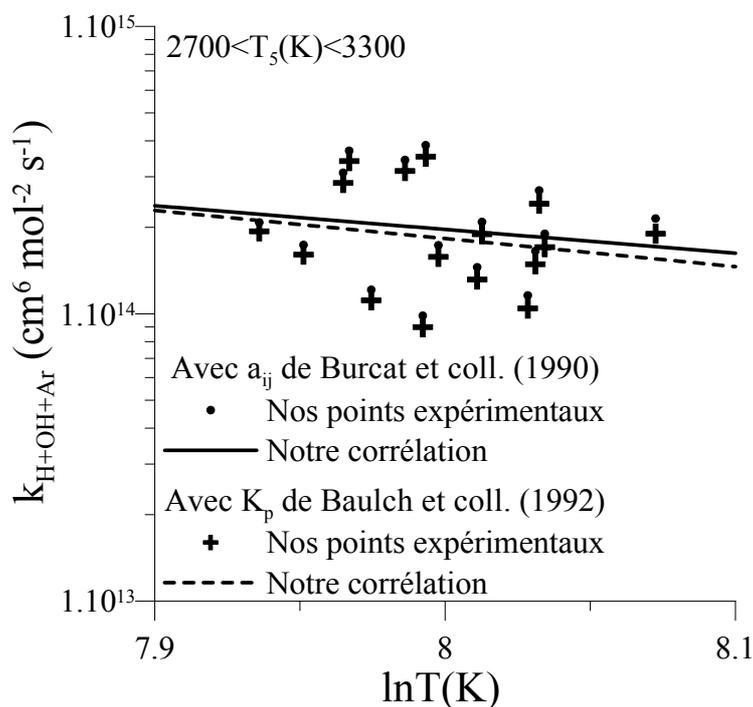


Figure 6-13 : Comparaison entre les constantes de vitesse de la réaction $H+OH+Ar \rightarrow H_2O+Ar$, calculées d'une part à partir des coefficients thermodynamiques a_{ij} (Burcat et coll., 1990) et d'autre part à partir de la constante d'équilibre dimensionnelle K_p (Baulch et coll., 1992).

Le calcul de la constante de vitesse de la réaction inverse $H+OH+Ar \rightarrow H_2O+Ar$ étant lié à la détermination expérimentale de la constante de vitesse de la réaction directe $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$, l'incertitude liée aux paramètres expérimentaux considérés précédemment sur l'expression de $k_{H+OH+Ar}$ est identique à celle déterminée sur l'expression de k_{H_2O+Ar} .

En conclusion de nos exploitations, nous proposons les expressions suivantes sur le domaine de température 2796-3205 K :

$$k_{H_2O+Ar} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 3,95 \cdot 10^{14} \exp(-53690/T(\text{K})),$$

$$k_{H+OH+Ar} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 3,75 \cdot 10^{21} T^{-2,1},$$

avec une incertitude globale de $\pm 20 \%$.

Nous avons tenu compte d'une adsorption systématique de 10 % de la vapeur d'eau aux parois du tube à choc, pour exploiter nos expériences. Nous avons remarqué que la prise en compte de ce paramètre n'influait que très faiblement la détermination des expressions des constantes de vitesse des réactions directe et inverse : $H_2O+Ar = H+OH+Ar$. Pour évaluer l'incertitude sur les expressions proposées, nous avons considéré différents paramètres expérimentaux influençant les exploitations.

Dans le mécanisme réactionnel détaillé que nous avons utilisé pour nos simulations, nous avons considéré une efficacité relative de l'eau par rapport à l'argon comme partenaire de collision de 18. Les résultats issus de la littérature pour le système O_2/H_2 , à haute température, montrent que la valeur couramment utilisée est comprise entre 16 et 20 (Tableau 6-3). Nous proposons donc les expressions suivantes, entre 2796 et 3205 K :

$$k_{H_2O+H_2O} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 18 \times k_{H_2O+Ar} = 7,10 \cdot 10^{15} \exp(-53690/T(\text{K})),$$

$$k_{H+OH+H_2O} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 18 \times k_{H+OH+Ar} = 6,75 \cdot 10^{22} T^{-2,1},$$

avec une incertitude globale de $\pm 25 \%$, tenant compte de l'incertitude sur l'efficacité de l'eau comme partenaire de collision.

Naturellement, pour valider ces résultats, il est nécessaire de vérifier que dans nos conditions expérimentales la contribution de l'eau à l'absorption est bien négligeable.

6.6 Discussion

6.6.1 Réaction $H_2O+M \rightarrow H+OH+M$

Une comparaison entre nos résultats et les constantes de vitesse proposées entre 2000 et 6000 K par les auteurs cités dans l'étude bibliographique est présentée sur la Figure 6-14 (avec l'argon comme partenaire de collision) et sur la Figure 6-15 (avec l'eau comme partenaire de collision).

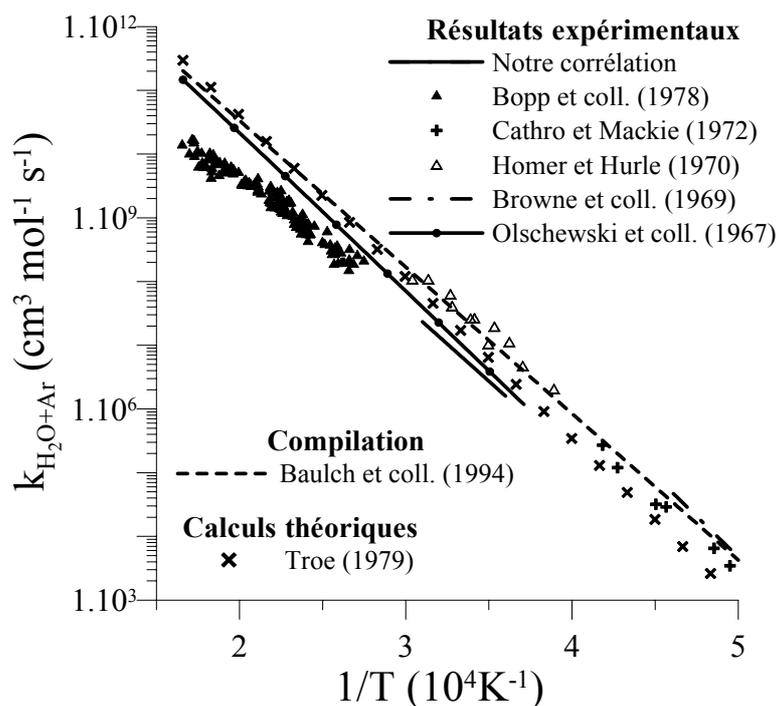


Figure 6-14 : Comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature, pour la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$, entre 2000 et 6000 K.

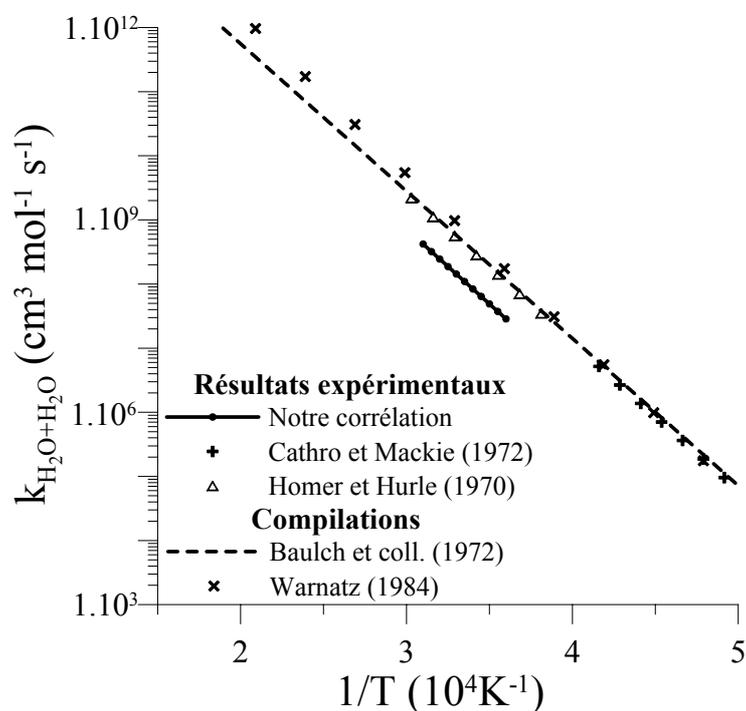


Figure 6-15 : Comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature, pour la réaction $H_2O+H_2O \rightarrow H+OH+H_2O$, entre 2000 et 6000 K.

☑ pour la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$

L'expression que nous proposons est en bon accord avec celle issue de la dernière étude expérimentale réalisée par Bopp et coll. en 1978, sur l'intervalle de température 3600-4800 K : $k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 1,26 \cdot 10^{14} \exp(-50325/T(\text{K}))$. Par extension de l'expression de Bopp et coll. à notre domaine de température, nous obtenons un écart moyen entre nos expressions de $\pm 6\%$. Ces auteurs formaient la vapeur d'eau dans un tube à choc via deux réactions : D_2+O_2 et D_2+CO_2 , afin d'éviter les problèmes associés à l'introduction de vapeur d'eau à température ambiante (en particulier, pour minimiser l'adsorption de la vapeur d'eau aux parois de leur tube à choc). L'expression qu'ils proposent concerne finalement la dissociation de D_2O ; mais ils estiment que leur expression est également applicable à H_2O . Ils notent cependant un écart de l'ordre de $6,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre les énergies d'activation de D_2O et de H_2O . Nous avons comparé les variations d'enthalpie à 0 K, des réactions de dissociation de H_2O et D_2O , ainsi que les constantes d'équilibre adimensionnelle K_p associées à ces réactions entre 2000 et 4000 K. Ces dernières ont été calculées à partir des enthalpies et des entropies de formation des espèces mises en jeu, proposées par Chase et coll. (1985). Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-14. Nous notons une très faible différence entre les constantes d'équilibre K_p . L'écart entre les variations d'enthalpies à 0 K est comparable à celui proposé par Bopp et coll. (1978) entre les énergies d'activation. Nous pouvons estimer, sans trop faire d'erreur, que le facteur préexponentiel de la constante de vitesse de la réaction de dissociation de H_2O est peu différent de celui de D_2O . Finalement, au facteur d'incertitude près, nous pouvons confirmer l'hypothèse émise par Bopp et coll. (1978) et comparer leur expression de la constante de vitesse à la nôtre (Figure 6-14).

Température	K_p pour la dissociation de H_2O	K_p pour la dissociation de D_2O
2000 K	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
3000 K	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
4000 K	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Variation de l'enthalpie de la réaction à 0 K	$493,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	$502,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
	Ecart entre les ΔH_{0K}^0 : $8,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	

Tableau 6-14 : Comparaison entre les constantes d'équilibre adimensionnelles K_p , entre 2000 et 4000 K, et les variations d'enthalpie à 0 K, de la dissociation de H_2O d'une part et de D_2O d'autre part.

Par rapport aux autres études réalisées antérieurement à la nôtre, nous obtenons des constantes de vitesse pour la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$ deux à quatre fois moins élevées. L'expression recommandée par Baulch et coll. (1994) est identique à celle qu'ils proposaient en 1972 et qui dérivait principalement des résultats obtenus par Homer et Hurler (1970) et Olschewski et coll. (1967). Les constantes de vitesse déterminées théoriquement par Troe (1979) tiennent également compte de ces deux études, puisqu'il fixe les coefficients

d'efficacité de telle sorte que la constante de vitesse finale soit en accord avec les résultats de ces deux études. Homer et Hurle (1970) ont suivi la formation du radical OH issu de la décomposition de la vapeur d'eau. Ils ont noté que la réaction rapide $H+H_2O \rightarrow H_2+OH$ contribuait au signal enregistré. Ils n'ont cependant pas tenu compte de la réaction de dissociation du radical OH comme source de précurseur d'hydrogène atomique qui accélère la vitesse de décomposition de la vapeur d'eau (Figure 6-16). Olschewski et coll. (1967) n'ont considéré ni la réaction $H_2O+H \rightarrow H_2+OH$, ni la dissociation du radical OH comme réaction influençant leurs profils de décroissance en vapeur d'eau. Par conséquent, nous pensons que les résultats obtenus lors de ces deux études (et donc les expressions de Troe (1979) et Baulch et coll. (1972 et 1994)) surestiment la valeur exacte de la constante de vitesse de la réaction étudiée. Nous présentons un schéma réactionnel simplifié de la décomposition de l'eau dans la Figure 6-17. Cette représentation nous permet de mettre en évidence la difficulté de préciser la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau en suivant les espèces H_2O ou OH, impliquées dans plusieurs étapes élémentaires.

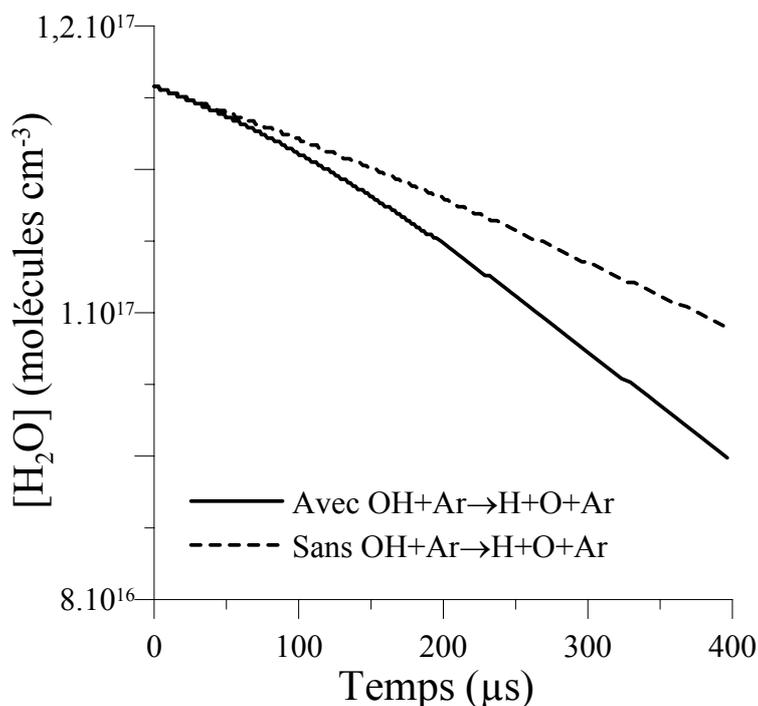


Figure 6-16 : Effet de la réaction de dissociation du radical OH sur la décomposition de la vapeur d'eau. Simulations réalisées à $T_5 = 3060$ K et $P_5 = 233$ kPa, avec 48300 ppmv d'eau diluées dans l'argon (conditions expérimentales issues d'une expérience réalisée par Homer et Hurle, 1970).

