

Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température par des approches de chimie quantique

Maximilien Cord

▶ **To cite this version:**

Maximilien Cord. Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température par des approches de chimie quantique. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0199 . tel-01749390

HAL Id: tel-01749390
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749390

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE DE LORRAINE - LRGP

E.N.S.I.C. - NANCY

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

Ecole Doctorale RP2E

Science et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

présentée par

Maximilien CORD

Sujet :

MODELISATION DE LA CHIMIE DE LA COMBUSTION DES ALCANES ET DES ALCENES A BASSE TEMPERATURE PAR DES APPROCHES DE CHIMIE QUANTIQUE

Soutenance prévue : le 13 décembre 2012

Rapporteur:	M. E. HENON	Professeur, Université de Reims
Rapporteur :	M. G. DAYMA	Professeur, Université d'Orléans
Examinateurs :	M. E. VILLENAVE	Professeur, Université de Bordeaux
	M. G. VANHOVE	Maître de Conférences, Université de Lille
	M. M. RUIZ-LOPEZ	DR CNRS, SRSMC, Université de Lorraine
	M. B. SIRJEAN	CR CNRS, LRGP, Université de Lorraine
	M. R. FOURNET	Professeur, LRGP, Université de Lorraine
	M. F. BATTIN-LECLERC	DR CNRS, LRGP, Université de Lorraine

Avant-propos

Ces travaux ont été réalisés au sein de l'équipe KinCom du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR CNRS 3349.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à René Fournet, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Baptiste Sirjean, Chargé de Recherche au CNRS, et Frédérique Battin-Leclerc, Directrice de Recherche au CNRS, pour m'avoir encadré durant ces trois années de thèse. Au cours de ce travail, j'ai bénéficié de leurs nombreuses qualités scientifiques et humaines, de leur soutien et de leur disponibilité. Les échanges que nous avons eu, tant au niveau purement scientifique qu'épistémologique et professionnel, sont pour moi des expériences extrêmement précieuses. Qu'ils trouvent ici exprimé ma profonde reconnaissance.

Je remercie également Manuel Ruiz-López, Directeur de Recherche au CNRS, et Monari Antonio, Maître de Conférences à l'Université Henri-Poincaré, pour m'avoir aidé dans la compréhension et la mise en œuvre des méthodes de chimie quantique, ainsi que Pierre-Alexandre Glaude, Chargé de Recherche au CNRS, et Valérie Warth, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour leur aide concernant la chimie de la combustion à basse température et le logiciel EXGAS.

Je tiens à remercier Frédérique Battin-Leclerc pour m'avoir accueilli dans son équipe, et Gabriel Wild pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Merci également à Adil Khalfa, Benoît Husson, Olivier Herbinet, Nathalie Petitjean et Christine Fivet, ainsi qu'à l'ensemble des membres de l'équipe et du laboratoire pour leur sympathie et leur professionnalité.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Eric Hénon, Professeur à l'Université de Reims, Guillaume Dayma, Professeur à l'université d'Orléans, Eric Villenave, Professeur à l'Université de Bordeaux, et Guillaume Vanhove, Maître de Conférences à l'Université de Lille, qui me font l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Pour terminer, je remercie mes parents et les membres de ma famille pour leur confiance et leur soutien permanent depuis toujours.

Sommaire

Avant-propos 9
Introduction 1
1. Réserves et consommation énergétiques 3
2. Polluants formés lors de la combustion des carburants 4
2.1. Oxydes de carbone 4
2.2. Oxydes d'azote (NOx) 4
2.3. Hydrocarbures imbrûlés (HC) 5
2.4. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et suies 6
2.5. Anhydrides sulfureux et sulfuriques 7
3. Conséquences environnementales 7
3.1. Effet de serre 7
3.2. Augmentation de l'ozone troposphérique 9
3.3. Pluies acides 10
4. Normes de lutte contre la pollution 11
4.1. Généralités 11
4.2. Réglementation européenne 11
5. Voies de réduction des émissions 12
5.1. Amélioration de la combustion dans les moteurs 13
5.1.1. Le downsizing 13
5.1.2. Le système d'injection 13
5.1.3. Les nouveaux modes de combustion 13
5.2. Les systèmes de post-traitement 14
5.2.1. La catalyse trois voies 14
5.2.2. La réduction catalytique sélective (SCR) et piège à NOx 14
5.2.3. Le filtre à particules 15
5.3. Reformulation des carburants 16
6. Objectif général de cette thèse 17
Références 18
Chapitre -I- Modélisation de la chimie de la combustion à basse température 22
1. Phénomènes physiques associés à la combustion des carburants 24
1.1. Flammes froides 25
1.2. Auto-inflammation 25
2. Types de réactions élémentaires 27
2.1. Réactions moléculaires 27

2.2. Amorçages 28
2.3. Additions 28
2.4. Additions sur la molécule d'oxygène 29
2.5. Isomérisations 29
2.6. β-scissions 29
2.7. Décompositions en éthers cycliques 29
2.8. Oxydations 30
2.9. Métathèses 30
2.10. Combinaisons 30
2.11. Dismutations 30
3. Structures des mécanismes de combustion des hydrocarbures à basse température 31
3.1. Alcanes 31
3.2. Alcènes 32
3.2.1. Addition du radical hydroxyle 32
3.2.2. Métathèse 33
4. Principaux modèles de la littérature sur la combustion des alcanes et des alcènes à basse température 33
4.1. Alcanes 33
4.2. Alcènes 34
5. Logiciels de génération automatique 35
5.1. Structure du logiciel EXGAS 35
5.1.1. Mécanisme primaire 36
5.1.2. Mécanisme secondaire 37
5.1.3. Base C_0-C_2 37
5.2. Evaluation par le logiciel EXGAS des grandeurs thermochimiques et cinétiques 38
5.2.1. Groupes de Benson 38
5.2.2. Corrélations structure-réactivité 39
6. Performance des modèles actuels de la littérature 40
6.1. Résultats préliminaire de simulations 40
6.1.1. Oxydation du propane 41
6.1.2. Oxydation du *n*-butane 42
6.2. Précision des données de référence des corrélations 45
7. Objectif détaillé et plan de la thèse 49
Références 51
Chapitre -II- Méthodologie de calcul des constantes de vitesse et d'équilibre 57
1. Principes des méthodes de la chimie quantique 59

1.1. Fondements théoriques 59
1.2. Méthodes de résolution 60
1.2.1. Méthode Hartree-Fock 60
1.2.2. Méthodes DFT 61
1.2.3. Méthodes post Hartree-Fock 61
1.2.4. Méthodes composites 62
2. Méthode retenue 62
2.1. Choix de la méthode 62
2.2. Description de la méthode 63
3. Calcul des constantes de vitesse et des paramètres thermochimiques 64
3.1. Expressions de la constante de vitesse et de la constante d'équilibre 64
3.2. Calcul de la fonction de partition (Q) 66
4. Corrections apportées à la fonction de partition 67
4.1. Fréquences et rotations internes 67
4.1.1. Facteur d'échelle 67
4.1.2. Traitement des rotors 67
4.2. Conformère d'énergie minimale 70
5. Effet tunnel 72
6. Détermination des enthalpies de formation et d'activation 75
6.1. Méthode de calcul des enthalpies de formation 75
6.2. Choix d'un type de réaction 75
6.3. Méthode de calcul des enthalpies d'activation 76
7. Expressions des paramètres thermocinétiques 77
Références 79
Chapitre -III- Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques 83
1. Evaluation des grandeurs thermochimiques 85
1.1. Cas des alcanes 86
1.1.1. Calcul des données thermodynamiques 86
1.1.2. Analyse des résultats obtenus 90
1.2. Cas des alcènes 90
1.2.1. Calcul des données thermodynamiques 91
1.2.2. Analyse des résultats obtenus 94
1.3. Détermination des groupes de Benson 95
1.3.1. Méthodologie 95
1.3.2. Valeurs des groupes 97
1.3.3. Analyse des résultats 97

1.3.3.1. Fiabilité des groupes calculés 97
1.3.3.2. Prise en compte des interactions hydrogènes 99
1.3.3.3. Evaluation de l'effet des interactions hydrogènes 101
1.4. Energies de liaison 103
1.4.1. Liaison C-H 103
1.4.2. Liaison O-H impliquée dans une fonction hydroxyle 106
1.4.3. Liaison O-H impliquée dans une fonction hydroperoxyle 107
2. Evaluation des constantes de vitesse de réactions élémentaires du mécanisme primaire 110
2.1. Cas des alcanes 110
2.1.1. Diagrammes d'énergie dans le cas du propane et du *n*-butane 111
2.1.2. Corrélations pour l'oxydation des alcanes à basse température 113
2.1.2.1. Corrélations pour les réactions d'isomérisation de radicaux ROO• 114
2.1.2.2. Corrélations pour les réactions de formation d'éthers cycliques à partir de radicaux •QOOH 121
2.1.3. Etude de voies réactionnelles spécifiques du mécanisme primaire 126
2.1.3.1. Formation de butanal 126
2.1.3.2. Isomérisations liées aux radicaux •OOQOOH 127
2.1.3.3. β-scissions 128
2.1.4. Utilisation de données de la littérature pour les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation 128
2.1.4.1. Données de la littérature 129
2.1.4.2. Construction d'une nouvelle corrélation pour les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation 131
2.2. Cas des alcènes 133
2.2.1. Diagrammes d'énergie dans le cas du propène et des butènes 133
2.2.2. Corrélations pour l'oxydation des alcènes à basse température 138
2.2.2.1. Corrélations pour les réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• . 138
2.2.2.2. Corrélations pour la formation d'éthers cycliques à partir de radicaux •Q(OH)OOH 146
2.2.3. Autres voies réactionnelles 151
2.2.3.1. Isomérisations de radicaux ·Q(OH)OOH en radicaux R(O·)OOH 151
2.2.3.2. β-scissions 152
2.2.3.3. Réaction d'élimination d'eau de radicaux ·Q(OH)OOH 152
2.2.4. Utilisation de données de la littérature pour les réactions du radical hydroxyle avec les alcènes 154
3. Evaluation des constantes de vitesse de réactions du mécanisme secondaire 156
3.1. Décomposition des éthers cycliques 157

3.1.1. Description des réactions de consommation des éthers cycliques dans les mécanismes générés par EXGAS 157
3.1.2. Réactions de métathèse des éthers cycliques 158
3.1.3. Réactions d'ouverture de cycle 158
3.1.4. Réactions d'α- ou de β-scission 159
3.1.5. Réactions résultant de l'addition sur l'oxygène 160
3.2. Décomposition des hydroperoxydes et des ketohydroperoxydes 164
3.2.1. Traitement des décompositions des composés peroxydiques dans les mécanismes générés par EXGAS 164
3.2.2. Rupture de la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde 165
3.2.3. Réactions des radicaux comportant une fonction alkoxyle : oxydations, dismutations et métathèses 165
3.2.4. Réactions des radicaux comportant une fonction alkoxyle : β-scissions et isomérisations 166
3.2.4.1. Cas des radicaux alkoxyles 167
3.2.4.2. Cas des radicaux ketoalkoxyles 168
3.2.4.3. Cas des radicaux hydroxyalkoxyles 170
3.2.4.4. Cas des radicaux hydroxyketoalkoxyles 171
3.2.4.5. Décomposition des espèces aldéhydiques issues des réactions de β-scission et des radicaux issus du transfert interne d'un atome d'hydrogène aldéhydique 172
3.2.5. Etude de réactions concertées impliquant les ketohydroperoxydes 173
3.3. Base C_0-C_2 175
3.3.1. Formation d'acide acétique 175
3.3.2. Réactions de dismutation 178
3.3.3. Mises à jour à partir de données de la littérature 179
4. Conclusion 180
Références 181
Chapitre -IV- Simulations de la combustion du propane et du n-butane : prise en compte des nouvelles corrélations 188
1. Prédiction de la réactivité globale 190
1.1. Simulations des expériences en réacteur agité à jets gazeux 191
1.1.1. Courbes de réactivité 191
1.1.2. Analyse de sensibilité dans le cas de la combustion du *n*-butane à basse température 193
1.2. Simulations de délais d'auto-inflammation du *n*-butane 199
2. Distribution des produits primaires de la combustion du propane et du *n*-butane 202
2.1. Ethers cycliques 202
2.2. Alcènes 205

3. Distribution des produits non-primaires 206
3.1. Cas du propane 206
3.2. Cas du *n*-butane 211
3.3. Comparaison des profils en acide acétique et en acétone 217
3.3.1. Acide acétique 218
3.3.2. Acétone 219
4. Analyse de vitesse 220
4.1. Présentation des schémas de flux 220
4.2. Voies principales de la décomposition des réactifs à basse température 225
4.2.1. Cas du propane 225
4.2.2. Cas du *n*-butane 225
4.3. Voies principales de la décomposition des alcènes à basse température 226
4.3.1. Cas du propène 226
4.3.2. Cas des butènes 227
4.4. Formations de différents produits de combustion 228
4.4.1. Cas du propane 228
4.4.2. Cas du *n*-butane 229
4.5. Conclusion 230
Références 231
Conclusion 233
Publications et communications 241
Revues à comité de lecture 243
Conférences internationales avec acte 243
Conférence nationale avec acte 243
Conférences sans acte 243
Annexe -1- Fonctionnement du logiciel Chemkin II 245
Références 249
Annexe -2- AEQS sur les radicaux ROO• et •QOOH du mécanisme de combustion du neopentanelogiciel Chemkin II 250
Annexe -3- Propriétés thermodynamiques de molécules oxygénées utilisées pour la détermination des groupes de Benson 253
Annexe -4- Résultats détaillés des expériences et des simulations de la combustion du propane et du n-butane en réacteur à jets gazeux 259

Oxydation du propane 261
Oxydation du *n*-butane 265

Introduction

Dans cette introduction, nous présenterons le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse : la consommation d'énergie dans les moteurs à combustion interne constitue un défi majeur du XXI^{ème} siècle, d'une part en raison de la nécessité de satisfaire une demande toujours croissante et d'autre part en raison des dommages environnementaux associés aux produits de la combustion des carburants. Les conséquences politiques en termes de normes seront présentées, ainsi que les potentiels technologiques susceptibles de répondre aux exigences de ces normes.

1. Réserves et consommation énergétiques

La combustion domine actuellement le paysage énergique mondial : plus de 90% de l'énergie primaire consommée dans le monde en est issue [*Tissot (2003)*]. Cette situation devrait très probablement perdurer dans les prochaines décennies, du fait de différents facteurs physico-chimiques, technologiques et sociétaux. Tout d'abord, les hydrocarbures constituent une énergie très attrayante pour le transport, du fait de leur très forte compacité énergétique [*Bauquis (2004)*]. Le monde de l'énergie est de plus soumis à une inertie importante, du fait de la durée de vie des équipements impliqués [*Bauquis (2004)*]. De même, les recherches sur la technologie de l'énergie ne sont pas à des stades permettant de compter sur une innovation radicale. Les carburants liquides resteront donc encore longtemps indispensables. Bien que la question de la limitation des ressources en pétrole connaisse un regain d'intérêt [*Bardi (2009)*], l'Agence Internationale de l'Energie (International Energy Agency, IEA) prévoit une augmentation de la production de carburants liquides dans les prochaines décennies [*IEA (2010)*], mais aussi une augmentation de la part des énergies renouvelables et du gaz naturel dans le mix énergétique [*IEA (2011)*] (figure 1).

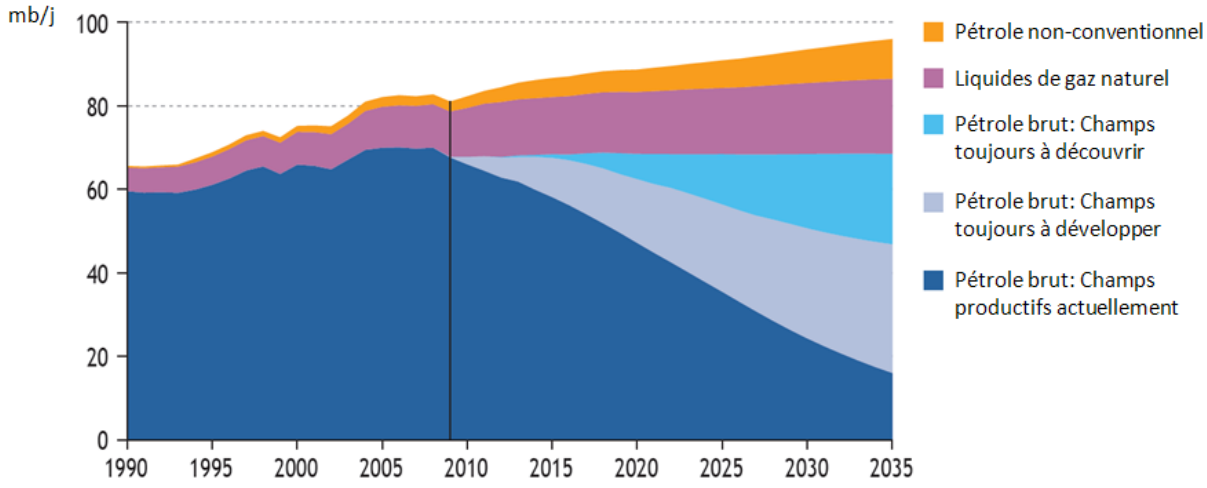


*Figure 1 : Evolution de la production mondiale de carburant liquide (en millions de barils par jour) selon un scénario de l'*IEA (2010).

Cette perspective montre l'importance de comprendre et de maîtriser la formation de polluants dans les moteurs afin de minimiser les dommages environnementaux associés à la combustion des carburants.

2. Polluants formés lors de la combustion des carburants

Cette partie recense les différents types de polluants émis par les moteurs à combustion interne : oxydes de carbone, oxydes d'azote, hydrocarbures imbrûlés, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), suies, anhydride sulfureux et sulfuriques.

2.1. Oxydes de carbone

Les oxydes de carbone sont le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2). Le CO_2 est, avec l'eau, le produit de la combustion complète des hydrocarbures. En mélange pauvre, les produits normaux de combustion sont uniquement CO_2, l'eau et l'oxygène résiduel : en théorie, l'émission de CO devrait être nulle dans toutes les conditions de combustion en mélange pauvre [*Guibet (1997)*]. On relève cependant, dans cette zone, des teneurs faibles de l'ordre de 1000 à 3000 ppm, dues à des hétérogénéités de richesse et de température dans ou entre les cylindres et à une oxydation partielle des hydrocarbures dans la tubulure d'échappement.

A basse température dans des conditions de contrôle cinétique (200-500°C), la formation et la consommation de CO est régie principalement par la réaction lente suivante :

$$CO + \bullet OH \leftrightarrows CO_2 + \bullet H$$

La présence de monoxyde de carbone dans les gaz d'échappement est due essentiellement à une combustion se déroulant globalement ou localement en mélange riche dans des conditions de contrôle thermodynamique. L'équilibre important est alors :

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O$$

L'émission de CO correspond à un gel de cet équilibre à une température de l'ordre de 1400°C [*Guibet (1997)*].

2.2. Oxydes d'azote (NOx)

Les sources potentielles d'oxydes d'azote sont d'une part N_2, et d'autre part l'azote lié au combustible [*Pauwels (2010)*]. Le seul oxyde d'azote susceptible de se former aux températures de combustion rencontrées dans les moteurs est le monoxyde d'azote NO, celui-ci pouvant s'oxyder en NO_2 pendant la phase d'échappement et dans l'atmosphère [*Vervisch (2012)*].

Le NO est formé à partir de plusieurs mécanismes cinétiques [*Pauwels (2010)*] :
→ le mécanisme généralement prépondérant est celui du NO-thermique, qui se produit au niveau des gaz brûlés dans des conditions de haute température, en suivant le mécanisme de Zeldovich :

$$N_2 + O \leftrightarrows NO + N$$
$$N + O_2 \leftrightarrows NO + O$$
$$N + OH \leftrightarrows NO + H$$

La vitesse de formation de NO-thermique augmente de façon exponentielle avec la température de combustion et dépend également de la concentration en oxygène, atomique et moléculaire. Les émissions de NO-thermique passent par un maximum en mélange stœchiométrique.
→ le deuxième mécanisme est celui du NO-précoce, prépondérant dans les zones riches en combustibles comme le front de flamme.
Les principales réactions sont présentées sur la figure 2 qui montrent les voies menant à la formation de NO à partir de radicaux CH.