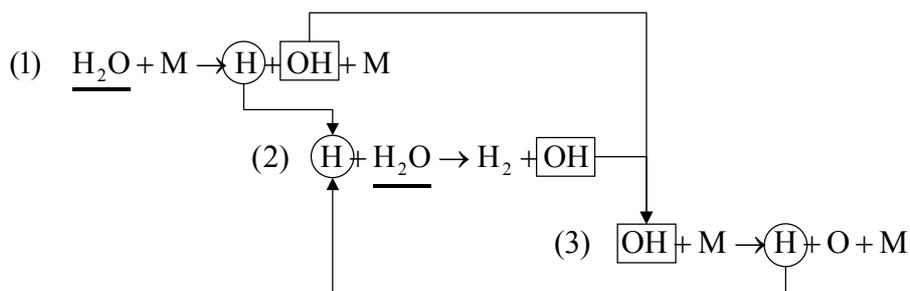


Figure 6-17 : Schéma réactionnel simplifié de la décomposition de l'eau.

Cathro et Mackie (1972) ont considéré la participation de la réaction de dissociation du radical OH sur leurs profils de mesure. Ils ont cependant utilisé une constante de vitesse pour cette réaction environ neuf fois moins élevée que celle que nous avons utilisée, qui a été précisée précédemment à l'aide de notre dispositif (Naudet et coll. 2001) et qui est en bon accord avec l'expression recommandée par Tsang et Hampson (1986). Cathro et Mackie (1972) ont noté un écart systématique et significatif entre leurs profils expérimentaux et leurs profils simulés au début de leur temps d'observation. Cet écart était toujours dans le sens d'une concentration en hydrogène atomique supérieure à celle obtenue par la simulation. Cela confirme que la constante de vitesse de la réaction de dissociation du radical OH utilisée était trop faible. Sous-estimant la dissociation de OH, Cathro et Mackie (1972) ont également été amenés à surestimer la constante de dissociation de l'eau.

pour la réaction $H_2O+H_2O \rightarrow H+OH+H_2O$

Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, nos valeurs pour la constante de vitesse de la réaction $H_2O+H_2O \rightarrow H+OH+H_2O$ sont 3 à 4 fois plus faibles que celles proposées par Cathro et Mackie (1972), Homer et Hurle (1970) et Baulch et coll. (1972). Concernant l'efficacité relative de l'eau par rapport à l'argon comme partenaire de collision, Cathro et Mackie (1972) et Homer et Hurle (1970) ont obtenu un facteur 20. Baulch et coll. (1972) recommandent un facteur de l'ordre de 16,7. Pour notre étude, nous avons admis une valeur moyenne égale à 18.

6.6.2 Réaction $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$

Une comparaison entre nos résultats et les constantes de vitesse proposées entre 1000 et 4500 K par les différents auteurs cités dans l'étude bibliographique est présentée sur la Figure 6-18 (avec l'argon comme partenaire de collision) et sur la Figure 6-19 (avec l'eau comme partenaire de collision).

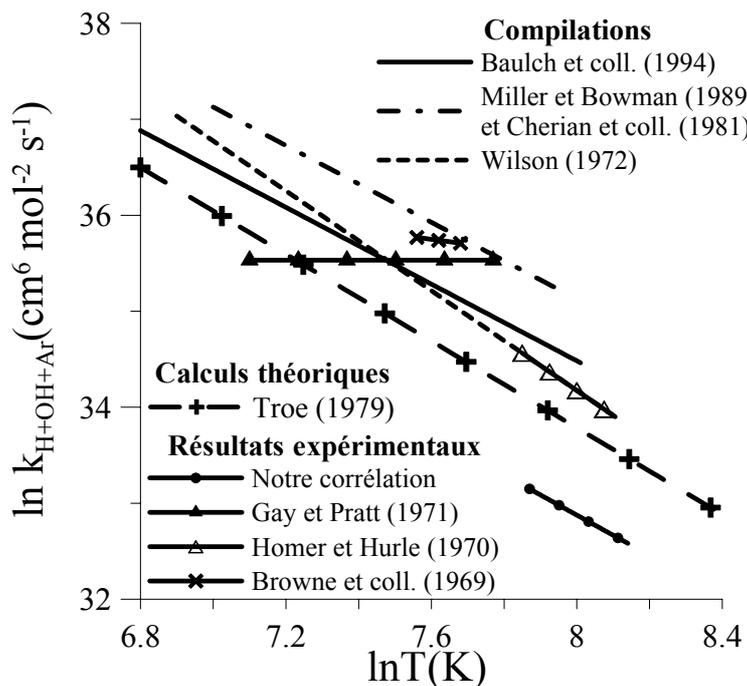


Figure 6-18 : Comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature, pour l'étude de la réaction $H+OH+Ar \rightarrow H_2O+Ar$, entre 1000 et 4500 K.

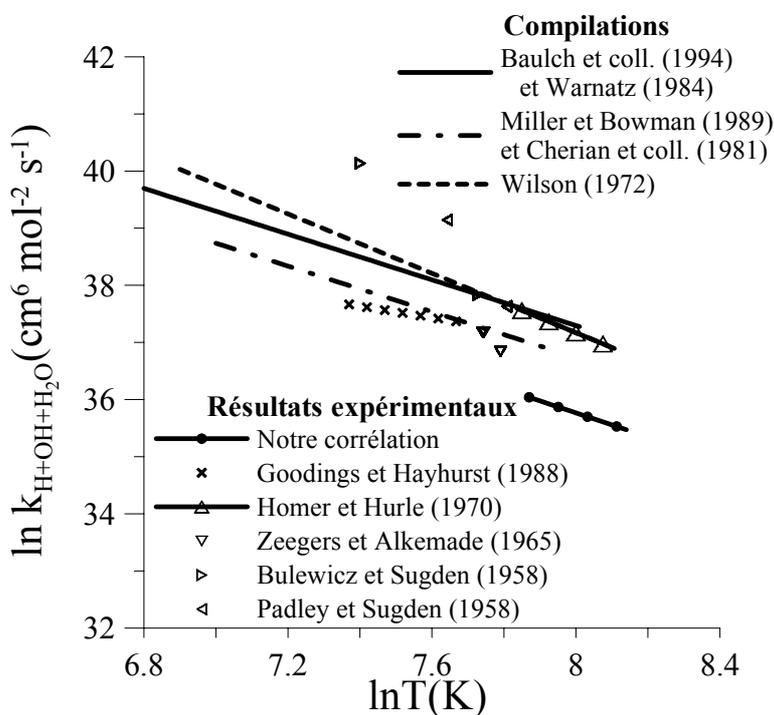


Figure 6-19 : Comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature, pour l'étude de la réaction $H+OH+H_2O \rightarrow H_2O+H_2O$, entre 1000 et 4500 K.

☑ pour la réaction $H+OH+Ar \rightarrow H_2O+Ar$

Pour les mêmes raisons que celles explicitées précédemment pour la réaction $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$, nos valeurs sont 2,5 fois plus faibles que celles proposées par Troe (1979) et 4 et 5 fois plus faibles que celles proposées respectivement par Homer et Hurle (1970) et Baulch et coll. (1972). Ces deux derniers facteurs sont légèrement différents de ceux obtenus pour la réaction directe $H_2O+Ar \rightarrow H+OH+Ar$, en raison de l'écart sur les valeurs des constantes d'équilibre calculées. L'expression de Wilson (1972) est également basée sur les résultats obtenus par Homer et Hurle (1970), ce qui explique l'écart avec notre expression. Nous n'avons pas pu avoir connaissance de l'origine de l'expression utilisée par Miller et Bowman (1989) et Cherian et coll. (1981). Nous remarquons qu'ils ont considéré la même efficacité collisionnelle pour l'argon et pour l'azote moléculaire. Or, les résultats issus de la littérature pour le système O_2/H_2 , à haute température, montrent que la valeur couramment obtenue est de l'ordre de 2 (Tableau 5-3). Par conséquent, leurs valeurs sont vraisemblablement trop élevées.

☑ pour la réaction $H+OH+H_2O \rightarrow H_2O+H_2O$

Pour les résultats proposés, sur le même domaine de température que le nôtre, par Homer et Hurle (1970), Baulch et coll. (1972) et Wilson (1972), les remarques sont analogues à celles développées précédemment. Concernant l'expression recommandée par Warnatz (1984), nous rappelons que celui-ci se réfère à la constante de vitesse proposée par Baulch et coll. (1972). Cherian et coll. (1981) et Miller et Bowman (1989) proposent un coefficient d'efficacité de l'eau seulement 5 fois plus élevé que celui de l'argon.

6.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats de notre étude des réactions directe et inverse $H_2O+M = H+OH+M$ (où $M=Ar$ et H_2O). Pour préciser la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau, sur l'intervalle de température T_5 : 2796-3205 K, nous avons utilisé des mélanges contenant de 1200 à 4500 ppmv de vapeur d'eau diluées dans l'argon. L'estimation des constantes de vitesse a été délicate et reste à confirmer, en raison de la contribution (difficile à évaluer à haute température) de l'eau sur les profils d'absorption de l'oxygène atomique et, dans une moindre mesure, à cause de l'adsorption de la vapeur d'eau aux parois du tube à choc.

Nous avons vérifié, à l'aide d'analyses par Spectrométrie de Masse, la composition de nos mélanges. Nous avons ainsi mis en évidence une adsorption systématique de l'ordre de 10 % de la vapeur d'eau aux parois de notre tube à choc. Cette constatation a été confirmée par des mesures d'absorption par la vapeur d'eau, à température ambiante et à 130,5 nm, à l'aide de notre dispositif ARAS. Lors de ces mesures, nous avons obtenu un coefficient d'absorption de l'eau, à température ambiante, en accord avec ceux proposés dans la

littérature : $\sigma_{H_2O} = 7,50 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$. L'adsorption de l'eau a été considérée lors de l'exploitation de nos expériences.

Nous ne sommes pas parvenu à quantifier rigoureusement la contribution de l'eau, à haute température, sur les signaux d'absorption. Ce phénomène engendre une forte incertitude sur l'exploitation des expériences. Dans l'hypothèse où cette contribution serait négligeable lorsqu'elle n'est pas détectée derrière l'onde de choc incidente, nous proposons pour la réaction de dissociation :

$$k_{H_2O+Ar} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 3,95 \cdot 10^{14} \exp(-53690/T(\text{K})),$$

avec une incertitude globale de $\pm 20 \%$ (inférieure à celle sur la constante de vitesse proposée par Baulch et coll., 1994 : $\pm 50 \%$).

$$k_{H_2O+H_2O} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 7,10 \cdot 10^{15} \exp(-53690/T(\text{K})),$$

avec une incertitude globale de $\pm 25 \%$, tenant compte de l'incertitude sur l'efficacité de l'eau comme partenaire de collision.

La constante de vitesse de la réaction de recombinaison trimoléculaire : $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ a été déterminée à partir de la constante de vitesse de la réaction de dissociation de l'eau et de la constante d'équilibre adimensionnelle K_p les reliant. Nous proposons (avec les mêmes réserves que pour la réaction de dissociation) :

$$k_{H+OH+Ar} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 3,75 \cdot 10^{21} T^{-2,1},$$

avec une incertitude globale de $\pm 20 \%$ (inférieure à celle sur la constante de vitesse proposée par Baulch et coll., 1994 : $\pm 30 \%$).

$$k_{H+OH+H_2O} (\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 6,75 \cdot 10^{22} T^{-2,1},$$

avec une incertitude globale de $\pm 25 \%$, tenant compte de l'incertitude sur l'efficacité de l'eau comme partenaire de collision (inférieure à celle sur la constante de vitesse proposée par Baulch et coll., 1994 : $\pm 50 \%$).

Sur le même domaine de température que le nôtre, l'analyse des résultats issus de la littérature montre que les expressions proposées reposent principalement sur deux études expérimentales : celle de Homer et Hurle (1970) d'une part et celle de Olschewski et coll. (1967) d'autre part. Les hypothèses qu'ils avaient formulées sur le mécanisme réactionnel mis en jeu pour exploiter leurs expériences peuvent conduire, à notre sens, à une surestimation des constantes de vitesse. Sans pouvoir quantifier précisément l'influence de ces hypothèses sur la détermination de la constante de vitesse, nous pouvons ainsi expliquer pourquoi les valeurs de leurs constantes de vitesse sont plus élevées que celles que nous avons déterminées.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif de préciser les constantes de vitesse de réactions chimiques élémentaires importantes dans la combustion de l'hydrogène moléculaire en régime d'écoulement supersonique. Nous nous sommes intéressés à deux types de réactions déterminantes pour la modélisation de la cinétique de ce type de combustion :

- les réactions responsables de la formation, de la régénération et de la croissance des radicaux et atomes
- les réactions de recombinaison trimoléculaires des atomes et radicaux, en phase gazeuse.

Pour réaliser ces études cinétiques, nous avons utilisé la technique du tube à choc couplée à la Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique de l'oxygène.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence, sur le calcul du rendement énergétique d'une combustion dans un superstatoréacteur, l'effet des incertitudes sur les constantes de vitesse de réactions élémentaires. Après quelques rappels sur la cinétique des réactions élémentaires en phase gazeuse et la description des dispositifs expérimentaux utilisés lors de nos études, nous avons présenté nos résultats, rappelés brièvement ici :

► Réaction $O+H_2 \rightarrow OH+H$

La constante de vitesse de cette réaction a été précisée sur le domaine de température 2021-3356 K :

$$k_{O+H_2} = 7,1 \cdot 10^6 T^{2,1} \exp(-4140/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

L'influence de la précision des paramètres expérimentaux sur la détermination de k_{O+H_2} a été discutée. Elle nous a permis d'estimer l'incertitude sur l'expression proposée à $\pm 20\%$. Notre expression est en bon accord avec la loi d'Arrhénius modifiée déterminée par Natarajan et Roth (1987), qui était, jusqu'à ce jour, la seule expression de référence pour des températures supérieures à 2800 K. Nous avons amélioré la précision sur la constante de vitesse, par rapport à celle de Natarajan et Roth (1987), qui ont estimé à $\pm 25\%$ l'incertitude sur leur expression, en ne tenant compte que de la précision sur la température et sur la courbe d'étalonnage. Cette étude a fait l'objet d'un article paru dans *International Journal of Chemical Kinetics* (Javoy et coll. 2000).