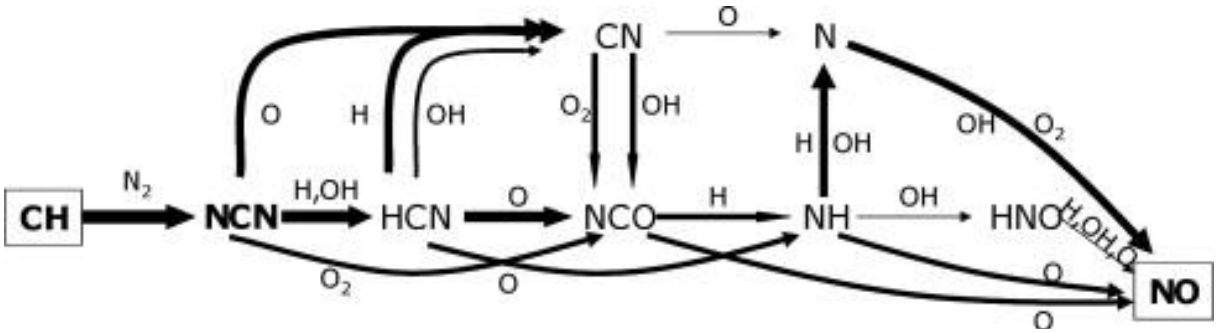


*Figure 2 : Mécanisme de formation du NO-précoce [*Lamoureux et al. (2010)*].*

Ce mécanisme se produit à des températures plus basses (T ≈ 700°C) que pour le NO-thermique. Les quantités de NO formées à travers ce mécanisme sont généralement faibles par rapport à celles formées grâce au mécanisme du NO-thermique.
→ le troisième mécanisme correspond à la formation de NO à partir de l'azote présent dans les combustibles fossiles. Les mécanismes, très complexes, sont similaires à celui du NO-précoce.

2.3. Hydrocarbures imbrûlés (HC)

Il s'agit de l'ensemble des produits hydrocarbonés retrouvés dans les gaz d'échappement, constitué à la fois des composants du carburant lui-même, non transformés lors du processus de combustion, et de produits obtenus par diverses réactions complexes entre hydrocarbures (craquage, cyclisations, hydrogénations, déshydrogénations, …).

Il existe plusieurs sources de rejets d'hydrocarbures par un moteur [*Ganesan (2002)*] :
→ le « coincement » de la flamme au voisinage des parois (quenching) ; ce phénomène intervient assez peu dans les moteurs modernes ;
→ le piégeage par les dépôts dans la chambre de combustion ;
→ les phénomènes d'adsorption/désorption des hydrocarbures dans le film d'huile ; ceux-ci sont absorbés pendant les phases d'admission et de compression, puis désorbés au cours des phases de détente et d'échappement ;
→ la pénétration du mélange carburé dans les divers interstices et volumes morts, au voisinage du piston (segmentation) et de la culasse (joints, bougies, …) ;

→ la transformation chimique du carburant qui a échappé à la combustion et se trouve mélangé aux gaz brûlés. Cette réaction se produit à la fois à l'intérieur du cylindre et dans la tubulure d'échappement.

2.4. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et suies

Le processus de formation des HAP et des suies est représenté sur la figure 3.

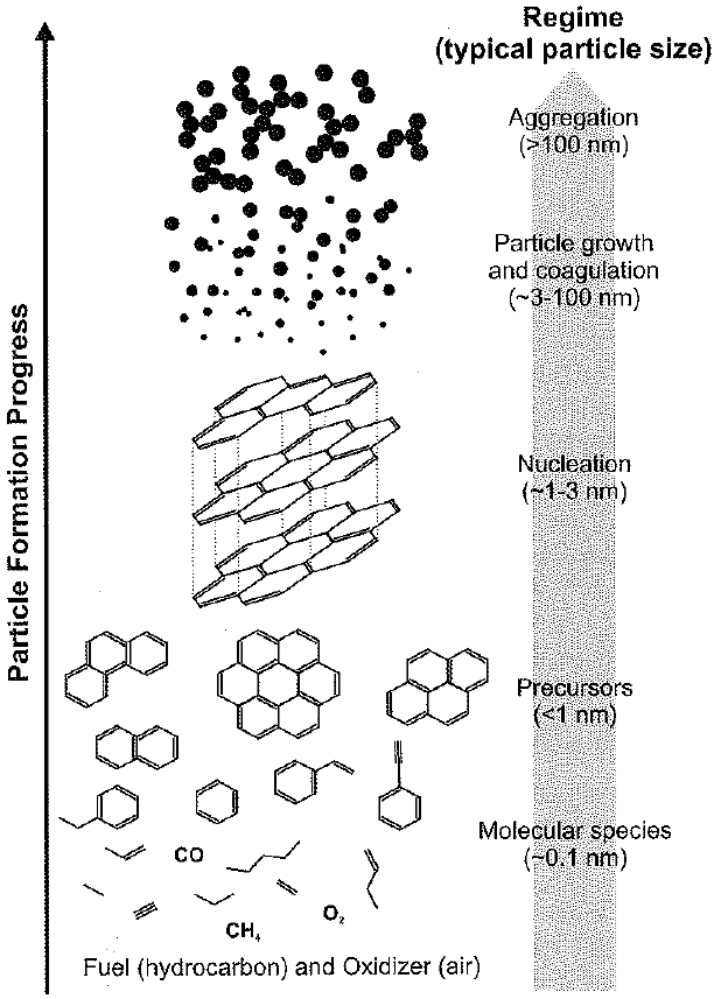


*Figure 3 : Schéma du principe de formation des suies [*Lackner et al. (2007)*]*.

La production des suies est gouvernée par l'équilibre entre la cinétique de formation des suies et celle de leur oxydation (notamment avec le radical hydroxyle) [*Pauwels (2010)*]. Lorsqu'une zone de réaction est riche en carburant, la quantité d'oxygène ne sera pas suffisante pour réaliser une oxydation complète. Ces conditions favorisent la formation d'hydrocarbures insaturés stables (par exemple, alcènes et alcynes) par rapport à la formation de CO_2, H_2O ou CO. Les précurseurs principaux de la formation des suies (notamment l'acétylène et ses dérivés, ou des espèces fortement insaturées telles que le 1,3-butadiène) vont ainsi être produits en quantité importante. Ces espèces peuvent réagir selon différents chemins réactionnels pour former le benzène et le radical phényle, qui constituent la première étape du mécanisme de formation de composés plus lourds, les HAP [*Pauwels (2010)*]. Ces

mêmes composés sont des précurseurs de la formation des suies. Le mécanisme de nucléation permettant de produire les suies à partir des HAP (processus de nucléation) est cependant complexe et peu connu [*Pauwels (2010)*]. Le processus de nucléation est suivi par des processus de croissance et de coagulation des particules.
Notons que les particules de suies ainsi formées peuvent adsorber à leur surface des composés organiques volatils et notamment des HAP, fortement toxiques pour la santé humaine [*Pauwels (2010)*].

2.5. Anhydrides sulfureux et sulfuriques

La totalité du soufre présent dans les carburants (essence et gazole) est transformée en oxydes de soufre au cours de la combustion (à haute température) : très majoritairement SO_2 (95%), ainsi que SO_3 (5%) [*Pauwels (2010)*]. Le SO_2 formé peut s'oxyder en SO_3, puis éventuellement en acide sulfurique, au cours des phases d'échappement, de passage éventuel sur un catalyseur d'oxydation, ou de séjour dans l'atmosphère. Le niveau de pollution « sulfurique » attribuable aux moteurs est donc directement proportionnel à la teneur en soufre du carburant.

3. Conséquences environnementales

Les polluants que nous venons de décrire peuvent avoir des impacts sur l'environnement que nous allons maintenant étudier.

3.1. Effet de serre

Dans son dernier rapport d'évaluation sur le changement climatique de 2007 [*GIEC (2007)*], le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) considère le réchauffement climatique comme un fait « sans équivoque ». Les mesures sur Terre, sur mer et par satellite font état d'un réchauffement moyen d'environ 0,9°C depuis 1880 et d'environ 0,6°C dans les 20 dernières années (figure 4).

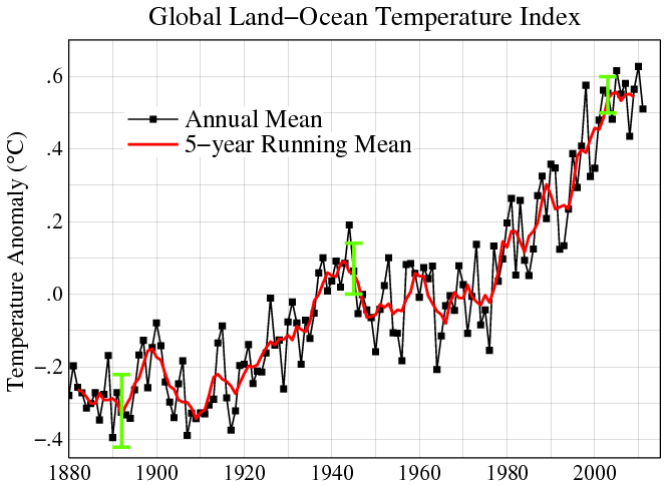


*Figure 4 : Evolution de la température moyenne depuis 1880 [*NASA (2012)*]*.

La conclusion du travail du GIEC est que « l'essentiel du réchauffement général moyen constaté depuis 50 ans est très probablement attribuable à l'augmentation de concentration des gaz à effet de serre (GES) anthropiques » [*GIEC (2007)*].

Les gaz responsables de l'effet de serre d'origine anthropique sont le CO_2, le méthane, le protoxyde d'azote, l'ozone troposphérique, les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), ainsi que les substituts des CFC : les hydrofluorocarbures (HFC), les perfluorocarbures (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF_6) [*GIEC (2007)*]. Ces gaz interfèrent directement avec les rayons infrarouges en les empêchant de s'échapper vers l'espace, ce qui provoque une hausse des températures.

Le GIEC indique les différentes contributions au forçage radiatif global moyen (défini comme « la mesure de l'influence d'un facteur sur l'altération de l'équilibre des énergies entrantes et sortantes du système Terre-atmosphère » et calculés par rapport au niveau préindustriel établi en 1750). Ces données sont présentées sur la figure 5.