► Réactions $O_2+M = 2O+M$

Dans un premier temps, nous avons validé, sur l'intervalle de température 2741-3131 K, les constantes de vitesse des réactions directe et inverse $O_2+Ar = 2O+Ar$, déterminées précédemment par Naudet et coll. (1999) entre 3004 et 4531 K :

$$k_{O_2+Ar} = 3,4 \cdot 10^{14} \exp(-55700/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$k_{2O+Ar} = 1,8 \cdot 10^{17} T^{-1} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Nous avons ensuite précisé les constantes de vitesse des réactions directe et inverse $O_2+N_2 = 2O+N_2$, pour des températures comprises entre 2740 et 3462 K. Nous avons déterminé les expressions suivantes :

$$k_{O_2+N_2} = 6,8 \cdot 10^{14} \exp(-55700/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$k_{2O+N_2} = 3,6 \cdot 10^{17} T^{-1} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Les incertitudes sur ces expressions ont été estimées à $\pm 35\%$, à partir d'une analyse détaillée de l'influence de la précision des paramètres expérimentaux sur la détermination de $k_{O_2+N_2}$ et du calcul de la constante d'équilibre sur la détermination de k_{2O+N_2} .

Le coefficient d'efficacité relative de l'azote moléculaire par rapport à l'argon comme partenaire de collision a été précisé :

$$\frac{k_{O_2+N_2}}{k_{O_2+Ar}} = 2,0.$$

Ce résultat est en très bon accord avec celui obtenu par Jerig et coll. (1990) : 2,1.

► Réactions $H_2O+M = H+OH+M$

Lors de cette étude, nous avons été amenés à considérer deux paramètres expérimentaux dont l'influence sur la détermination des constantes de vitesse était délicate à évaluer :

- l'adsorption de la vapeur d'eau aux parois du tube à choc
- l'absorption de la vapeur d'eau à 130,5 nm, à haute température.

Nous sommes parvenus à estimer la quantité de vapeur d'eau adsorbée aux parois du tube à choc, à l'aide d'analyses par Spectrométrie de Masse de mélanges contenant de la vapeur d'eau. Nous avons confirmé ces analyses en mesurant l'absorption de la vapeur d'eau

à 130,5 nm et à température ambiante. Nous avons ainsi déterminé un coefficient d'absorption de l'eau, à 130,5 nm et à température ambiante, en accord avec les résultats de la littérature : $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 7,50 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$.

Derrière l'onde de choc réfléchi, ne connaissant pas l'évolution du coefficient d'absorption de l'eau avec la température, nous n'avons pas pu quantifier la contribution de la vapeur d'eau aux signaux d'absorption expérimentaux. Pour exploiter nos expériences de cinétique, nous avons fait l'hypothèse que lorsque la contribution de l'eau n'était pas détectée derrière l'onde de choc incidente, elle était négligeable. Par conséquent, les résultats présentés ci-dessous sont donnés sous réserve de pouvoir vérifier leur exactitude, lorsque nous serons parvenu à évaluer la contribution à l'absorption de la vapeur d'eau, à 130,5 nm et à haute température.

En tenant compte de l'adsorption de la vapeur d'eau aux parois du tube à choc, nous avons déterminé les expressions suivantes, pour des températures comprises entre 2796 et 3205 K :

$$k_{\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}} = 3,95 \cdot 10^{14} \exp(-53690/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$k_{\text{H}+\text{OH}+\text{Ar}} = 3,75 \cdot 10^{21} T^{-2,1} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1},$$

avec une incertitude estimée $\pm 20\%$. Nous rappelons que les constantes de vitesse recommandées par Baulch et coll. (1994) sont données à 50 et 30 % près respectivement pour la réaction de dissociation et la réaction de recombinaison.

Avec un coefficient d'efficacité relative de l'eau par rapport à l'argon comme partenaire de collision de 18, nous proposons les expressions suivantes :

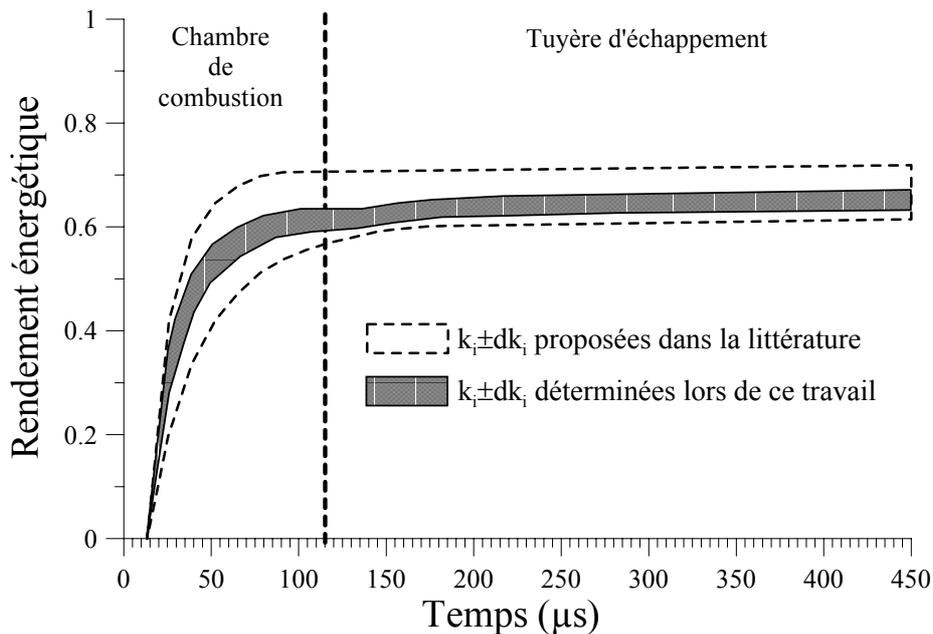
$$k_{\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}} = 7,10 \cdot 10^{15} \exp(-53690/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$k_{\text{H}+\text{OH}+\text{H}_2\text{O}} = 6,75 \cdot 10^{22} T^{-2,1} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1},$$

avec une incertitude estimée à $\pm 25\%$. Nous rappelons que cette dernière constante de vitesse est donnée à 50 % près par Baulch et coll. (1994).

Les constantes de vitesse que nous avons déterminées lors de cette étude sont globalement inférieures à celles proposées dans la littérature. Une analyse détaillée des études réalisées antérieurement nous a permis d'expliquer cet ordre.

Naturellement, nous ne pouvons estimer avoir amélioré la précision sur les constantes de vitesse des réactions $\text{H}_2\text{O}+\text{M} = \text{H}+\text{OH}+\text{M}$, tant que nous n’aurons pas vérifié la validité de l’hypothèse que nous avons faite pour exploiter nos expériences (concernant l’absorption de la vapeur d’eau à 130,5 nm et à haute température).

Ces trois études ont permis d’évaluer ou de préciser les constantes de vitesse de réactions élémentaires intervenant dans la combustion de l’hydrogène moléculaire dans l’air. Si les résultats obtenus pour les réactions $\text{H}_2\text{O}+\text{M} = \text{H}+\text{OH}+\text{M}$ sont confirmés, ces données pourront être utilisées pour simuler plus précisément des systèmes chimiques de combustion, à haute température. Les améliorations sur la précision des constantes de vitesse des réactions étudiées permettent par exemple de diminuer d’un facteur deux environ, l’incertitude sur le calcul du rendement énergétique, dans les conditions que nous avons considérées dans le chapitre 1 (Figure ci-dessous).



Effet sur le profil du rendement énergétique, des incertitudes dk_i sur les constantes de vitesse k_i de réactions élémentaires importantes pour la combustion de H_2 en régime d’écoulement supersonique.

Si nous dressons le bilan des études cinétiques réalisées à ce jour sur les réactions élémentaires ayant une influence sur le rendement énergétique de la combustion de H₂ en régime d'écoulement supersonique, nous constatons que certaines constantes de vitesse restent à préciser :

- Les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires mettant en jeu le radical HO₂.
- Les constantes de vitesse des réactions de recombinaison trimoléculaires H+O+M → OH+M et H+OH+M → H₂O+M, avec d'autres partenaires de collision (N₂ entre autres) ; ainsi que les réactions H+H+M → H₂+M et H+O₂+M → HO₂+M, recommandées au mieux à 50 % près par Baulch et coll. (1994).

Pour augmenter la quantité de recombinaisons des atomes et radicaux dans la tuyère d'échappement et donc le rendement énergétique de la combustion, l'efficacité collisionnelle de différents additifs pourrait être également étudiée.

Nous pouvons envisager d'élargir le champ d'investigation des études de cinétique élémentaire à l'impact sur la pollution atmosphérique de la combustion de H₂ en régime d'écoulement supersonique, en particuliers en ce qui concerne la formation des oxydes d'azote. L'ARAS de l'azote pourrait être développée dans cet objectif.

L'expérience acquise au laboratoire, sur l'utilisation de la technique du tube à choc couplée à la Spectrophotométrie d'Absorption par Résonance Atomique pour réaliser des études de cinétique élémentaire, permet de prévoir de telles perspectives d'études. Pour leur réalisation, des modifications sur le dispositif expérimental sont cependant nécessaires, notamment afin de pouvoir obtenir des températures T₅ derrière l'onde de choc réfléchie inférieures à celles pouvant être atteintes avec notre dispositif actuel. Ceci permettrait, entre autres, l'utilisation de l'ARAS de l'hydrogène, déjà développée au laboratoire (Naudet, 1998) mais qui n'a pu être utilisée efficacement en cinétique élémentaire, en raison de la trop forte contribution aux signaux d'absorption, à haute température, des impuretés. A long terme, l'utilisation de l'ARAS de l'hydrogène peut être envisagée pour des recherches dans le cadre de la combustion en générale, comme par exemple l'étude des réactions élémentaires impliquant les espèces intermédiaires importantes dans le mécanisme de formation des polluants, à partir des composés aromatiques présents dans les carburants automobiles.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALBERS E.A., HOYERMANN K., WAGNER H.G., WOLFRUM J.

Absolute Measurements of the Rate Coefficients for the Reaction of H and O Atoms with H₂O₂ and H₂O, *13th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 81-88, **1971**.

APPLETON J.P., STEINBERG M., LIQUORNIK D.J.

Shock-Tube Study of Nitrogen Dissociation using Vacuum-Ultraviolet Light Absorption, *Journal of Chemical Physics*, vol. 48, 599-608, **1968**.

BAUER S.H., SCHOTT G.L., DUFF R.E.

Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. I. The Decomposition of Water between 2400 and 3200 K, *Journal of Chemical Physics*, vol. 28 n°6, 1089-1096, **1958**.

BAULCH D.L., DRYSDALE D.D., HORNE D.G., LLOYD A.C.

Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, vol. 1 : Homogeneous Gas Phase Reactions of H₂-O₂ System, London, Butterworths, **1972**.

BAULCH D.L., DRYSDALE D.D., HORNE D.G.

An Assessment of Rate Data for High-Temperature Systems, *14th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 107-118, **1973**.

BAULCH D.L., DRYSDALE D., DUXBURY J., GRANT S.

In Evaluated Kinetic Data for High-Temperature Reactions, vol. 3, première édition, Butterworths, London, Boston, 11-31, **1976**.

BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., ESSER C., FRANK P., JUST Th., KERR J.A., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J.

Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 21, 411-429, **1992**.

BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., FRANK P., HAYMAN G., JUST Th., KERR J.A., MURRELS T., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J.

Summary Table of Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling : Supplement 1, *Combustion and Flame*, vol. 98, 59-79, **1994**.

BOPP J.M., KERN R.D., NIKI T.

Decomposition of Water Behind Reflected Shock Waves, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 82 n°12, 1343-1346, **1978**.

BRESHEARS W.D., BIRD P.F., KIEFER J.H.

Density Gradient Measurements of O₂ Dissociation in Shock Waves, *Journal of Chemical Physics*, vol. 55, 4017-4026, **1971**.

BROWNE W.G., WHITE D.R., SMOOKLER G.R.

A Study of the Chemical Kinetics of Shock Heated H₂/CO/O₂ Mixtures, *12th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 557-567, **1969**.

BULEWICZ E.M., SUGDEN T.M.

The Recombination of Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Hydrogen Flame Gases, *Transaction of the Faraday Society*, vol. 54, 1855-1860, **1958**.

BURCAT A., Mc BRIDE B., RABINOVITZ M.

Ideal Gas Thermodynamic Data for Compounds used in Combustion, Faculty of Aerospace Engineering, TECHNION, HAIFA, NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, **1990**.

BYRON S.

Shock-Tube Measurement of the Rate of Dissociation of Nitrogen, *Journal of Chemical Physics*, vol. 44, 1378-1388, **1966**.

CAMAC M., VAUGHAN A.

O₂ Dissociation Rates in O₂-Ar Mixtures, *Journal of Chemical Physics*, vol. 34, 460-470, **1961**.

CARY B.

Shock-Tube Study of the Thermal Dissociation of Nitrogen, *Physics of Fluids*, vol. 8, 26-35, **1965**.

CATHRO W.S., MACKIE J.C.

Lithium Hydroxide and the Dissociation Kinetics of Water Vapour, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*, vol. 68, 150-159, **1972**.

CATOIRE L., BASSIN X., INGIGNOLI W., DUPRE G., PAILLARD C.E.

Shock Tube Study of the Effect of Nitrogen or Hydrogen on Ignition Delays in Mixtures of Monomethylhydrazine + Oxygen + Argon, *Combustion and Flame*, vol. 109, 37-42, **1997^a**.

CATOIRE L., WOIKI D., ROTH P.

Cinétiques Réactionnelles à Haute Température du Tétrachlorure de Silicium (SiCl₄) gazeux, *Revue Scientifique et Technique de la Défense*, DGA, 4, **1997^b**.

CHAMBOUX J., TARDIEU de MALEISSYE J., VIOSSAT V.

Cinétique Chimique, Presses Universitaires de France, **1985**.

CHASE M.W.Jr., DAVIES C.A., DOWNEY J.R., FRURIP D.J., Mc DONALD R.A., SYVERUD A.N.

Janaf Thermochemical Tables Third Edition Part I, Al-Co Part II, Cr-Zr, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 14, **1985**.

CHERIAN M.A., RHODES P., SIMPSON R.J., DIXON-LEWIS G.

Structure, Chemical Mechanism and Properties of Premixed Flames in Mixtures of Carbon Monoxide, Nitrogen and Oxygen with Hydrogen and Water Vapour, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 303, 181-212, **1981**.

COHEN N., WESTBERG K.R.

Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Chemical Reactions, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 12, 531-590, **1983**.

CÔME G-M.

Energie et Procédés. Réactions Thermiques en Phase Gazeuse. Thermodynamique, Cinétique, Mécanisme réactionnels, Ellipses, Ed., Paris, **1999**.

CORREA S.M., MANI R.

Nonequilibrium Model for Hydrogen Combustion in Supersonic Flow, *Journal of Propulsion*, vol. 5 n°5, 523-528, **1989**.

DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.-C.

Kinetics of Ethane Oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 23, 437-455, **1991**.

DAVIDSON D.F., CHANG A.Y., KOHSE-HOINGHAUS K., HANSON R.K.
High Temperature Absorption Coefficients of O₂, NH₃, and H₂O for Broadband ArF Excimer Laser Radiation, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 42, 267-278, **1989**.

DAVIDSON D.F., HANSON R.K.
A Direct Comparison of Shock Tube Photolysis and Pyrolysis Methods in the Determination of the Rate Coefficient for O+H₂→OH+H, *Combustion and Flame*, vol. 82, 445-447, **1990**.

DAVIDSON D.F., PETERSEN E.L., ROHRIG M., HANSON R.K., BOWMAN C.T.
Measurement of the Rate Coefficient of H+O₂+M=HO₂+M for M=Ar and N₂ at High Pressures, *26th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 481-488, **1996**.

DAY M.J., THOMPSON K., DIXON-LEWIS G.
Some Reactions of Hydroperoxyl and Hydroxyl Radicals at High Temperatures, *14th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 47-59, **1973**.

DE MORE W.B., SANDER S.P., GOLDEN D.M., HAMPSON R.F., KURYLO M.J., HOWARD C.J., RAVISHANKARA A.R., KOLB C.E., MOLINA M.J.
Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, *NASA JPL Publication 97-4*, Evaluation Number 12, **1997**.

DESTRIAU M., DORTHE G., BEN-AIM R.
Cinétique et Dynamique chimiques, (Technip, Ed.), Technip, Paris, **1981**.

DIXON-LEWIS G., GREENBERG J.B., GOLDSWORTHY F.A.
Reactions in the Recombination Region of Hydrogen and Lean Hydrocarbon Flames, *15th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 717-730, **1974**.

DIXON-LEWIS G., WILLIAMS D.J.
Comprehensive Chemical Kinetics, (Bamford C.H. et Tipper C.F.H., Ed.), Elsevier, Oxford, **1977**.

ENDO H., GLAENZER K., TROE J.

Shock Wave Study of Collisional Energy Transfer in the Dissociation of NO₂, ClNO, O₃, and N₂O, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 83, 2083-2090, **1979**.

EVANS J.S., SCHEXNAYDER C.J.Jr.

Influence of Chemical Kinetics and Unmixedness on Burning in Supersonic Hydrogen Flames, *AIAA Journal*, vol. 18 n°2, 188-193, **1979**.

FISHER J.R., MICHAEL J.V.

Rate Constants for the Reaction $D+D_2O \rightarrow D_2+OD$ by the Flash Photolysis-Shock Tube over the Temperature range 1285-2261 K : Results for the Back-Reaction and a Comparison to the Protonated Case, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, 2465-2471, **1990**.

FOKEEV V.P., ABID S., DUPRE G., VASLIER V., PAILLARD C.E.

Domains of Existence of the Bifurcation of Reflected Shock Wave in Cylindrical Channels, *Proceedings of the International Symposium on Shock Tubes and Waves*, vol. 4, 145-150, **1993**.

FRANK P., JUST Th.

High Temperature Thermal Decomposition of Acetylene and Diacetylene at Low relative Concentrations, *Combustion and Flame*, vol. 38, 231-248, **1980**.

FRANK P., JUST Th.

High Temperature Reaction Rate for $H+O_2=OH+H$ and $OH+H_2=H_2O+H$, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, vol.89, 181-187, **1985**.

GARDINER W.C.Jr, MALLARD W.G., McFARLAND M., MORINAGA K., OWEN J.H., RAWLINGS W.T., TAKEYAMA T., WALKER B.F.

Elementary Reaction Rates from Post-Induction-Period Profiles in Shock-Initiated Combustion, *14th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 61-75, **1973**.

GARDINER W.C.Jr., TROE J.

In *Combustion Chemistry*, (Gardiner, W.C.Jr, Ed.), Springer-Verlag, New York, chapitre 4, **1984**.

GARRETT B.C., TRUHLAR D.G.

Thermal and State-Selected Rate Constant Calculations for $O(^3P)+H_2 \rightarrow OH+H$ and Isotopic Analogs, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 29, 1463-1482, **1986**.

GAY A., PRATT N.H.

Hydrogen-Oxygen Recombination Measurements in a Shock Tube Steady Expansion, *Proceedings of the International Symposium on Shock Tubes and Waves*, vol. 8, 39-50, **1971**.

GAYDON A.G., HURLE I.R.

The Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics, Chapman and Hall Ltd., London, **1963**.

GETZINGER R.W.

A Shock-Wave Study of Recombination in Near-Stoichiometric Hydrogen-Oxygen Mixtures, *11th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 117-124, **1967**.

GETZINGER R.W., BLAIR L.S.

Recombination in the Hydrogen-Oxygen Reaction : a Shock Tube Study with Nitrogen and Water Vapour as Third Bodies, *Combustion and Flame*, vol. 13, 271-284, **1969**.

GILBERT R.G., SMITH S.C.

Theory of Unimolecular and Recombination Reactions, (Simons J.P., Ed.), Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Melbourne, **1990**.

GOODINGS J.M., HAYHURST A.N.

Heat Release and Radical Recombination in Premixed Fuel-lean Flames of $H_2+O_2+N_2$, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 84 n°6, 745-762, **1988**.

HALSTEAD C.J., JENKINS D.R.

Radical Recombination in Rich Premixed Hydrogen/Oxygen Flames, *12th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 979-987, **1969**.

HALSTEAD C.J., JENKINS D.R.

Rates of $H+H+M \rightarrow H_2+M$ and $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ Reactions in Flames, *Combustion and Flame*, vol. 14, 321-324, **1970**.

HANSON R.K., SALIMIAN S.

In Combustion Chemistry, (Gardiner, W.C.Jr, Ed.), Springer-Verlag, New York, chapitre 6, **1984**.

HARRADINE D.M., LYMAN J.L., OLDENBORG R.C., SCHOTT G.L., WATANABE H.H.

Hydrogen/Air Combustion Calculations : The Chemical Basis of Efficiency in Hypersonic Flows, *AIAA Journal*, vol. 28 n° 10, 1740-1744, **1990**.

HOMER J.B., HURLE I.R.

The Dissociation of Water Vapour behind Shock Waves, *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 314, 585-598, **1970**.

HOCHANADEL C.J., GHORMLEY J.A., OGREN P.J.

Absorption Spectrum and Reaction Kinetics of the HO₂ Radical in the Gas Phase (298 K), *Journal of Chemical Physics*, vol. 56, 4426-4432, **1972**.

HOLGATE H.R., TESTER J.W.

Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide in Sub- and Supercritical Water : Reaction Kinetics, Pathways, and Water-Density Effects. 2. Elementary Reaction Modeling, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, 810-822, **1994**.

HUNTER T.B., WANG H., LITZINGER T.A., FRENKLACH M.

The Oxidation of Methane at Elevated Pressures : Experiments and Modeling, *Combustion and Flame*, vol. 97 n°2, 201-224, **1994**.

JACHIMOWSKI C.J.

An Analytical Study of the Hydrogen-Air Reaction Mechanism with Application to Scramjet Combustion, NASA Technical Paper 2791, **1988**.

JACHIMOWSKI C.J.

Chemical Kinetic Research related to Combustion in High-Speed Flows, in Major Research Topics in Combustion, (Hussaini, M.Y., Kumar, A. et Voigt, R.G., Ed.), Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, **1992**.

JAVOY S., NAUDET V., ABID S., PAILLARD C.E.

Rate Constant for the Reaction of O with H₂ at High Temperature by Resonance Absorption Measurements of O Atoms, *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 32, 686-695, **2000**.

JENKINS D.R., YUMLU V.S., SPALDING D.B.

Combustion of Hydrogen and Oxygen in a Steady-Flow Adiabatic Stirred Reactor, *11th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 779-790, **1967**.

JERIG L., THIELEN K., ROTH P.

High-Temperature Dissociation of Oxygen Diluted in Argon or Nitrogen, *AIAA Journal*, vol. 29, 1136-1139, **1990**.

JOHANSSON J.E., GLARBORG P., DAM-JOHANSEN K.

Thermal Dissociation of Nitrous Oxide at Medium Temperatures, *24th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 917-923, **1992**.

JUST T.

Atomic Resonance Absorption Spectrometry in Shock Tubes, *Shock Waves in Chemistry*, by Lifshitz, A., (Dekker, Ed.), Basel, New York, chapitre 6, **1981**.

KEE R.J., DIXON-LEWIS G., WARNATZ J., COLTRIN M.E., MILLER J.A.

A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase, Multicomponent Transport Properties, **1986**.

KESSLER W.J., CARLETON K.L., MARINELLI W.J.

Absorption Coefficients for Water Vapor at 193 nm from 300 to 1073 K, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 50 n°1, 39-46, **1993**.

KIEFER J.H., LUTZ R.W.

Recombination of oxygen atoms at high temperatures as measured by shock-tube densitometry, *Journal of Chemical Physics*, vol. 42, 1709-1714, **1965**.

KONDRAT'EV V.N.

Chemical Kinetics of Gas Reactions, (Slater, N.B., Ed.), Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, **1964**.

KONDRAT'EV V.N., NIKITIN E.E.

Letters to the Editor: Rate Constants for the Process $O_2+Ar=O+O+Ar$, *Journal of Chemical Physics*, vol. 45, 1078-1079, **1966**.

KONDRAT'EV V.N.

Determination of Rate Constants of Elementary Chemical Processes, *Kinetika I Kataliz*, vol. 8, 831-840, **1967**.

KUNG R.T., CENTER R.E.

High Temperature Vibrational Relaxation of H_2O by H_2O , He, Ar and N_2 , *Journal of Chemical Physics*, vol. 62 n°6, 2187-2194, **1975**.

LEE L.C.

$OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_1)$ Yield from H_2O photodissociation in 1050-1370 Å, *Journal of Chemical Physics*, vol. 72 n°8, 4334-4340, **1980**.

LEE L.C., SUTO M.

Quantitative Photoabsorption and Fluorescence Study of H_2O and D_2O at 50-190 nm, *Chemical Physics*, vol. 110, 161-169, **1986**.

LIFSHITZ A., MICHAEL J.V.

Rate Constants for the Reaction, $O+H_2O \rightarrow OH+OH$, over the Temperature Range, 1500-2400 K, by the Flash Photolysis-Shock Tube Technique : a further Consideration of the Back Reaction, *23th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 59-67, **1990**.

LUTZ A.E., KEE R.J., MILLER J.A.

SENKIN : a Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis, **1990**.

MALLARD W.G., WESTLEY F., HERRON J.T., HAMPSON R.F.

NIST Standard Reference Database 17, Chemical Kinetics Database-Version 6.01, Gaithersburg, MD, **1994**.

MICHAEL J.V., SUTHERLAND J.W.

Rate Constant for the Reaction of H with H_2O and OH with H_2 by the Flash Photolysis-Shock Tube Technique over the Temperature Range 1246-2297 K, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, 3853-3857, **1988**.

MILLER J.A., KEE R.J.

Chemical Nonequilibrium Effects in Hydrogen-Air Laminar Jet Diffusion Flames, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, 2534-2542, **1977**.

MILLER J.A., BOWMAN C.T.

Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 15, 287-338, **1989**.

MILLER M.F., RAWLINS W.T., ALLEN M.G.

Observations of H₂O Formation in the Supersonic Combustion of H₂ by High-Enthalpy Air, 26th *Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 2895-2902, **1996**.

MITCHELL R.E., KEE R.J.

A general-Purpose Computer Code for Predicting Chemical Kinetic Behavior behind Incident and Reflected Shocks, Sandia National Laboratories, SAND82-8205, Albuquerque, NM, **1982**.

MUELLER M.A., KIM T.J., YETTER R.A., DRYER F.L.

Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling of the H₂/O₂ Reaction, *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 31 n°2, 113-125, **1999**.

MYERSON A.L., WATT W.S.

Atom-Formation Rates behind Shock Waves in Hydrogen and the Effect of Added Oxygen, *Journal of Chemical Physics*, vol. 49 n°1, 425-433, **1968**.

MYERSON A.L., WATT W.S.

Atom Formation Rates behind Shock Waves in Oxygen, *Journal of Chemical Physics*, vol. 51 n°4, 1638-1643, **1969**.

NATARAJAN K., ROTH P.

Modelling of High Temperature Gas-Phase Chemical Reaction Systems behind Shock Waves, in *Complex Chemical Reaction Systems Mathematical Modelling and Simulation*, Warnatz, J. et Jäger, W., Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, **1986**.

NATARAJAN K., ROTH P.

High Temperature Rate Coefficient for the Reaction of $O(^3P)$ with H_2 Obtained by the Resonance Absorption of O and H Atoms, *Combustion and Flame*, vol.70, 267-279, **1987**.

NAUDET V.

Etude de Réactions de Recombinaison Trimoléculaire d'Intérêt en combustion impliquant les atomes H et O Détermination de Constantes de Vitesse par la Technique du Tube à Choc Couplée à l'ARAS, 184p, Th : Chimie : Université d'Orléans : **1998**.

NAUDET V., ABID S., PAILLARD C.E.