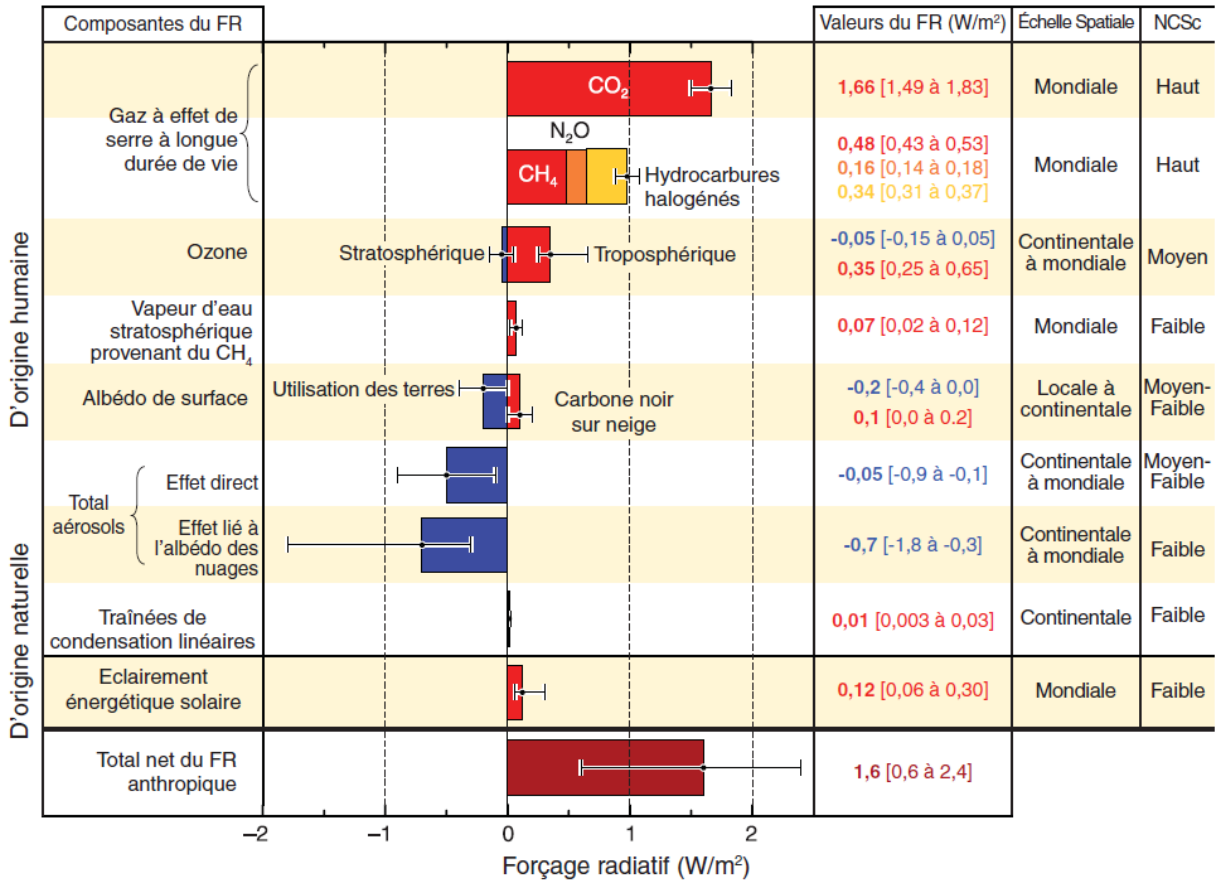


*Figure 5 : Estimation des différents forçages radiatifs [*GIEC (2007)*].*

Ces données montrent que les gaz à effet de serre constituent une contribution majeure au réchauffement climatique. La concentration atmosphérique en CO_2, principal gaz à effet de serre, était de 385 ppm en 2008, contre 315 ppm en 1958 et environ 280 ppm avant le début de l'ère postindustrielle [*Sawyer (2009)*]. En 2005, le transport représentait 26% des émissions de CO_2 en France [*IFP (2009)*] (figure 6).

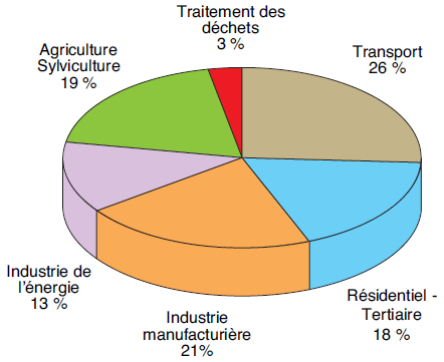


*Figure 6 : Les émissions de CO2 en France en 2005 [*IFP (2009)*].*

Du point de vue politique, la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques, adopté lors du Sommet de la Terre de Rio de Janeiro en 1992 est considéré comme le premier traité international visant à lutter contre ce problème. Il est entré en vigueur deux ans plus tard. Le protocole de Kyoto, visant à réduire entre 2008 et 2012 les émissions de gaz à effet de serre de 5,2% par rapport à leur niveau de 1990, a ensuite été adopté en 1997 et est entré en vigueur en 2005. Ces dernières années, des négociations ont été menées entre les états pour définir les engagements à prendre : conférence de Copenhague en 2009, de Cancún en 2010 et de Durban en 2011. Ces dernières négociations n'ont cependant pas été fructueuses et doivent faire face aux différences de points de vue et d'opinions des différents pays [*Hu et Monroy (2012)*]. Le problème, conceptualisé dans le cadre de la théorie des jeux par le « dilemme du prisonnier », est que chaque protagoniste considéré individuellement n'a pas intérêt à mettre en œuvre des mesures contraignantes pour son pays, mais que si chaque protagoniste raisonne ainsi, la situation empirera pour tout le monde.

3.2. Augmentation de l'ozone troposphérique

En troposphère naturelle, l'ozone est formé par recombinaison d'un atome d'oxygène et d'une molécule d'oxygène. Le jour, l'atome d'oxygène nécessaire à la réaction résulte de la photodissociation du dioxyde d'azote par des radiations solaires de longueur d'onde inférieures à 410 nm [*Académie des Sciences (1998)* ; *Wayne (2000)*] :

$$NO_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + NO$$
$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

Le monoxyde d'azote réagit cependant facilement avec l'ozone pour redonner du dioxyde d'azote :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

A partir de ces seules réactions, un état quasi-stationnaire s'établit pour l'atome d'oxygène et l'ozone : d'autres réactions doivent donc intervenir pour permettre une production d'ozone notable. Ces réactions mettent notamment en jeu les radicaux $HO_2\bullet$ et $CH_3O_2\bullet$ provenant de l'oxydation du méthane et de CO :

$$HO_2\bullet + NO \rightarrow NO_2 + \bullet OH$$
$$CH_3O_2\bullet + NO \rightarrow NO_2 + CH_3O\bullet$$

Les radicaux HO_2• et CH_3O_2• réagissent avec NO lorsque les vitesses de ces réactions sont supérieures aux processus suivants :

$$HO_2\bullet + O_3 \rightarrow \bullet OH + 2\ O_2$$
$$CH_3O_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow CH_3OOH + O_2$$

Ceci se produit pour des rapports $[NO]/[O_3] > 2 \cdot 10^{-4}$, soit des teneurs en oxydes d'azote supérieures à 10-20 pptv.

En troposphère polluée, un grand nombre de composés chimiques sont présent en plus du méthane et de CO. Les teneurs en oxydes d'azote et en composés organiques volatils (alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques, aldéhydes, cétone, acides, …) sont importantes et conduisent à des mécanismes chimiques beaucoup plus complexes, avec des teneurs élevées en ozone.

3.3. Pluies acides

Les pluies ont un pH naturellement acide (5,6) car, en se dissolvant, le CO_2 produit un acide faible, l'acide carbonique. Cependant, en raison de la présence de composés soufrés et dans une moindre mesure nitrés dans la troposphère (du fait notamment des rejets de SO_2 et de NOx des moteurs), le pH des pluies a progressivement diminué avec le temps.

Les deux composantes responsables des dépôts acides sont l'acide sulfurique, H_2SO_4, et l'acide nitrique, HNO_3 [*Wayne (2000)*].
L'acide sulfurique se forme selon le mécanisme suivant [*Wayne (2000)*] :

$$SO_2 + \bullet OH + M \rightarrow HSO_3 + M$$
$$HSO_3 + O_2 \rightarrow HO_2\bullet + SO_3$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Il existe plusieurs voies de formation de HNO_3 dans l'atmosphère [*Wayne (2000)*] :
→ de jour, c'est la réaction du dioxyde d'azote avec les radicaux •OH qui est principalement responsable de la formation d'acide nitrique :

$$NO_2 + \bullet OH + M \rightarrow HNO_3 + M$$

→ de nuit, en absence de radicaux •OH, ce sont les réactions avec NO_3 qui vont conduire à la formation d'acide nitrique et notamment:

$$RH + NO_3 \rightarrow HNO_3 + R\bullet$$
$$NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$$
$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$$

(RH est un alcène ou un aldéhyde).

4. Normes de lutte contre la pollution

Pour lutter contre les effets néfastes des polluants, plusieurs normes ont été mises en place fixant les émissions maximales tolérées des différents polluants. Ces normes tendent à devenir de plus en plus exigeantes avec le temps. Nous ne parlerons dans cette partie que des normes européennes.

4.1. Généralités

Les premières réglementations, appliquées au cours des années 1960-1970 concernaient les valeurs de concentrations (% ou ppm) dans les gaz d'échappement. On exprime désormais les niveaux de polluants :
→ soit en masse par unité de distance parcourue (g/km) pour les véhicules légers ;
→ soit en masse par unité d'énergie développée par le moteur (g/kWh) pour les véhicules utilitaires.

Les véhicules légers sont testés généralement sur un banc à rouleaux selon un cycle de conduite imposé et utilisant la méthode CVS (*Constant Volume Sampler*) [*Jaecker-Voirol (2010)*]. Celle-ci permet de globaliser les émissions correspondant à l'ensemble du cycle et consiste à réaliser une dilution variable des gaz d'échappement avec de l'air ambiant filtré, pour maintenir un débit total (échappement + air) constant, dans toutes les conditions.

Pour les véhicules industriels (poids lourds), les mesures normalisées de polluants sont effectuées le plus souvent sur des moteurs installés au banc d'essai. Les niveaux de polluants sont mesurés, soit séparément pour chaque condition de fonctionnement (régime-charge), soit sur l'ensemble d'un cycle [*Jaecker-Voirol (2010)*].

4.2. Réglementation européenne

Les normes d'émission de polluants « Euro », mises en place à partir de 1992, fixent les limites maximales de rejets de polluants pour les véhicules neufs au sein de l'Union Européenne. Le tableau 1 présente les limites fixées par chaque norme successive pour chaque type de polluant pour les véhicules (automobiles) à moteurs essence et Diesel.

Classe	Normes	Années		CO	HC	$HC+NO_x$	NO_x	Particules
		NT [(a)]	TT [(b)]					
Diesel								
	Euro 1	1992		2,720	-	0,970	-	0,140
	Euro 2	1996		1,000	-	0,700	-	0,080
	Euro 3	01/2000	01/2001	1,000	-	0,560	0,500	0,050
	Euro 4	01/2005	01/2006	0,640	-	0,300	0,250	0,025
	Euro 5	09/2009	01/2011	0,500	-	0,230	0,180	0,005
	Euro 6	09/2014	09/2015	0,500	-	0,170	0,080	0,005
Essence								
	Euro 1	1992		2,720	-	0,970	-	
	Euro 2	1996		2,200	-	0,500	-	
	Euro 3	01/2000	01/2001	2,300	0,200	-	0,150	
	Euro 4	01/2005	01/2006	1,000	0,100	-	0,080	
	Euro 5	09/2009	01/2011	1,000	0,100	-	0,060	0,005[(c)]
	Euro 6	09/2014	09/2015	1,000	0,100	-	0,060	0,005[(c)]

[(a)] NT (nouveau type) : les nouveaux modèles doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée.
[(b)] TT (tout type) : tous les véhicules neufs doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée.
[(c)] Pour moteur à injection directe d'essence en mélange pauvre seulement

*Tableau 1 : Limites maximales de rejets de polluants (en g/km) pour les véhicules particuliers selon les normes d'émission « Euro » [*ADEME (2007)*].*

Ces normes toujours plus exigeantes requièrent des adaptions technologiques de la part des constructeurs. Parallèlement à ces renforcements, notons un manque de réglementations concernant les émissions de polluants tels que les HAP, les aldéhydes et les diènes.

5. Voies de réduction des émissions

Entre 1985 et 2004, la consommation annuelle de carburant dans l'Union Européenne a augmentée de 50% [*IFP (2005a)*]. Les efforts pour diminuer la consommation spécifique des véhicules et la quantité de polluants qu'ils émettent s'orientent aujourd'hui dans trois directions principales :

→ l'amélioration de la combustion proprement dite par la conception de nouveaux moteurs plus performants, en utilisant les méthodes CFD (Computational Fluid Dynamics) combinées à des essais expérimentaux et des modèles de cinétique chimique ;

→ l'amélioration des techniques de post-traitements des gaz émis à la sortie du moteur : pot catalytique, filtres à particules ;

→ la reformulation des carburants en essayant par des programmes expérimentaux (Auto-Oil [*Friedrich et al. (2000)*], EPEFE (European Programme on Emissions, Fuels and Engines Technologies) [*Signer et al. (1996)*]) d'établir des corrélations empiriques entre la composition chimique du carburant et les émissions.

5.1. Amélioration de la combustion dans les moteurs

L'effort de recherche des motoristes pour l'amélioration de la combustion dans les moteurs a principalement porté sur trois axes :
→ la réduction de la cylindrée (downsizing) ;
→ le système d'injection ;
→ le mode de combustion utilisé.

5.1.1. Le downsizing

Le downsizing repose sur le principe de réduction de la consommation en carburant par diminution de la taille du moteur avec suralimentation en carburant pour une performance équivalente. Il apparaît en effet qu'à vitesse constante un moteur de 1 litre suralimenté en carburant consommera 25% de carburant en moins qu'un moteur de 2 litres sans suralimentation [*Leduc et al. (2003)*]. Ceci est dû à une baisse des frottements internes au moteur et notamment à une réduction des pertes de charge lors du passage du carburant dans les injecteurs.

5.1.2. Le système d'injection

Le mode d'injection des carburants dans la chambre de combustion a fait l'objet de nombreux changements au cours de la dernière décennie. Ainsi pour les nouveaux moteurs Diesel, on a depuis les années 2000 une généralisation de l'injection du carburant sous pression avec alimentation des injecteurs au travers d'une rampe commune à tous les cylindres (système common-rail) [*Gauthier (2007)*]. Ce système permet d'avoir une pression d'injection identique dans tous les cylindres et donc un meilleur contrôle de l'alimentation et de la dispersion du carburant.

Pour les moteurs à essence, dont le fonctionnement avec des mélanges stœchiométriques implique une surconsommation en carburant de 20% par rapport au moteur Diesel, on observe également une évolution vers l'injection du carburant directement dans la chambre de combustion. C'est notamment le cas des moteurs à charge stratifiée encore en développement actuellement et pour lesquels l'injection est dirigée près de la bougie d'allumage, créant une zone riche en carburant [*Dinc et al. (2009)*]. Ces conditions d'injection permettent l'auto-inflammation de mélange ayant une richesse proche de 0,3 alors que dans les conditions classiques de fonctionnement du moteur à essence le mélange ne peut s'enflammer que pour des richesses comprises entre 0,7 et 1,2. D'où, à performance équivalente, un gain de consommation en carburant de 10 à 20%.

5.1.3. Les nouveaux modes de combustion

A l'image des nouveaux modes d'injection décrits précédemment, la tendance actuelle du développement des moteurs est à la combustion en mélange pauvre homogène, que le carburant d'alimentation soit de l'essence ou du gazole. Dans ce contexte, le développement du moteur HCCI (Homogeneous Charge-Compression Ignition) dont le fonctionnement est basé sur l'auto-inflammation d'une charge homogène d'air et de carburant, constitue un des axes de recherche important développé par les motoristes en partenariat avec les laboratoires de combustion [*Yao et al. (2009)*]. Ce nouveau concept de moteur devrait permettre de

diminuer globalement la consommation de carburant (mélange pauvre) mais aussi limiter très fortement la formation des NOx (température de combustion plus basse) et des particules (absence de zones très riches en carburant). Un des problèmes majeurs rencontré dans le développement de ces nouveaux procédés de combustion est la maîtrise de l'auto-inflammation du mélange qui est un phénomène contrôlé par la chimie mise en jeu dans le processus de combustion. De même, ce nouveau mode de combustion peut être à l'origine de nouvelles sources de polluants et il est primordial de connaître leurs mécanismes de formation.

5.2. Les systèmes de post-traitement

Après avoir réussi à limiter les émissions polluantes des moteurs essence grâce à la catalyse trois voies, les motoristes se tournent aujourd'hui vers des systèmes de post-traitement des gaz d'échappement ayant pour but d'éliminer les NOx et les particules de suies émis par les moteurs Diesel.

5.2.1. La catalyse trois voies

Ce mode de post-traitement des gaz d'échappement est utilisé sur les modèles de moteur à essence depuis plus d'une vingtaine d'années. Il consiste en l'élimination simultanée des NOx, du CO et des HAP. Il permet une élimination quasi-totale de ces polluants (99%) lorsque le catalyseur est chaud [*Sassi et al. (2011a)*]. Un inconvénient majeur est que le fonctionnement de ce système de post-traitement n'est optimum qu'avec la combustion d'un mélange air-carburant stœchiométrique : il devient donc beaucoup moins efficace pour les nouveaux modes de combustion en mélange pauvre. Les catalyseurs modernes (notamment avec du cérium) permettent cependant un fonctionnement efficace sur une gamme de richesse plus étendue [*Mauviot et al. (2009)*].

5.2.2. La réduction catalytique sélective (SCR) et piège à NOx

Pour la réduction des émissions de NOx, deux technologies sont envisagées : la réduction catalytique sélective (SCR) et le piège à NOx. La catalyse SCR est surtout envisagée pour les poids lourds. Elle consiste en l'injection d'un agent réducteur, généralement de l'urée, dans la ligne d'échappement en amont du catalyseur qui libère par hydrolyse de l'ammoniaque en proportion stœchiométrique pour éliminer tous les NOx. L'ammoniaque excédentaire est finalement dégradé en azote (clean-up). Cette technologie qui nécessite l'ajout d'un réservoir d'urée et la présence d'un capteur à NOx pour doser la quantité d'urée libérée (figure 7), permet d'éliminer 90% des NOx dans les conditions optimales d'utilisation (200 à 500°C) [*IFP (2005b)*]. Un avantage important de ce dispositif est que son efficacité est indépendante du système de combustion.

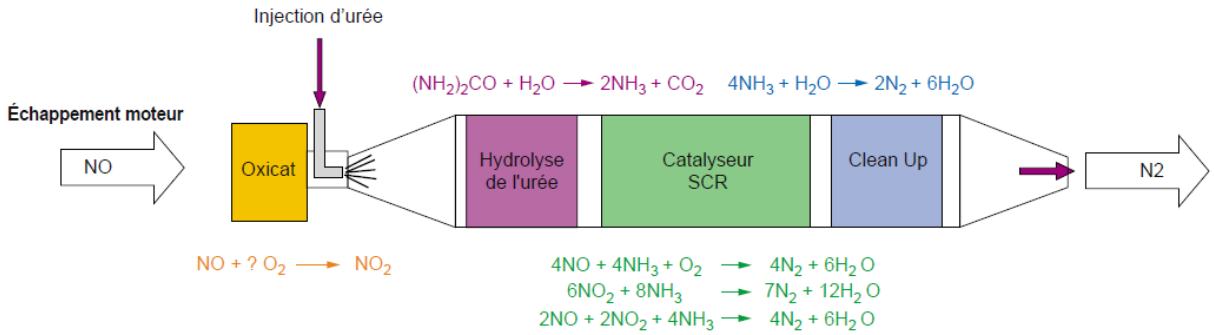


*Figure 7 : Schéma d'un système SCR [*IFP (2005b)*]*.

L'autre technologie envisagée est le piège à NOx qui consiste en une alternance entre des périodes de stockage du polluant et celle d'élimination par catalyse trois voies [*IFP (2005b)*]. La période de régénération du piège dépend du mode de fonctionnement du moteur et de la température de la voie d'échappement. Elle doit donc s'effectuer par contrôle électronique en fonction des paramètres de combustion du moteur (richesse de l'alimentation , température, …).

5.2.3. Le filtre à particules

Le filtre à particules suscite l'intérêt des constructeurs automobiles et des laboratoires de recherche depuis plus de vingt ans. Déjà utilisé sur des installations industrielles fixes et sur certains véhicules utilitaires lourds, son application sur des véhicules particuliers se heurtait jusqu'à la fin des années 90 au problème de la régénération du filtre.
Le système Filtre à Particules (FAP, figure 8), développé par PSA Peugeot Citroën, permet de résoudre ce problème quelles que soient les conditions de fonctionnement du véhicule. Un support filtrant en carbure de silicium (voir figure 8, n° 7) retient les particules émises par le moteur ; le logiciel de commande du moteur (3) lié à un capteur de pression (2) suit l'état de colmatage du filtre et déclenche dès que nécessaire (en général tous les 400 à 500 km) une opération de régénération durant deux à trois minutes [*Touchard (2005)*].
Celle-ci s'effectue par élimination des particules suivant un cycle de post-combustion permettant d'élever la température des gaz d'échappement de 150 à 450°C et d'abaisser la température de combustion des particules de 550 à 450°C. L'élévation de la température à l'échappement est assurée, d'une part, par la post-injection de carburant dans le cylindre (5) lors de la détente du piston qui permet d'atteindre par post-combustion des températures de 200 à 250°C et, d'autre part, par une post-combustion supplémentaire induite par un catalyseur d'oxydation (6) des hydrocarbures imbrûlés issus de la post-injection permettant d'atteindre des températures de 450 à 500°C. L'abaissement de la température de combustion des particules est quant à elle réalisée par ajout d'un additif à base de cérine (fer + cérium) dans le réservoir de carburant (4) [*Touchard (2005)*].