A High Temperature Chemical Kinetics Study of the O_2 Dissociation and the O Atoms Recombination by ARAS, *Journal de Chimie Physique*, vol. 96, 1123-1145, **1999**.

NAUDET V., JAVOY S., PAILLARD C.E.

A High Temperature Chemical Kinetics Study of the Reaction : $OH+Ar = H+O+Ar$ by Atomic Resonance Absorption Spectrophotometry, *Combustion Science and Technology*, vol. 164, 113-128, **2001**.

OLSCHEWSKI H.A., TROE J., WAGNER H.GG.

Homogener Thermischer Zerfall von Wasserdampf, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, vol. 47, 383-386, **1965**.

OLSCHEWSKI H.A., TROE J., WAGNER H.GG.

Studies of Unimolecular Reactions of Triatomic Molecules, *11th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 155-161, **1967**.

PADLEY P.J., SUGDEN T.M.

Photometric Investigations of Alkali Metals in Hydrogen Flame Gases, *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 248, 248-265, **1958**.

PAILLARD C.E., VASLIER V., DUPRE G., CHARPENTIER N., LISBET R.

Etude des Propriétés Explosives des Mélanges Hydrogène/Oxygène et Méthane/Oxygène par la Méthode du Tube à Choc, Rapport du Programme de Recherches Coordonnées CNES/CNRS/SEP, Combustion dans les Moteurs de Fusées, Contrat PIRSEM, 21p, **1990**.

PAILLARD C.E., DUPRE G.

Etude des Délais d'Inflammation des Mélanges Hydrogène/Air et des Constantes de Vitesse de Réaction par la Méthode du Tube à Choc, Rapport du Contrat CNRS/AEROSPATIALE/INRIA/ONERA/SEP/SNECMA, Combustion dans les Superstatoréacteurs, 24p, **1991**.

PAMIDIMUKKALA K.M., SKINNER G.B.

Resonance Absorption Measurements of Atom Concentrations in Reacting Gas Mixtures. VIII. Rate Constants for $O+H_2 \rightarrow OH+H$ and $O+D_2 \rightarrow OD+D$ from Measurements of O Atoms in Oxidation of H_2 and D_2 by N_2O , *Journal of Chemical Physics*, vol. 76 n°1, 311-315, **1982**.

PAMIDIMUKKALA K.M., SKINNER G.B.

Resonance Absorption Measurement of Atom Concentration in Reacting Gas Mixture. 9. Measurements of O atoms in Oxidation of H_2 and D_2 , *Proceedings of the 13th International Symposium on Shock Tubes and Waves*, 585-592, **1985**.

PHILLIPS L.F., SCHIFF H.I.

Mass-Spectrometric Studies of Atomic Reactions. V. The Reaction of Nitrogen Atoms with NO_2 , *Journal of Chemical Physics*, vol. 42, 3171-3174, **1965**.

REYNOLDS W.C.

The Elements Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis : Implementation in the Interactive Program STANJAN, Version 3, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, **1986**.

RINK J.P., KNIGHT H.T., DUFF R.E.

Shock Tube Determination of Dissociation Rates of Oxygen, *Journal of Chemical Physics*, vol. 34, 1942-1947, **1961**.

RINK J.P.

Relative Efficiencies of Inert Third Bodies in Dissociating Oxygen, *Journal of Chemical Physics*, vol. 36, 572-573, **1962**.

ROBINSON P.J., HOLBROOK K.A.

Unimolecular Reactions, John Wiley & Sons, Ed., Wiley-Interscience Publication, London, New York, Sydney, Toronto, **1972**.

ROTH P., JUST Th.

Kinetics of the High Temperature, Low Concentration CH₄ Oxidation verified by H and O Atom Measurements, *20th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 807-818, **1984**.

RYU S.O., HWANG S.M., RABINOWITZ M.J.

Rate Coefficient of the O+H₂→OH+H Reaction Determined via Shock Tube-Laser Absorption Spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, vol. 242, 279-284, **1995**.

SAMSON J.A.R.

Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Wiley & Sons, Inc., New York London Sydney, **1967**.

SANGIOVANNI J.J., BARBER T.J., SYED S.A.

Role of Hydrogen/Air Chemistry in Nozzle Performance for a Hypersonic Propulsion System, *Journal of Propulsion and Power*, vol. 9 n°1, 134-138, **1993**.

SCACCHI G., BOUCHY M., FOUCAUT J-F., ZAHRAA O.

Cinétique et Catalyse, Génie des procédés de l'Ecole de Nancy, Lavoisier Technique & Documentation Ed., Londres, Paris, New York, **1996**.

SCHEXNAYDER C.J.Jr., EVANS J.S.

Measurement of the Dissociation Rate of Molecular Oxygen, NASA, Technical Report R-108, **1961**.

SCHOTT G.L.

Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. III. The OH Concentration Maximum in the Hydrogen-Oxygen Reaction, *Journal of Chemical Physics*, vol. 32, 710-716, **1960**.

SCHOTT G.L., BIRD P.F.

Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. IV. Recombination Rates in Rich Hydrogen-Oxygen Mixtures, *Journal of Chemical Physics*, vol. 41 n°9, 2869-2876, **1964**.

SCHUERGERS M., WELGE K.H.

Absorptionskoeffizient von H₂O₂ und N₂H₄ zwischen 1200 und 2000 Å (298 K), *Zeitschrift für Naturforschung*, vol. 23a, 1508-1510, **1968**.

SHIN K.S., FUJII N., GARDINER W.C.Jr.

Rate Constant for $O+H_2 \rightarrow OH+H$ by Laser Absorption Spectroscopy of OH in Shock-Heated H_2-O_2-Ar Mixtures, *Chemical Physics Letters*, vol. 161 n°3, 219-222, **1989**.

SHIN K.S., MICHAEL J.V.

Rate Constants for the Reactions $H+O_2 \rightarrow OH+O$ and $D+O_2 \rightarrow OD+O$ over the Temperature Range 1085-2278 K by the Laser Photolysis-Shock Tube Technique, *Journal of Chemical Physics*, vol. 95, 262-273, **1991**.

SLACK M. W

Rate Coefficient for $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$ Evaluated from Shock Tube Measurements of Induction Times, *Combustion and Flame*, vol. 28, 241-249, **1977**.

SOMMER T., ROTH P.

High-Temperature Oxidation of Fullerene C_{60} by Oxygen Atoms, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, 6238-6242, **1997**.

SUTHERLAND J.W., MICHAEL J.V., PIRRAGLIA A.N., NESBITT F.L., KLEMM R.B.

Rate Constant for the Reaction of $O(^3P)$ with H_2 by the Flash Photolysis-Shock Tube and Flash Photolysis-Resonance Fluorescence Techniques ; $504 K \leq T \leq 2495 K$, *21st Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 929-941, **1986**.

THIELEN K., ROTH P.

Resonance Absorption Measurements of N and O Atoms in High Temperature NO Dissociation and Formation Kinetics, *20th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 685-693, **1985**.

THIELEN K., ROTH P.

N Atom Measurements in High-Temperature N_2 Dissociation Kinetics, *AIAA Journal*, vol. 24, 1102-1105, **1986**.

TROE J.

Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 83 n°1, 114-126, **1979**.

TWAROWSKI A.

Photometric Determination of the Rate of H_2O Formation from H and OH in the Presence of Phosphine Combustion Products, *Combustion and Flame*, vol. 94, 341-348, **1993**.

TWAROWSKI A.

The Temperature Dependence of H+OH Recombination in Phosphorus Oxide Containing Post-Combustion Gases, *Combustion and Flame*, vol. 105, 407-413, **1996**.

TSANG W., HAMPSON R.F.

Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 15 n°3, 1087-1279, **1986**.

VAN DER LOOS A., VANDOOREN J., VAN TIGGELEN P.J.

Kinetic Study of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) Oxydation in Flames, *27th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 477-484, **1998**.

VENUGOPALAN M., JONES R.A.

Chemistry of Dissociated Water Vapor and Related Systems, (Prigogine, I., Ed.), Wiley & Sons Interscience Publishers, New York, London, Sydney, **1968**.

WARNATZ J.

In Combustion Chemistry, (Gardiner, W.C.Jr, Ed.), Springer-Verlag, New York, chapitre 5, **1984**.

WATANABE K., ZELIKOFF M.

Absorption Coefficients of Water Vapor in the Vacuum Ultraviolet, *Journal of the Optical Society of America*, vol. 43 n°9, 753-755, **1953**.

WATT W.S., MYERSON A.L.

Atom Formation Rates behind Shock Waves in Oxygen, *Journal of Chemical Physics*, vol. 51, 1638-1643, **1969**.

WILSON W.E.Jr.

A Critical Review of the Gas-Phase Reaction Kinetics of the Hydroxyl Radical, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, 535-573, **1972**.

WRAY K.L.

Shock-Tube Study of the Coupling of the O₂-Ar Rates of Dissociation and Vibrational Relaxation, *Journal of Chemical Physics*, vol. 37, 1254-1263, **1962**.

WRAY K.L., TEARE J.D.

Shock-Tube Study of the Kinetic of Nitric Oxide at High Temperature, *Journal of Chemical Physics*, vol. 36, 2582-2596, **1962**.

WRAY K.L.

Kinetics of O₂ Dissociation and Recombination, *10th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 523-537, **1965**.

YANG H.X., SHIN K.S., GARDINER W.

Rate Coefficients for O+H₂→OH+H and O+D₂→OD+D by Kinetic Laser Absorption Spectroscopy in Shock Waves, *Chemical Physics Letters*, vol. 207 n°1, 69-74, **1993**.

ZAGANEH A.H.

Photodynamique Moléculaire dans l'Ultraviolet du Vide : Photodissociation de H₂O et D₂O autour de 130 nm à l'aide du Rayonnement Laser ou Synchrotron, 171p, Th : Lasers et Matière : Université de Paris XIII-Villetaneuse : **2000**.

ZASLONKO I.S., LOSEV A.S., MOZZHUKHIN E.V., MUKOSEEV Y.K.

Thermal Decomposition of N₂O in Ar, He, N₂, or CO Atmospheres, *Kinetika I Kataliz.*, vol. 21, 311-315, **1980**.

ZEEGERS P.J., ALKEMADE C.Th.

Radical Recombinations in Acetylene-Air Flames, *Combustion and Flame*, vol. 9, 247-257, **1965**.

ZELLNER R.

In Combustion Chemistry, (Gardiner, W.C.Jr, Ed.), Springer-Verlag, New York, chapitre 3, **1984**.

ZUEV A.P., STARIKOVSKII A.Y.

Reactions Involving Nitrogen Oxides at High Temperatures. The Reactions of NO+O+M=NO₂+M and NO₂+O=NO+O₂, *Khimija Fizika*, vol. 10, 190-199, **1991**.

ANNEXES

Définition d'une fonction de partition Q_i

Dans l'hypothèse du non couplage des mouvements, la fonction de partition globale d'une espèce i , à une température T donnée, est définie par :

$$Q_i = Q_{\text{trans}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{él}}$$

Q_{trans} est la fonction de partition pour le mouvement de translation, définie par :

$$Q_{\text{trans}} = (2\pi m k_B T)^{3/2} h^{-3}, \text{ où } m \text{ est la masse de l'espèce } i.$$

Q_{rot} est la fonction de partition pour le mouvement de rotation, définie par :

$$Q_{\text{rot}} = (8\pi^2 k_B T) I s^{-1} h^{-2} \text{ pour une molécule linéaire}$$

et par :

$$Q_{\text{rot}} = \pi^{1/2} (8\pi^2 k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} s^{-1} h^{-2} \text{ pour une molécule non linéaire,}$$

où $I_{(j)}$ est le moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation j et s le facteur correctif permettant de tenir compte de la symétrie de la molécule.

Q_{vib} est la fonction de partition pour le mouvement de vibration, définie par :

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{j=1}^{3N-x} \left[1 - \exp\left(\frac{-h\nu_j}{k_B T}\right) \right]^{-1},$$

avec $x = 5$ pour une molécule linéaire et $x = 6$ pour une molécule non linéaire. N correspond au nombre d'atomes constituant la molécule et ν_j représente la $j^{\text{ème}}$ fréquence de vibration de la molécule.

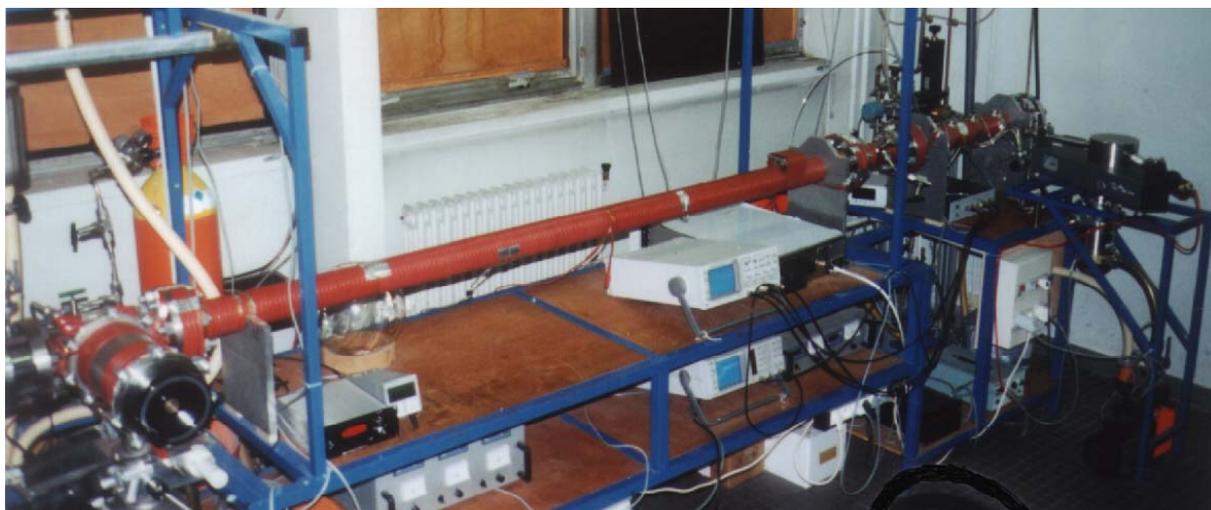
$Q_{\text{él}}$ correspond à la contribution électronique ; $Q_{\text{él}} = g_{\text{él}}$ où $g_{\text{él}}$ est la dégénérescence électronique.