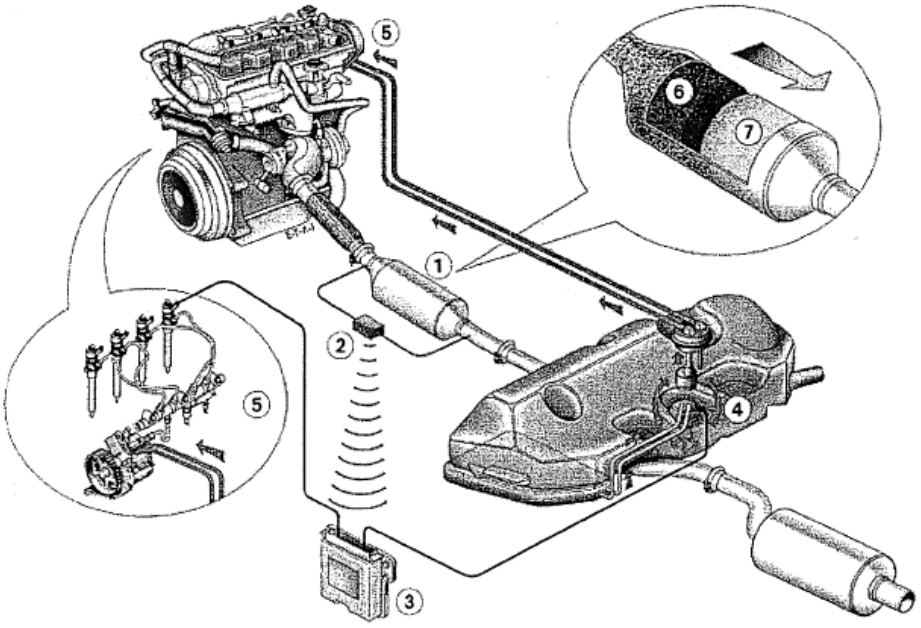


*Figure 8 : Schéma de fonctionnement de la partie post-traitement des effluents avec filtre à particules d'un moteur HDI [*Touchard (2005)*]*.

Ce filtre reste efficace pendant toute la durée de vie du véhicule, et est actif quelles que soient les conditions d'utilisation du véhicule. L'intégration d'un système FAP est devenue indispensable dans le cadre de l'élaboration de moteurs Diesel répondant aux normes environnementales européennes actuellement en vigueur (paragraphe 4.2.) [*Sassi et al. (2011b)*].

5.3. Reformulation des carburants

En Europe, les pots d'échappements catalytiques n'ont été généralisés dans le parc automobile qu'après 2000 ; dans d'autres parties du monde, leur diffusion massive risque d'être plus tardive encore. Il est donc nécessaire de rechercher des moyens de protection de l'environnement par l'intermédiaire des carburants eux-mêmes, même si cette voie conduit le plus souvent à des résultats moins spectaculaires. En effet, l'emploi de tel carburant, de préférence à tel autre, ne permettra jamais de réduire les émissions de 90%, comme ceci s'observe lors de l'installation d'un pot catalytique. Toutefois, des améliorations plus modestes (de 10 à 30%) seront très appréciées, car elles s'appliqueront le plus souvent à l'ensemble des véhicules d'un parc automobile, dès lors que l'on décide de formuler et de distribuer le carburant « propre » que l'on vient d'identifier

Par ailleurs, dans le contexte de limitation des émissions de CO_2 et d'épuisement des ressources fossiles, les chefs d'états européens ont approuvés en 2006 une politique énergétique pour l'Europe. Ce plan exige notamment une part de 10% de biocarburants dans les carburants automobiles en 2020 [*Europa (2007)*]. Les principaux composants de la matière végétale, la cellulose et l'amidon, ont une formule moléculaire du type $(C_6H_{10}O_5)_n$ [*Tran et al. (2012)*]. Ces matières premières vont subir des transformations pour former notamment des composés oxygénés. L'ajout de ces composés peut avoir des effets à la fois positifs (réduction des émissions de particules et de la teneur en soufre du carburant) et négatifs (augmentation des émissions de produits toxiques tels que des aldéhydes) en terme d'émissions de polluants.

6. Objectif général de cette thèse

Il ressort des considérations précédentes que l'industrie, poussée par la nécessité de réduire la consommation des moteurs et la formation de polluants, déploie des efforts de recherche dans plusieurs directions, notamment dans le développement de moteurs plus propres et plus efficaces comme le moteur HCCI. Le principal verrou technologique de ce moteur réside dans la nécessité de contrôler avec précision l'auto-inflammation (un phénomène dépendant directement de la cinétique chimique de basse température), et de s'assurer d'un fonctionnement ne générant pas d'autres types de polluants.

De tels développements technologiques ont conduit à un nombre croissant de projets industriels visant à développer des modèles cinétiques détaillés de la chimie de la combustion des hydrocarbures. Ces modèles se sont cependant intéressés principalement à la simulation des principaux paramètres de combustion (délai d'auto-inflammation, vitesse de flamme laminaire, énergie thermique libérée) nécessaires au dimensionnement des moteurs ou des turbines, et pour estimer la consommation en carburant et la formation des principaux polluants réglementés (CO, NOx, HC et particules). L'état de l'art montre que très peu de travaux ont été menés pour comprendre la formation de polluants mineurs tels que les alcènes, les diènes, les aromatiques et les polyaromatiques, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les oxydes de soufre, etc… qui peuvent être dangereux pour la santé humaine et de grande importance pour la pollution de l'air. Des traces significatives de certains de ces polluants mineurs ont été mesurées dans des zones reculées, comme le montre les analyses de carottes de glace [*Legrand et al. (2003)*]. Du point de vue théorique, la plupart des modèles largement cités par la littérature ne donnent pas une description satisfaisante de ces intermédiaires importants, et cela est dû en partie à une compréhension incomplète des voies de formation possibles et en partie à une connaissance imprécise des données cinétiques et thermodynamiques associées.

Ces éléments montrent l'importance d'une bonne connaissance de la chimie de la combustion. Cette connaissance réside dans la construction de modèles de cinétique chimique validés, le plus souvent dans des conditions idéales du point de vue de la mécanique des fluides et des phénomènes de transport. Ces modèles peuvent ensuite être introduits dans des codes de mécanique des fluides, moyennant certaines procédures de réduction de taille ou de tabulation, afin de simuler la combustion dans les moteurs et de l'optimiser dans le sens d'une amélioration de la consommation et de la réduction de la formation de polluants.

Ce travail de thèse a pour objectif de permettre l'écriture de mécanismes cinétiques détaillés capables de prédire avec une bonne précision la réactivité globale et la formation de produits majeurs et mineurs, dans le cas de la combustion des alcanes et des alcènes. Il entre dans le cadre du projet Européen "Clean-ICE - Des modèles chimiques plus précis pour des moteurs de voiture moins polluants".

Nous allons maintenant présenter des éléments bibliographiques sur la chimie de la combustion à basse température. Ces notions permettront de comprendre plus précisément le contexte dans lequel se situe cette thèse. L'objectif détaillé et le plan de ce travail seront alors précisés.

Références

Académie des Sciences (1998)
ACADEMIE DES SCIENCES L'ozone stratosphérique, Rapport de l'Académie des sciences, n°41, 1998.

ADEME (2007)
ADEME, *Les normes Euro pour limiter les émissions de polluants des véhicules neufs*, communiqué de presse du 15 mai 2007, www.ademe.fr

Bardi (2009)
BARDI, U. Peak oil: The four stages of a new idea. *Energy*, 2009, vol. 34, n° 3, p. 323-326.

Bauquis (2004)
BAUQUIS, P.R. Quelles énergies pour les transports au XXI^{e} siècle ? *Les cahiers de l'économie*, 2004, n° 55.

Dinc et al. (2009)
DINC, C., ARSLAN, H. et MEHDIYEV, R. CO_2 Emission Reduction Using Stratified Charge in Spark-Ignition Engines. *Energy & Fuels*, 2009, vol. 23, p. 1781-1785.

Europa (2007)
Europa, *An Energy Policy for Europe.* europa.eu, 2007.

Friedrich et al. (2000)
FRIEDRICH, A., TAPPE, M. et WURZEL, R.K.W. A new approach to EU environmental policy-making? The Auto-Oil I Programme. *Journal of European Public Policy*, 2000, vol. 7, n° 4, p. 593-612.

Ganesan (2002)
GANESAN. *Internal Combustion Engines*. Tata McGraw-Hill Education, 2002, p. 500-505. ISBN : 9780070494572.

Gauthier et al. (2007)
GAUTHIER, C., SENAME, O., DUGARD, L. et MEISSONNIER, G. An LFT Approach to H_∞ Control Design for Diesel Engine Common Rail Injection System. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2007, vol. 62, n° 4, p. 513-522.

GIEC (2007)
GIEC *Changements climatiques*, 4^{e} rapport d'évaluation, 2007.

Guibet (1997)
GUIBET, J.C. *Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement.* Ed. Ophrys, 1997, p. 70-73. ISBN : 9782710807056.

Hu et Monroy (2012)
HU, Y. et MONROY, C.R. Chinese energy and climate policies after Durban: Save the Kyoto Protocol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, vol. 16, n° 5, p. 3243-3250.

IEA (2010)
IEA, World Energy Outlook 2010, 2010.

IEA (2011)
IEA, World Energy Outlook 2011, 2011.

IFP (2005a)
IFP, *Les carburants routiers en Europe : l'explosion de la demande en gazole.* Panorama 2005, www.ifpenergiesnouvelles.fr

IFP (2005b)
IFP, *Les techniques de dépollution des véhicules industriels*. Panorama 2005, www.ifpenergiesnouvelles.fr

IFP (2009)
IFP, *Les émissions de gaz à effet de serre des transports*. Panorama 2009, www.ifpenergiesnouvelles.fr

Jaecker-Voirol (2010)
JAECKER-VOIROL, A. *Emissions polluantes des moteurs thermiques – Procédures d'essais*. Techniques de l'Ingénieur, BM2506, 2010.

Lackner et al. (2010)
LACKNER, M., WINTER, F. et AGARWAL, A.K. *Handbook of Combustion – Volume 2: Combustion Diagnostics and Pollutants.* Wiley & Sons, 2010. ISBN : 3527324496.

Lamoureux et al. (2010)
LAMOUREUX, N., DESGROUX, P., EL BAKALI, A. et PAUWELS, J.F. Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure CH_4–O_2–N_2 and C_2H_2–O_2–N_2 flames. *Combustion and Flame*, 2010, vol. 157, n° 10, p. 1929-1941.