Dans les expressions présentées ci-dessus, k_B est la constante de Boltzmann : $k_B = 1,381.10^{23} \text{ J K}^{-1}$ et h est la constante de Planck : $h = 6,626.10^{-34} \text{ J s}$.

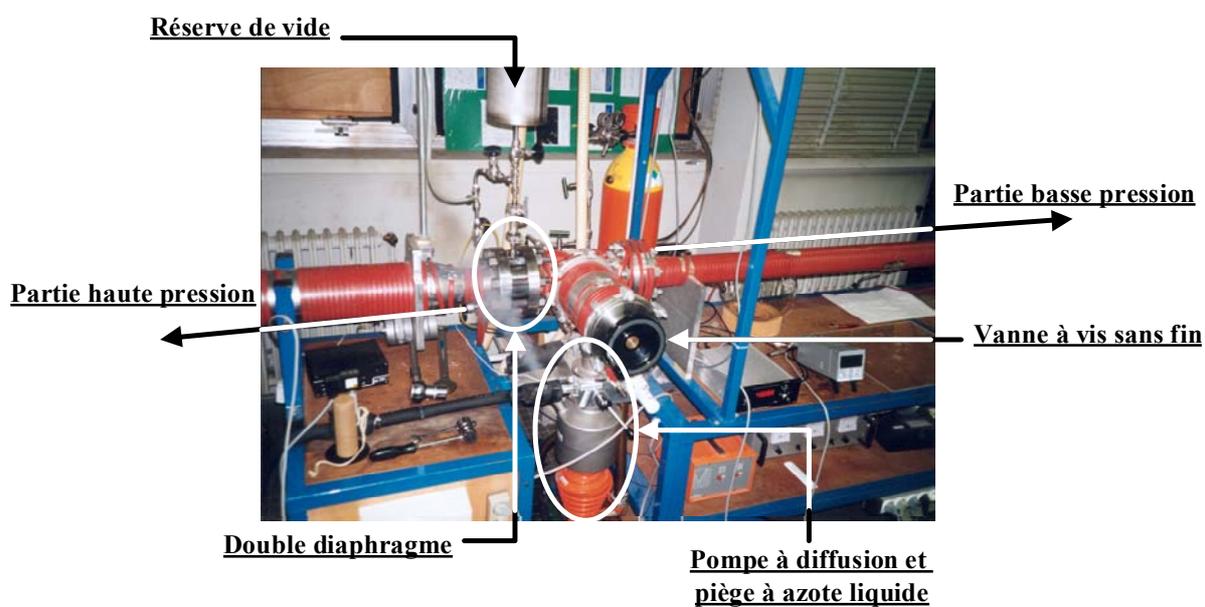
Remarque : pour un atome, seul le mouvement de translation intervient.

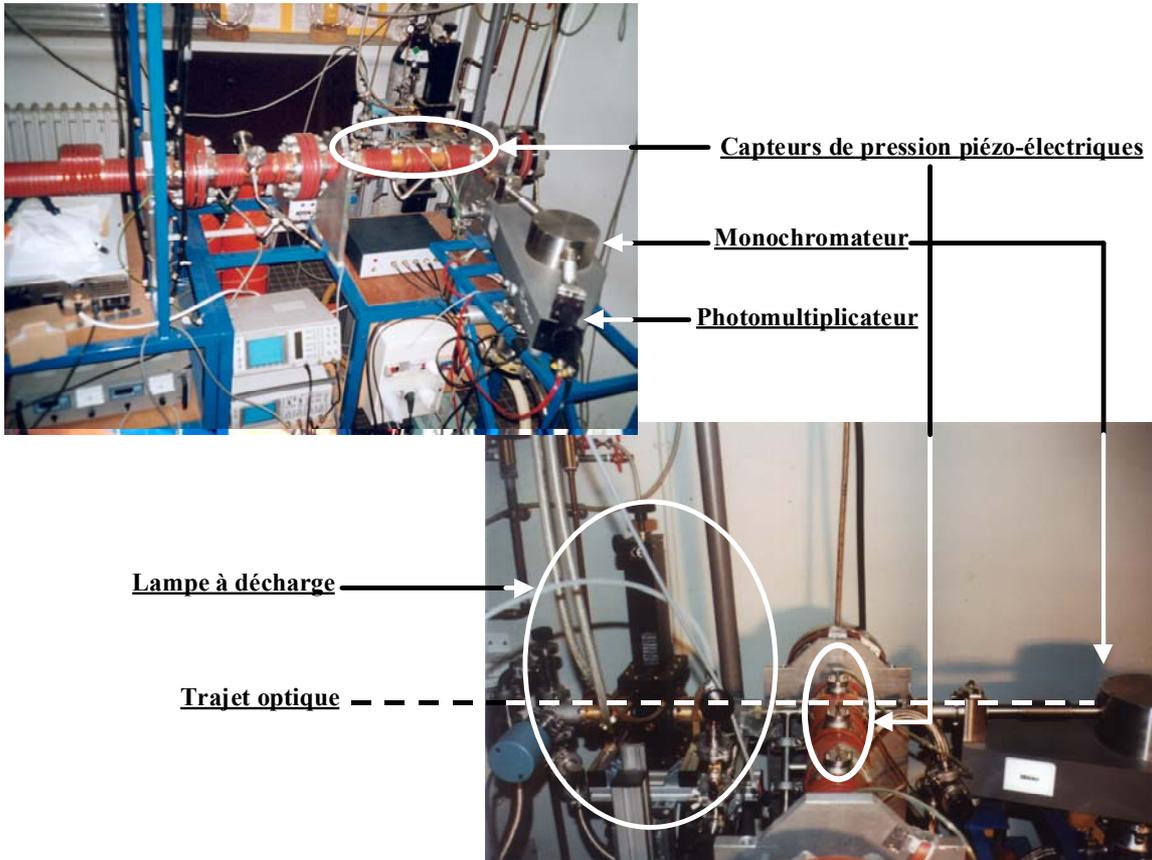
Le calcul des fonctions de partition implique la connaissance des constantes rotationnelles (nombre de symétrie et moment d'inertie) et des fréquences de vibration de la molécule considérée. Celles-ci sont déterminées à partir des spectres moléculaires (Gilbert et Smith, 1990).

Photographies du tube à choc couplé au Spectrophotomètre d'Absorption par Résonance Atomique



Ensemble du dispositif





Calcul théorique du coefficient d'absorption maximal de l'atome d'oxygène O ³P₂

Soit une intensité lumineuse $I_{0,\lambda}$ passant à travers un échantillon de longueur ℓ (cm) contenant des atomes capables d'absorber la lumière à la longueur d'onde λ , alors l'intensité transmise I_λ est donnée par l'expression de Beer-Lambert :

$$I_\lambda = I_{0,\lambda} \exp(-k_\lambda \ell)$$

où k_λ (cm⁻¹) est le coefficient d'absorption des espèces absorbantes à la longueur d'onde λ . Ce coefficient est relié au nombre d'atomes par unité de volume N_λ susceptibles d'absorber la lumière entre λ et $\lambda + d\lambda$ par :

$$\int_{\lambda}^{\lambda+d\lambda} k_\lambda d\lambda = \frac{\pi e^2}{m_e c} N_\lambda f_{ik},$$

où $f_{ik} = \frac{m_e c \varepsilon_0 \lambda^2}{2\pi e^2} A_{ki} \frac{g_k}{g_i}$ est la force d'absorption de l'oscillateur

c est la vitesse de la lumière et ε_0 est la permittivité du vide

m_e et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron

A_{ki} (s⁻¹) est le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée entre l'état supérieur k et l'état inférieur i , de poids statistiques respectifs g_k et g_i .

Le nombre d'atomes susceptibles d'absorber la lumière N_λ est lié au nombre total d'atomes N par l'expression de la distribution de Boltzmann :

$$N_\lambda = N \frac{g_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i [g_i \exp(-E_i/k_B T)]},$$

où k_B est la constante de Boltzmann et g_i le poids statistique de l'état multiplet i de l'énergie de transition correspondante E_i . A 3000 K et pour des longueurs d'onde comprises dans les régions du visible et de l'ultraviolet, N_λ est essentiellement égal au nombre d'atomes à l'état fondamental N_0 (à 1 % près) qui peut être assimilé au nombre total d'atomes N .

Le calcul exact du coefficient d'absorption k_λ est difficile en raison des différentes causes d'élargissement de la raie de résonance atomique. Si nous ne tenons compte que de l'élargissement lié à l'effet Doppler (variation de la longueur d'onde de la radiation résultant du mouvement de la source par rapport à l'observateur), le coefficient d'absorption maximal (au centre de la raie de résonance) $k_{\lambda,\max}$ (cm⁻¹) s'exprime selon l'expression suivante :

$$k_{\lambda,\max} = \frac{2\lambda^2}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{\log e^2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{m_e c} N f_{ik},$$

où $\Delta\lambda_D$ (m⁻¹) = $1,67 \frac{\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ correspond à la largeur de raie due à l'effet Doppler, R étant la constante des gaz parfaits, M la masse molaire des espèces émettrices et T la température de la source.

Pour l'oxygène atomique :

$k \rightarrow i$	$\lambda(\text{nm})$	g_i	g_k	$A_{ki}(\text{s}^{-1})$	f_{ik}
$3s^3S^0 \rightarrow 2p^4^3P$	130,35	9	3	$6,11 \cdot 10^8$	0,052

Pour une source de raie de résonance de l'atome d'oxygène à 300 K : $\Delta\lambda_D(\text{m}^{-1}) \approx 4 \cdot 10^{-13}$ (soit $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ nm), nous obtenons ainsi un coefficient d'absorption maximum théorique de l'ordre de $7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ atome}^{-1}$, à comparer à notre valeur obtenue expérimentalement à partir de nos expériences d'étalonnage : $\approx 4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ atome}^{-1}$.

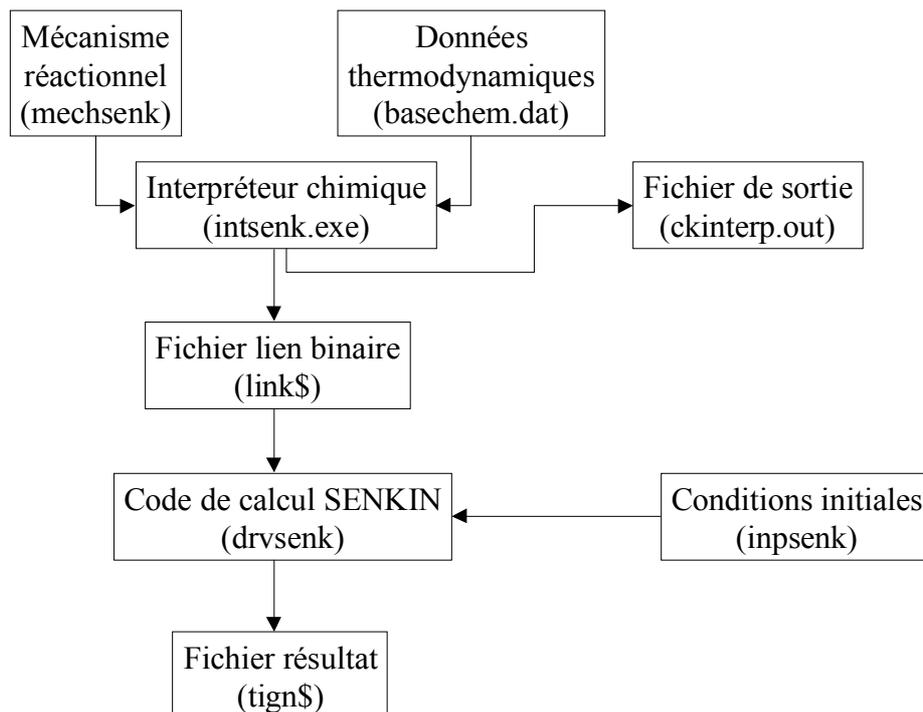
Les autres causes possibles d'élargissement de raie, dont l'effet sur le coefficient d'absorption est difficilement quantifiable, sont les suivantes :

- la largeur de raie naturelle (de l'ordre de 10^{-5} nm, donc négligeable)
- l'effet de collisions entre les atomes O et/ou He qui limitent la durée de vie de l'atome excité (lié à la pression de l'écoulement dans la lampe à décharge, influençant le temps qui sépare deux chocs consécutifs), du même ordre de grandeur que l'effet Doppler.
- l'effet Stark et l'effet Voigt (ou effet Zeeman) liés à la présence d'un champ électrique ou/et d'un champ magnétique qui produisent un élargissement dissymétrique de la raie.

Description du code de calcul SENKIN de CHEMKIN II

(<http://www.ca.sandia.gov/chemkin/docs>)

Le code de calcul SENKIN nous a permis de simuler les cinétiques chimiques en phase gazeuse, de systèmes adiabatiques à pression constante. L'architecture simplifiée du fonctionnement de SENKIN de CHEMKIN est présenté ci-dessous.



L'interpréteur chimique (intsenk) :

- Il convertit le mécanisme réactionnel (mechsenk) en un équivalent numérique.
- Il extrait de la base de données thermodynamiques (basechem.dat) les propriétés des espèces mises en jeu.
- Il crée un fichier lien binaire (link\$) contenant toutes les informations sur les espèces et les réactions élémentaires utilisées par la suite dans le code de calcul SENKIN
- Il renvoie un fichier texte (ckinterp.out) résumant les informations et précisant s'il y a des erreurs dans le mécanisme réactionnel ou des données thermodynamiques manquantes.

Le code de calcul SENKIN (*drvsenk*) intègre un système d'équations différentielles, découlant de la résolution du modèle mathématique représentant l'évolution du système chimique, dont l'état initial est enregistré dans le fichier *inpsenk*.

Le système d'équations différentielles que doit résoudre l'intégrateur est basé sur les équations de conservation de l'énergie et de la masse (faisant intervenir la vitesse nette de production de chaque espèce, donc la cinétique).