Leduc et al. (2003)
LEDUC, P., DUBAR, B., RANINI, A. et MONNIER, G. Downsizing of Gazoline Engine: an Efficient Way to Reduce CO_2 Emissions. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2003, vol. 58, n° 1, p. 115-127.

Legrand et al. (2003)
LEGRAND, M., PREUNKERT, S., WAGENBACH, D., CACHIER, H. et PUXBAUM, H. A historical record of formate and acetate from a high-elevation Alpine glacier: Implications for their natural versus anthropogenic budgets at the European scale. *Journal of Geophysical Research*, 2003, vol. 108, 4788.

Mauviot et al. (2009)
MAUVIOT, G., LE BERR, F., RAUX, S., PERRETTI, F., MALBEC, L.M. et MILLET, C.N. 0D Modelling: a Promising Means for After-treatment Issues in Modern Automotive Applications. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2009, vol. 64, n° 3, p. 285-307.

NASA (2012)
NASA, *Global Annual Mean Surface Air Temperature Change*, data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/Fig.A2.gif, consulté le 17 septembre 2012.

Pauwels (2010)
PAUWELS, J.F. *Formation et Réduction de polluants en combustion.* 12e école de combustion, CNRS, 2010.

Pitz et al. (1988)
PITZ, W.J., WILK, R.D., WESTBROOK, C.K., CERNANSKY, N.P. The oxidation of *n*-butane at low and intermediate temperatures: an experimental and modeling study. *Western States Sections/The Combustion Institute spring meeting*, 1988, paper WSSCI 88-51.

Sassi et al. (2011a)
SASSI, A., ROHART, E., BELOT, G. *Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne – Moteurs à allumage commandé.* Techniques de l'Ingénieur, BM2508, 2011.

Sassi et al. (2011b)
SASSI, A., ROHART, E., BELOT, G. *Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne – Moteurs à allumage par compression.* Techniques de l'Ingénieur, BM2509, 2011.

Sawyer (2009)
SAWYER, R.F. Science based policy for addressing energy and environmental problems. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, vol. 32, n° 1, p. 45-56.

Signer et al. (1996)
SIGNER, M., HEINZE, P., MERCOGLIANO, R. et STEIN, H. European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE)-Heavy Duty Diesel Study. *SAE transactions*, 1996, paper 961074.

Tissot (2003)
TISSOT, B. Sources d'énergie primaires et effet de serre. *Comptes Rendus Geoscience*, 2003, vol. 335, n° 6–7, p. 597-601.

Touchard (2005)
TOUCHARD, S. *Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences.* Th. Sciences. 2005. INP Lorraine.

Tran et al. (2012)
TRAN, L.S., SIRJEAN, B., GLAUDE, P.A., FOURNET, R., BATTIN-LECLERC, F. Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels. *Energy*, 2012, vol. 43, n° 1, p. 4-18.

Vervisch (2012)
VERVISCH, P. *Modélisation des oxydes d'azote et des suies dans les moteurs Diesel*. Th. Sciences. 2012. Ecole Centrale Paris, IFP énergies nouvelles.

Wayne (2000)
WAYNE, R.P. *Chemistry of Atmospheres*. 3e éd. Oxford University Press, 2000. ISBN : 019850375X.

Yao et al. (2009)
YAO, M., ZHENG, Z., LIU, H. Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, vol. 35, n° 5, p. 398-437.

Chapitre -I-

Modélisation de la chimie de la combustion à basse température

Dans cette partie, nous présenterons les phénomènes physico-chimiques associés à la combustion des carburants à basse température en se focalisant sur les aspects relevant de la cinétique chimique. Nous verrons ensuite les moyens mis en œuvre pour modéliser cette complexité, les limites des modèles actuels, et l'approche retenue dans ce travail pour les surmonter.

1. Phénomènes physiques associés à la combustion des carburants

L'étude expérimentale de la réaction d'oxydation d'un hydrocarbure ou d'une molécule organique en fonction de la température et de la pression initiale, en réacteur fermé, au-dessus de 500 K, donne lieu le plus souvent à des phénomènes non-isothermes. C'est-à-dire qu'il se produit au sein de la phase gazeuse des élévations de température par rapport à la température de consigne du réacteur. Selon les conditions initiales, des comportements très différents apparaissent avec des transitions très marquées en passant d'un domaine à l'autre.

Il est habituel de représenter les transitions dans un diagramme pression/température : la figure I-1 représente celui d'un mélange équimolaire propane/oxygène.

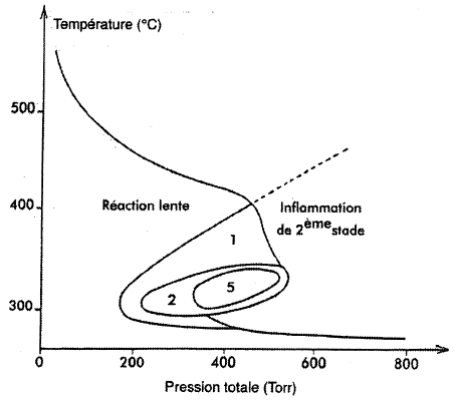


*Figure I-1 : Diagramme pression/température d'un mélange équimolaire propane/oxygène (les chiffres indiqués correspondent aux nombres de flammes froides observées) [*Newitt et Thornes (1937)*]*.

Ce diagramme montre que trois phénomènes physico-chimiques différents peuvent se produire pour ce mélange :
→ pour des pressions inférieures à 200 Torr (0,25 bar) et des températures basses, il se produit une réaction lente. Dans ce cas, la vitesse de réaction reste modérée, augmentant dans un premier temps puis diminuant avec l'épuisement des réactifs. Des produits intermédiaires tels que des aldéhydes, du CO, … apparaissent progressivement, sans être accompagnés de phénomènes thermiques intenses.
→ pour des pressions supérieures à 400-500 Torr (0,55-0,65 bar), le mélange s'enflamme spontanément, produisant une inflammation de 2^{éme} stade (auto-inflammation précédée par une flamme froide, voir paragraphes 1.1. et 1.2.).
→ entre ces deux zones de température et de pression se trouve le domaine des flammes froides.

1.1. Flammes froides

Une flamme froide correspond à une augmentation rapide et transitoire de la vitesse de réaction qui se superpose à la réaction lente. Ceci se traduit par un pic de température qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés au-dessus de la température de consigne du réacteur ; elle s'accompagne d'un pic de pression en réacteur fermé. A chaque pulsation est associée une émission lumineuse correspondant au spectre du formaldéhyde excité. La flamme peut être unique ou se répéter plusieurs fois jusqu'à épuisement des réactifs.

Ces comportements complexes peuvent s'expliquer par des mécanismes radicalaires en chaîne qui interviennent lors de la combustion des carburants. Si les contraintes expérimentales (instabilité, difficultés liées aux contrôles des paramètres opératoires, …) permettent rarement d'observer plus de deux flammes froides successives, les simulations basées sur des mécanismes chimiques détaillés ne présentent pas ces limitations. Actuellement, les modèles cinétiques détaillés peuvent prédire au moins qualitativement ces pulsations et leurs délais d'apparition. La figure I-2 montre le résultat d'une simulation de l'oxydation du *n*-butane reproduisant la formation de six flammes froides consécutives [*Buda (2006)*].

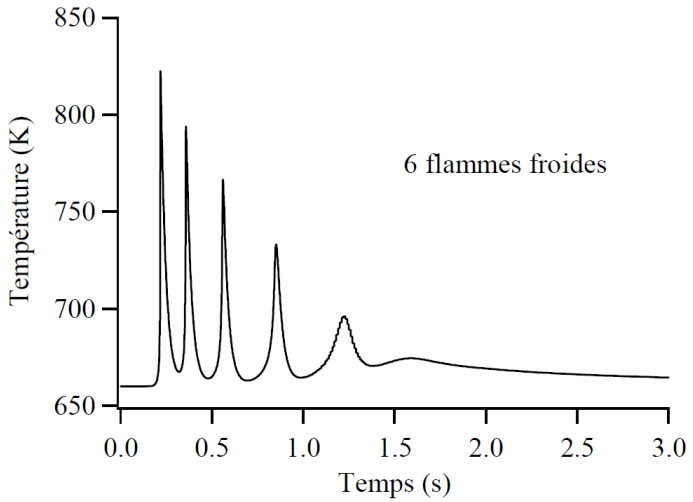


Figure I-2 : Résultat de simulation de la combustion en réacteur fermé d'un mélange n-*butane/oxygène de richesse égale à 3,5 [*Buda (2006)*]*.

1.2. Auto-inflammation

L'auto-inflammation est un phénomène chimique caractérisé le plus souvent par l'apparition d'une flamme résultant de l'émission de lumière d'espèces transitoires en concentration hors d'équilibre. Les vitesses des réactions sont alors très élevées, et la réaction se produit jusqu'à épuisement des réactifs, sans qu'il soit généralement possible d'arrêter la réaction à un stade intermédiaire ou d'isoler des espèces actives.

Un mélange combustible/oxygène placé dans des conditions susceptibles de conduire à une auto-inflammation va évoluer pendant un certain temps avant l'apparition de l'auto-inflammation. Ce temps est appelé délai d'auto-inflammation. L'auto-inflammation peut se produire sans être précédée de flamme froide (inflammation de 1er stade), ou en étant

précédée d'une (inflammation de 2ème stade) ou de deux (inflammation de 3ème stade) flamme(s) froide(s).
La figure I-3 présente des résultats de simulations de l'oxydation du *n*-butane prédisant chacun de ces phénomènes [*Buda (2006)*].