Ce programme permet également de calculer les coefficients de sensibilité associés aux constantes de vitesse des réactions élémentaires du mécanisme réactionnel, par rapport à une variable donnée (dans notre cas, la fraction molaire en oxygène atomique). Lors d'une analyse de sensibilité, l'influence de la valeur des constantes de vitesse des réactions élémentaires sur la variable considérée est donc quantifiée, sans avoir à réitérer la même simulation avec des valeurs de constantes de vitesse différentes. La méthode utilisée pour déterminer ces coefficients de sensibilité est la suivante :

- i) Le système d'équations différentielles décrivant l'évolution du système chimique est de la forme :

$$\frac{dZ}{dt} = F(Z, t; A) \quad (1)$$

où $Z = (T, Y_1, Y_2, \dots, Y_K)^t$ est le vecteur de la température et des fractions molaires Y_k des espèces k mises en jeu et A est le vecteur des facteurs pré-exponentiels des constantes de vitesse de chaque réaction élémentaire du mécanisme réactionnel.

- ii) La matrice des coefficients de sensibilité est défini par :

$$\omega_{j,i} = \frac{\partial Z_j}{\partial A_i} \quad (2)$$

où les indices j et i renvoient respectivement aux variables : $j = 1, 2, \dots, K+1$ (K espèces + la température) et aux réactions élémentaires : $i = 1, 2, \dots, I$ (pour I réactions élémentaires).

- iii) L'équation différentielle de l'équation (1) par rapport à A_i donne :

$$\frac{d\omega_{j,i}}{dt} = \frac{\partial F}{\partial Z} \omega_{j,i} + \frac{\partial F_j}{\partial A_i} \quad (3)$$

La matrice $\partial F/\partial Z$ est exactement celle nécessaire pour déterminer l'évolution du système chimique présenté précédemment. La matrice $\partial F_j/\partial A_i$ décrit la dépendance de F avec chaque facteur pré-exponentiel A_i . La détermination de ces deux matrices se fait par la méthode des différences finies et permet d'aboutir à la détermination du coefficient d'efficacité d'une réaction i sur une variable j .

- iv) La matrice des coefficients de sensibilité normalisés est défini par :

$$\bar{\omega}_{j,i} = \frac{A_i}{Z_j} \frac{\partial Z_j}{\partial A_i} \quad (4)$$

Dans le cadre de nos études de cinétique élémentaire à l'aide de l'ARAS de l'oxygène atomique, nous avons réalisé plusieurs études de sensibilité par rapport à la fraction molaire en oxygène atomique Y_O . La matrice des coefficients de sensibilité normalisés est alors défini

$$\text{par : } \bar{\omega}_{j,i} = \frac{A_i}{Y_O} \frac{\partial Y_O}{\partial A_i}.$$

Réaction directe/réaction inverse :

Lorsque les réactions élémentaires du mécanisme réactionnel sont indiquées avec le symbole « = », cela indique que la réaction inverse est également prise en compte dans le mécanisme complet. Sa constante de vitesse est alors calculée par le code de calcul à partir de la constante de vitesse directe et de la constante d'équilibre, obtenue à partir de la base de données thermodynamiques (dans notre cas, celle de Burcat et coll., 1990). Pour l'analyse de sensibilité, le coefficient normalisé calculé est alors la somme des coefficients de sensibilité des réactions directe et inverse. Ce symbolisme ne permet donc pas *a priori* de prévoir l'importance de la réaction directe par rapport à la réaction inverse. Il serait plus rigoureux de séparer ces deux réactions dans le mécanisme réactionnel, afin de déterminer leur influence respective sur la variable considérée. Remplacer le symbole « = » par le symbole « => » dans le mécanisme réactionnel permet cependant de conclure. Notons enfin qu'avec le symbolisme « = », une variation de la constante de vitesse directe entraîne la même variation sur la constante de vitesse inverse.

Analyses par Spectrométrie de Masse de nos mélanges contenant de la vapeur d'eau

☑ Principe de la Spectrométrie de Masse

La Spectrométrie de Masse est une technique d'analyse qualitative et quantitative, dont le principe de fonctionnement repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée afin d'en déterminer le rapport masse/charge. Un spectromètre de masse permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, elle est ionisée et son ionisation produit généralement plusieurs types d'ions de masses distinctes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport masse/charge constitue alors le spectre de masse. D'un point de vue analytique, ce spectre permet de caractériser et de doser les substances contenues dans un échantillon.

☑ Caractéristiques générales

Un spectromètre de masse est composé :

- d'un système d'introduction qui permet de faire entrer la substance à analyser dans le spectromètre de masse
- d'une source d'ions qui a pour rôles majeurs d'ioniser l'échantillon, d'extraire et de transmettre les ions formés à l'analyseur de l'instrument
- d'un analyseur qui trie les ions en fonction de leur rapport masse/charge ; ce tri est réalisé grâce à l'application et au balayage d'un champ magnétique ou électrique
- d'un détecteur d'ions, constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification des signaux associés aux ions de différentes masses séparés par l'analyseur
- d'un système de pompage qui maintient sous un vide poussé (10^{-4} à 10^{-6} Pa) la source, l'analyseur et le collecteur du spectromètre de masse ; ainsi les ions produits peuvent être extraits, parcourir l'analyseur puis être finalement collectés sans subir de collision avec des molécules résiduelles, ce qui aurait pour but de dévier leur trajectoire ou de changer leur masse.

☑ Spectromètre utilisé pour notre étude

Le spectromètre utilisé lors de notre étude est un spectromètre de masse quadripolaire Transpector 1 à 200 UMA LEYBOLD TH 300 avec capteur multiple CF/EM.

La ligne d'introduction des gaz est composée d'un convertisseur de pression muni d'un diaphragme 1 à 10 torrs, permettant de faire chuter la pression depuis celle du réservoir (environ 50 torrs) jusqu'à celle de la source d'ions (inférieure à $5 \cdot 10^{-5}$ mbar).

Le pompage de la source se fait en régime moléculaire, tout comme l'écoulement dans la fuite. Dans ces conditions, la composition du mélange dans la source est identique à celle du réservoir (ballon de mélange), mais elle s'appauvrit en éléments légers au fur et à mesure du pompage des gaz. L'ensemble d'introduction du gaz peut être étuvé jusqu'à 190 °C. Le système de pompage est constitué d'une pompe turbomoléculaire PT 50, CF 35, permettant d'atteindre dans la source un vide secondaire de l'ordre de 8.10^{-8} mbar.

La source d'ions est une source à bombardement électronique. Ce type d'ionisation produit des ions parents de masse moléculaire égale à celle des produits à analyser, ainsi que des fragments issus de ces produits. L'ionisation par impact électronique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et les molécules M de l'échantillon en phase gazeuse :

- Ionisation : $M+e^{-} \rightarrow M^{+\circ}+2e^{-}$ (où $M^{+\circ}$ est un ion radicalaire)
- Fragmentation : $M+e^{-} \rightarrow (M^{+\circ})^{*}+2e^{-} \rightarrow A^{+}+B+2e^{-}$ (où A et B sont des fragments).

Le faisceau d'électron est produit à partir d'un filament en iridium thorié chauffé à 1000-1200 °C. L'énergie cinétique du faisceau d'électrons est de 70 eV (la probabilité d'ionisation est proportionnelle à la section efficace d'ionisation, maximale vers 70 eV). La chambre d'ionisation à grille dégazable est étuvable jusqu'à 350 °C. Les ions formés sont extraits et accélérés perpendiculairement au faisceau d'électrons jusqu'à l'analyseur, grâce à un « repousseur » chargé positivement (expulsion des ions positif) et une série de plaques de focalisation.

L'analyseur est un filtre de masse quadripolaire, constitué de quatre barres parallèles entre lesquelles est appliqué un potentiel continu et un potentiel radiofréquence. Un champ électrostatique ainsi créé fait osciller les ions (trajectoires stables ou instables selon le réglage). Un balayage simultané du potentiel continu et du potentiel radiofréquence permet de trier les ions en fonction de leur rapport masse/charge (les ions à trajectoire stable atteignent le détecteur, les autres sont éjectés). Le pouvoir de résolution de notre appareil est $m/\Delta m > 2m$.

Le détecteur est un couplage entre un collecteur de Faraday et un multiplicateur d'électrons channeltron (CF/EM). Les ions triés viennent frapper une plaque métallique reliée à la masse par une résistance de grande valeur et créent une différence de potentiel aux bornes de la résistance. L'électronique associée à cette plaque de Faraday détecte alors un courant. Si l'intensité de ce courant est trop faible alors c'est le multiplicateur d'électron qui est utilisé ; dans un premier temps, les ions sont convertis en électrons sur une première dynode, puis ces électrons sont multipliés dans un tube de verre incurvé dont la face interne a été rendue légèrement conductrice (là encore l'électronique renvoie un courant). Le multiplicateur d'électrons permet donc d'abaisser la limite de détection du spectromètre de masse, après amplification du signal initial. A la sortie de l'amplificateur, les données sont numérisées à l'aide d'un convertisseur tension-fréquence.

L'électronique du spectromètre de masse, l'acquisition et le traitement des données sont gérés informatiquement, à l'aide des logiciels SINGLE QX (SQX) version 2.2 et TRANSPECTORWARE 2.0.

Le spectromètre de masse est connecté au dispositif de préparation des mélanges, près de la vanne à tiroir de la pompe turbomoléculaire ; les canalisations en amont du spectromètre de masse sont ainsi mises sous pompage secondaire avant chaque analyse. Les ballons à analyser sont connectés directement sur le spectromètre de masse, grâce à un circuit parallèle et la pression en amont du système d'introduction est mesurée à l'aide d'un manomètre capacitif DATAMETRICS 0-100 torrs.

☑ Etalonnage des pics de mesure du spectromètre de masse, pour notre étude

Etalonner les pics de mesure de l'appareil aux différents rapports masse/charge des éléments que nous voulions suivre a constitué la première étape d'utilisation du spectromètre de masse. Pour cela, nous avons procédé comme suit pour chaque molécule détectée (avec le logiciel SQX) :

- i) ajustement de la position des pics de mesure de l'ion parent et de ses fragments
- ii) ajustement de la largeur des pics de mesure
- iii) réglage des intensités des pics de mesure en fonction de l'abondance relative de la molécule parent dans le mélange utilisé comme étalon par rapport aux ions fragments ; ces abondances sont disponibles dans la bibliothèque du logiciel.

Les espèces dont nous avons étalonné les pics de mesure sont : l'argon à $m_{Ar}/2 = 20$, l'oxygène moléculaire à $m_{O_2}/1 = 32$, l'eau à $m_{H_2O}/1 = 18$ et l'hydrogène moléculaire à $m_{H_2}/1 = 2$. Nous avons également ajuster la position du pic de l'azote moléculaire en introduisant de l'air dans le spectromètre de masse. Pour régler les intensités des pics parents, nous avons utilisé plusieurs mélanges étalons, afin d'optimiser ces réglages en fonction du domaine de concentration en vapeur d'eau que nous voulions détecter par spectrométrie de masse.

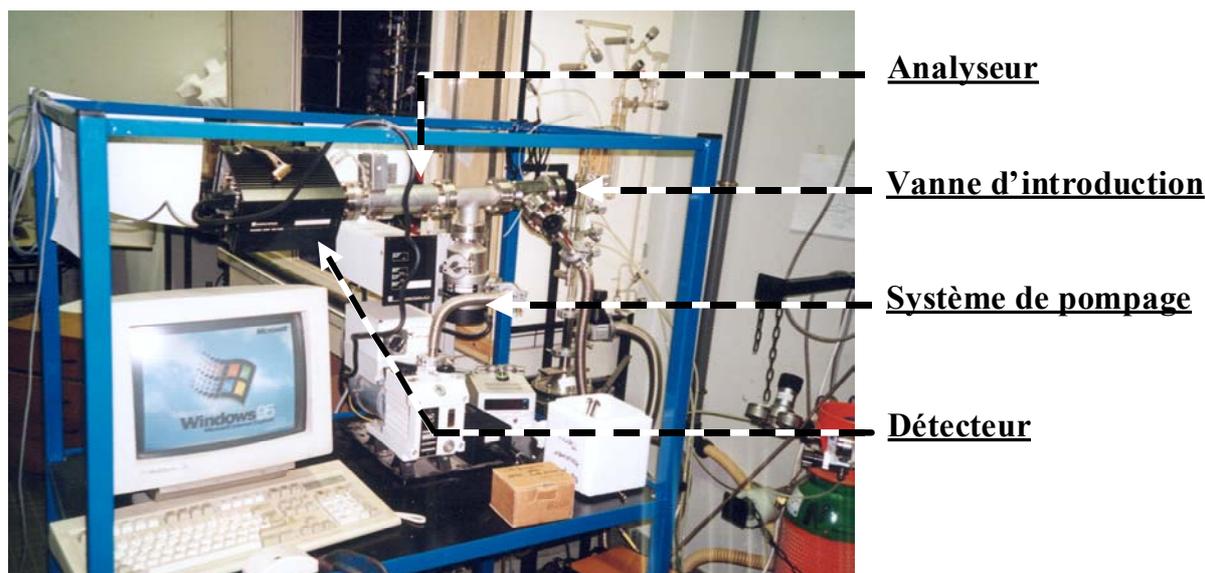
☑ Méthodologie

Pour doser la vapeur d'eau contenue dans nos mélanges par Spectrométrie de Masse, nous avons utilisé la méthode de l'étalon interne. Cette méthode offre deux avantages. D'une part il n'est alors pas nécessaire de connaître la corrélation entre l'intensité d'un pic et la pression partielle correspondante et d'autre part si l'électronique de l'appareil évolue, le rapport des intensités des pics entre deux espèces reste inchangé. L'étalon interne que nous avons utilisé est l'oxygène moléculaire. Sa concentration dans les mélanges analysés a été maintenue constante : $X_{O_2} \approx 25250$ ppmv. Nous avons dû tenir compte de l'intensité résiduelle de l'eau. En effet cette intensité résiduelle n'était pas constante entre deux mesures et ne pouvait être négligée par rapport à l'intensité du pic de mesure en présence d'eau

(en moyenne un facteur 20 entre l'intensité résiduelle et le pic de mesure pour l'eau contre un facteur 1000 pour O₂). Entre deux mesures, la ligne d'introduction en amont du spectromètre de masse a été mise sous pompage secondaire durant au moins une heure ainsi que le spectromètre lui-même (jusqu'à obtention d'une pression résiduelle inférieure à 10⁻⁷ mbar).

☑ Protocole expérimental

- i) Chaque mélange a été analysé deux fois par Spectrométrie de Masse, avant que le ballon « mère » (b1) contenant le reste du mélange ne soit connecté au tube à choc.
- ii) Après une nuit de pompage du tube à choc sous vide secondaire, le mélange de b1 a été introduit dans le tube au niveau de la vanne située près du double diaphragme (après vérification de la pression résiduelle et la vitesse de fuite dans le tube à choc), puis isolé du tube à choc (temps de remplissage d'environ 1 minute avant stabilisation de la pression, affichée par le manomètre capacitif MKS Baratron 0-1000 torrs, $P_{\text{moyenne}} \approx 212$ torrs).
- iii) Par détente des gaz, le mélange situé dans le tube à choc a ensuite été introduit dans un deuxième ballon de détente (b2) pré-vidé situé à l'extrémité du tube de travail (temps de remplissage d'environ 4 minutes avant stabilisation de la pression, $P_{\text{moyenne}} \approx 157$ torrs). Nous avons été obligés d'attendre l'équilibre de la pression entre le tube et le ballon afin d'avoir suffisamment de mélange dans le ballon pour l'analyser deux fois par Spectrométrie de Masse.
- iv) Le contenu du ballon de détente (b2) a ensuite été analysé deux fois par Spectrométrie de Masse ainsi que le résiduel du ballon « mère » b1 (analyse b1').
- v) Les rapports d'intensité issus des analyses de b1, b2 et b1' ont enfin été comparés.



Photographie du Spectromètre de Masse utilisé pour notre étude.

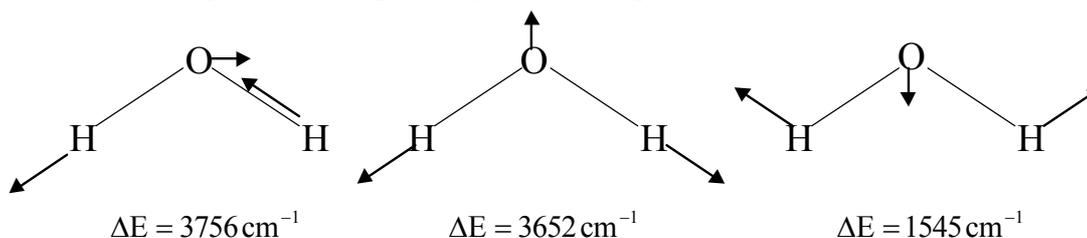
Généralités sur la spectroscopie et sur la photodissociation de la molécule d'eau

☑ Données spectroscopiques de H₂O :

- Molécule à n=3 atomes, non linéaire ⇒ nombre de degrés de liberté = 9, dont 3n-6 = 3 modes de vibration.
- Groupe de symétrie C_{2v} (E, C₂, 2σ_v) :

	E	C ₂	σ _v	σ' _v	Mode
A ₁	1	1	1	1	T _z
A ₂	1	1	-1	-1	R _z
B ₁	1	-1	1	-1	R _y T _x
B ₂	1	-1	-1	1	R _x T _y
χ	9	-1	1	3	

⇒ Γ = 3A₁ + A₂ + 2B₁ + 3B₂ ⇒ Γ_{vib} = 2A₁ + B₂ (les 3 modes de vibration) :



☑ Généralités sur la photodissociation de la molécule d'eau

- Etat fondamental et premiers états excités de la molécule d'eau :

Etat fondamental	\tilde{X}^1A_1	
Premier état excité	\tilde{A}^1B_1	Excitation d'un électron de l'orbitale 1b ₁ à l'orbitale 4a ₁
Deuxième état excité	\tilde{B}^1A_1	Déplacement d'un électron de l'orbitale 3a ₁ vers l'orbitale 4a ₁

La photodissociation de l'eau est une réaction unimoléculaire entre un photon et une molécule d'eau, conduisant à la formation de radicaux OH dans différents états d'énergie interne. Cela peut être soit dans leur état fondamental X²Π, soit dans leur premier état excité A²Σ⁺. Ce dernier se désexcite vers l'état fondamental en produisant une émission spontanée à 306,5 nm qui se manifeste par un spectre de fluorescence. La photodissociation de l'eau peut également conduire à la formation d'une molécule d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, mais en proportion moindre.

- Le spectre d'absorption de la molécule d'eau :

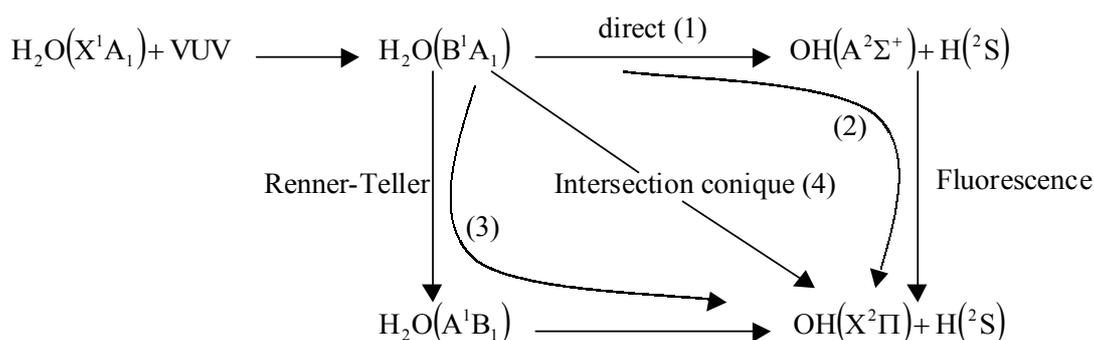
Les premiers travaux sur l'absorption de la molécule d'eau ont été réalisés par Watanabe et Zelikoff en 1953, entre 125 et 186 nm. Leurs données ont été complétées par de nombreux travaux, notamment par une des plus récentes études menée par Lee et Suto (1986), entre 50 et 190 nm. Venugopalan et Jones (1968), dans leur ouvrage sur la chimie de la dissociation de la vapeur d'eau, suggèrent qu'en fonction de la longueur d'onde d'excitation (dans l'ultraviolet lointain), nous pouvons distinguer trois régions spectrales distinctes (Figure A), dans lesquelles la photodissociation procède par des voies différentes. Ces résultats ont été approfondis et répertoriés par Zanganeh (2000).

- entre 200 et 145 nm

Le spectre d'absorption de l'eau présente une première bande large et continue, sans ondulation, avec un maximum vers 165 nm. Cette bande correspond à la transition de la molécule d'eau de l'état fondamental \tilde{X}^1A_1 au premier état excité \tilde{A}^1B_1 , dont la dissociation aboutit à la production du radical OH dans son état fondamental $X^2\Pi$. Cette dissociation est directe et rapide. L'énergie de liaison OH($X^2\Pi$)-H est estimée à 5,113 eV.

- entre 145 et 125 nm

Le spectre d'absorption de l'eau présente une deuxième bande moins large que la précédente, continue, sur laquelle vient se superposer un certain nombre de bandes diffuses. Un maximum se situe vers 129 nm. Sur cet intervalle de longueur d'onde, la dissociation de l'eau procède par l'intermédiaire du deuxième état excité de la molécule d'eau \tilde{B}^1A_1 , en produisant des fragments OH, aussi bien dans l'état fondamental que dans l'état excité $A^2\Sigma^+$. Les résultats obtenus lors de différents travaux montrent qu'environ 80 % des fragments OH formés à partir de la photodissociation de l'eau se trouvent dans leur état électronique fondamental. La dissociation de l'eau dans l'état \tilde{B}^1A_1 est très rapide (quelques dizaines de femtosecondes), plus rapide que la période vibrationnelle (de l'ordre de 690 ns). Si l'énergie du photon absorbé est supérieure au seuil de production du radical OH excité, alors l'eau dans l'état \tilde{B}^1A_1 se dissocie sans aucune barrière de potentiel. Le mécanisme de photodissociation à partir de l'état \tilde{B}^1A_1 de la molécule d'eau est complexe et moins bien connu que pour l'intervalle de longueur d'onde précédent. En effet, ce mécanisme fait intervenir 4 voies de dissociation possible :



Lorsque l'absorption d'un rayonnement par une molécule d'eau donne lieu à la formation d'un radical OH excité, celui se désexcite vers l'état fondamental en émettant un spectre de fluorescence (voie (2)). Le rendement quantique de fluorescence, défini comme étant le rapport de la section efficace de fluorescence sur la section efficace d'absorption, est d'environ 10 % à 130 nm (Lee, 1980 et Lee et Suto, 1986).

- pour des longueur d'onde inférieures à 125 nm,

Le spectre d'absorption de l'eau présente une bande fortement structurée (notamment entre 115 et 125 nm, où se situe les premiers états de transition de Rydberg de la molécule d'eau). Ces séries s'étendent jusqu'à la limite d'ionisation de la molécule, vers 98,2 nm.

Le diagramme de corrélation entre les états singulets de la molécule d'eau et ses produits de dissociation est présenté sur la Figure B. Il résume les différentes voies de dissociation de l'eau exposées précédemment. La photodissociation de l'eau, aboutissant à la production de la molécule d'hydrogène et à l'atome d'oxygène, a lieu dans les trois régions spectrales citées précédemment, mais dans des proportions différentes. Ainsi, à 147 nm, cette voie représente 6 % des produits contre 25 % à 123,6 nm. La dissociation de l'état excité \tilde{B}^1A_1 vers les produits H_2+O se fait difficilement en raison d'une très grande barrière de potentiel.

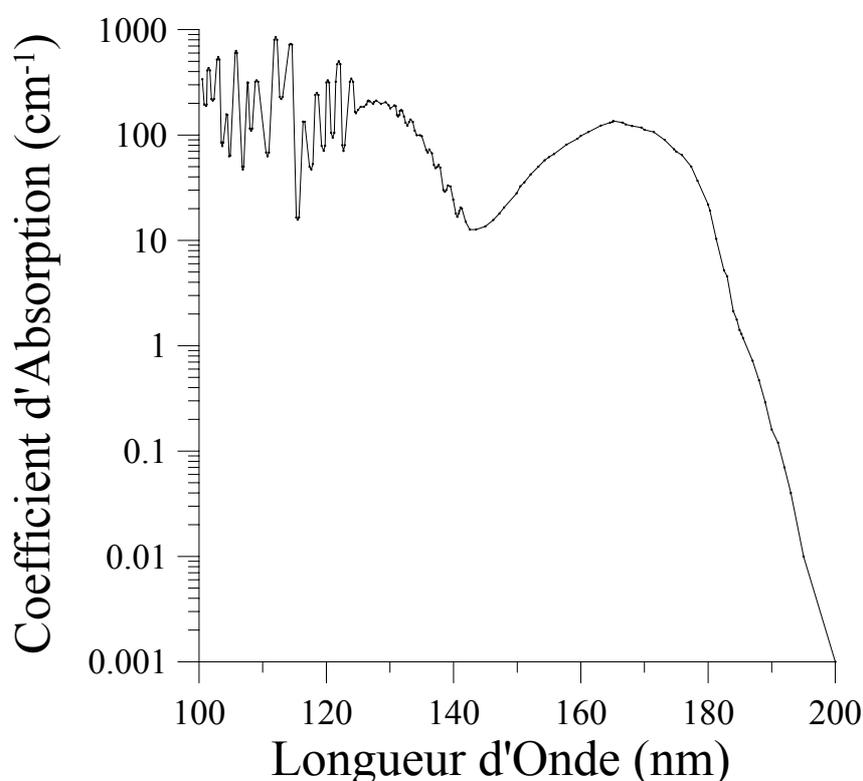


Figure A : Spectre d'absorption de la vapeur d'eau entre 100 et 200 nm.

Remarque : pour les molécules, les changements d'énergie vibrationnelle ou rotationnelle peuvent venir se superposer aux états de transition électroniques formant ainsi un spectre de raie se superposant au spectre continu de la molécule : « vibronic spectrum ». C'est le cas de la molécule d'eau, pour des longueurs d'onde inférieures à 145 nm. Si les niveaux rotationnels ou/et vibrationnels sont trop rapprochés alors le spectre de raie n'est pas résolu et seul le spectre continu apparaît.

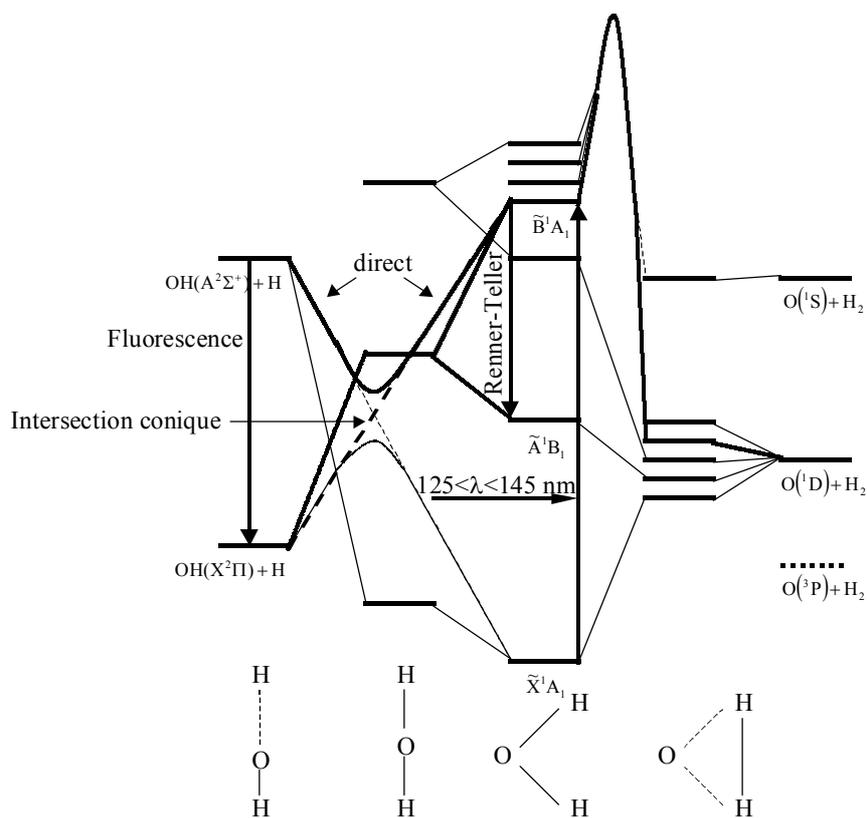


Figure B : Diagramme de corrélation entre les états singulets de H_2O et ses produits de dissociation.