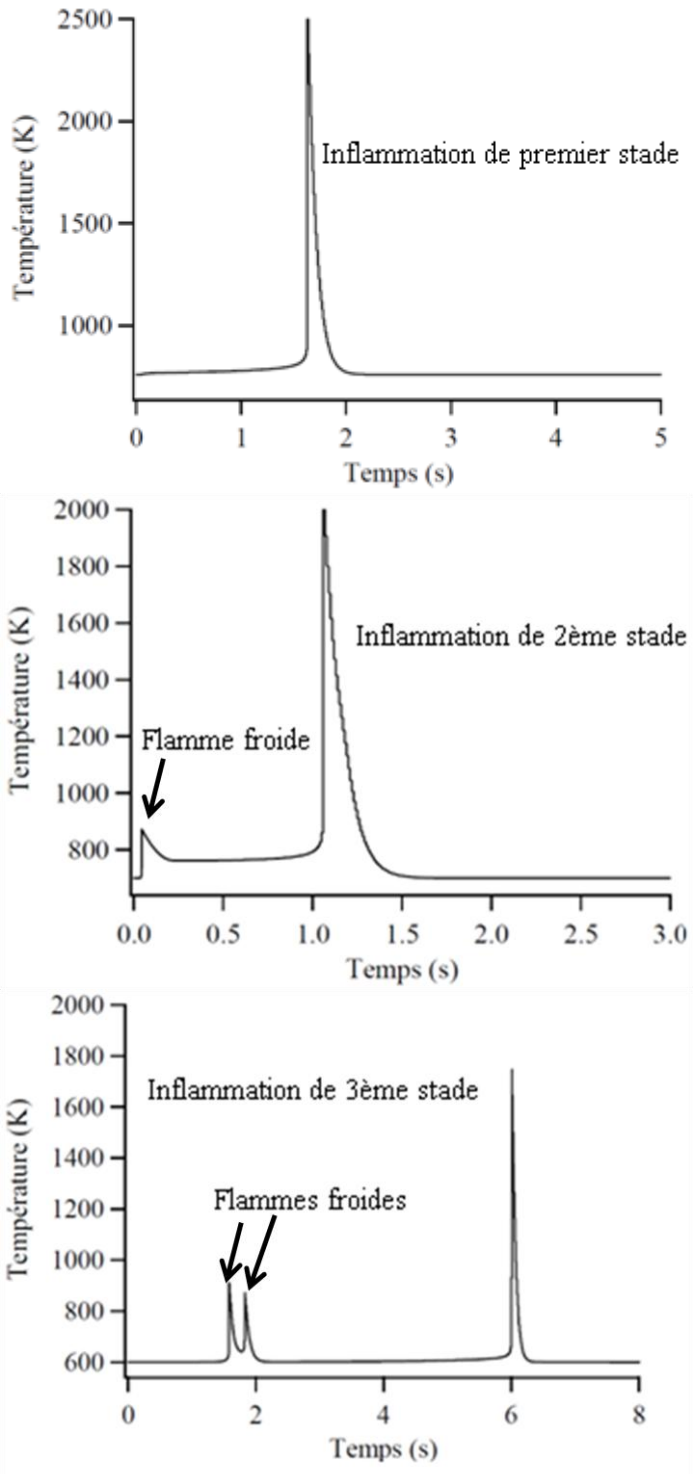


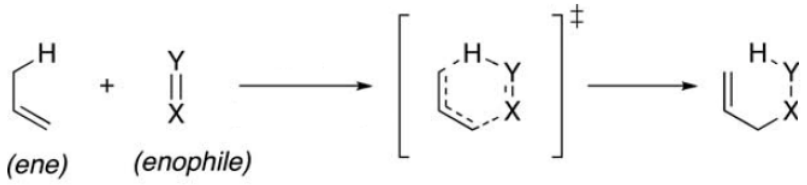
Figure I-3 : Exemples de types d'auto-inflammation simulées pour un mélange n-*butane/oxygène de richesse égale à 3,25 en réacteur fermé [*Buda (2006)*]*.

2. Types de réactions élémentaires

Il est possible de rendre compte des phénomènes décrits au paragraphe précédent par une modélisation de la chimie de la combustion des carburants à basse température. Dans cette partie, nous indiquons les différents types de réactions élémentaires intervenant dans les mécanismes chimiques de combustion[1]. Les données présentées dans ce travail sont issues de *Battin-Leclerc (2009)*.

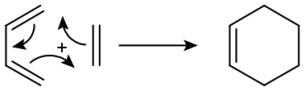
2.1. Réactions moléculaires

Les réactions moléculaires ne font intervenir que des molécules, aussi bien pour les réactifs que pour les produits.
Parmi ces réactions, on trouve :
→ les réactions Alder-ène [*Fernández et Bickelhaupt (2012)*], consistant en l'addition d'une liaison multiple (énophile) sur un alcène (ène) par une réaction concertée à 6 centres :



X=Y: C=C, C≡C, C=O, C=S, C=N, N=N, N=O, S=O,...

→ les réactions de Diels-Alder, consistant en l'addition d'un alcène (diénophile) à un diène conjugué pour former un cycle insaturé à six membres :



→ les réactions de déshydrogénation, formant une insaturation en libérant une molécule d'hydrogène :

$$CH_3CH_3 \leftrightarrows CH_2CH_2 + H_2$$

→ les réactions de déshydratation des alcools :

$$CH_3CH_2OH \leftrightarrows CH_2CH_2 + H_2O$$

→ les réactions d'élimination d'alcool des éthers :

$$CH_3CH_2OCH_3 \leftrightarrows CH_2CH_2 + CH_3OH$$

→ les réactions d'élimination d'acide des esters éthyliques :

[1] Une réaction est dite élémentaire lorsque les produits sont formés directement à partir des réactifs, sans passer par la formation d'espèces intermédiaires stables.

$$CH_3C(O)OCH_2CH_3 \leftrightarrows CH_3C(O)OH + CH_2CH_2$$

Les énergies d'activation de ces réactions moléculaires d'ordre 1 sont généralement de l'ordre de 60 kcal/mol pour des hydrocarbures.

2.2. Amorçages

Les réactions d'amorçage conduisent à la création de radicaux à partir de molécules. Elles peuvent être unimoléculaires ou bimoléculaires :
→ les amorçages unimoléculaires consistent en la rupture homolytique d'une liaison C-C, C-H, C-O, O-O ou O-H :

$$CH_3CH_3 \leftrightarrows 2\ CH_3\bullet$$
$$CH_3OOH \leftrightarrows CH_3O\bullet + \bullet OH$$

→ les amorçages bimoléculaires correspondent généralement à un transfert d'hydrogène, soit d'une molécule organique à une autre, soit d'une molécule organique à l'oxygène :

$$CH_3CHCH_2 + CH_3CHCH_2 \leftrightarrows CH_2\bullet CHCH_2 + CH_3CH_2CH_2\bullet$$
$$CH_3CH_2CH_3 + O_2 \leftrightarrows CH_3CH_2CH_2\bullet + HO_2\bullet$$

Les énergies d'activation des amorçages unimoléculaires des hydrocarbures présents dans les carburants usuels sont généralement comprises entre 70 et 100 kcal/mol (valeurs des énergies de liaison), et celles des amorçages bimoléculaires sont généralement comprises entre 40 et 60 kcal/mol. Ces dernières sont donc les processus prépondérants permettant la production des premiers radicaux lors de la combustion des carburants à basse température. Les amorçages unimoléculaires ne sont généralement importants que pour des températures suffisamment élevées (au-dessus de 1000 K) ou pour former les premiers radicaux dans le cas des décompositions thermiques en l'absence d'oxygène.
Un type de réaction d'amorçage unimoléculaire joue cependant un rôle important à basse température, dans le cas de la décomposition des fonctions hydroperoxydes : la réaction de coupure de la liaison O-O de ces molécules possède en effet une énergie d'activation particulièrement basse (environ 40 kcal/mol) et conduit à une multiplication du nombre de radicaux lors de la combustion à basse température, ce qui en fait une réaction particulièrement importante de « branchement dégénéré » (voir paragraphe 3.1.).

2.3. Additions

Les atomes (•H) et les radicaux comprenant quelques atomes (•OH, $HO_2\bullet$, $\bullet CH_3$, …) peuvent s'additionner sur une liaison multiple :

$$CH_2CH_2 + \bullet H \leftrightarrows CH_3CH_2\bullet$$

Le rôle de ces réactions est particulièrement important à basse température (en-dessous de 1000 K), du fait de leurs faibles énergies d'activation : d'environ 1 kcal/mol pour le radical •OH à environ 15 kcal/mol pour le radical $HO_2\bullet$ dans le cas du propène [*Heyberger et al. (2001)*].

2.4. Additions sur la molécule d'oxygène

Un radical peut s'additionner sur l'oxygène pour conduire à un radical peroxyle :

$$CH_3CH_2\bullet + O_2 \leftrightarrows CH_3CH_2OO\bullet$$

Ces réactions ont une énergie d'activation proche de 0 et sont réversibles. Compte-tenu de leur caractère exothermique et de la stœchiométrie, elles sont favorisées par des températures basses et des pressions élevées. Elles deviennent généralement négligeables au-dessus de 900 K.

2.5. Isomérisations

Lors d'une isomérisation, le centre radicalaire d'une espèce se déplace d'un atome (carbone ou oxygène principalement) à un autre par un transfert intramoléculaire d'hydrogène :

$$CH_3CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_2\bullet CH_2OOH$$

Les énergies d'activation de ces réactions sont très variables (de 10 à 40 kcal/mol) et dépendent de la nature de l'atome d'hydrogène transféré ainsi que de la structure et du nombre d'atomes contenus dans la partie cyclique de l'état de transition. Ces réactions seront largement décrites dans le cadre de ce travail de thèse, notamment les isomérisations des radicaux alkylperoxyles en hydroperoxyalkyles (cas de la réaction présentée ci-dessus).

2.6. β-scissions

Une β-scission consiste en la rupture d'une liaison située en β d'un point radicalaire, conduisant à la formation d'un radical plus petit et d'une espèce insaturée :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\bullet \leftrightarrows CH_3CH_2\bullet + CH_2CH_2$$

Les énergies d'activation des réactions de cassure d'une liaison C-C sont généralement comprises entre 30 et 40 kcal/mol, ce qui peut en faire des réactions concurrentes aux réactions d'isomérisation.

2.7. Décompositions en éthers cycliques

Les radicaux hydroperoxyalkyles et dihydroperoxyalkyles peuvent se cycliser pour former un éther cyclique et un radical hydroxyle :

$$CH_2\bullet CH_2OOH \leftrightarrows \triangle^{O} + \bullet OH$$

Ces réactions jouent un rôle principalement à basse température (en-dessous de 900 K), là où la concentration de ces réactifs est suffisamment importante.

2.8. Oxydations

Le terme d'oxydation renvoie généralement à l'arrachage par une molécule d'oxygène d'un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone en α de l'atome de carbone portant le point radicalaire d'un radical alkyle[2] :

$$CH_3CH_2\bullet + O_2 \leftrightarrows CH_2CH_2 + HO_2\bullet$$

Les énergies d'activation de ces réactions peuvent aller de 5 à 15 kcal/mol.

Les radicaux peroxyles peuvent conduire aux mêmes produits par un processus intramoléculaire :

$$CH_3CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_2CH_2 + HO_2\bullet$$

Les énergies d'activation de ces réactions sont généralement comprises entre 20 et 40 kcal/mol.

2.9. Métathèses

Les métathèses consistent en l'arrachage d'un atome d'hydrogène d'une molécule par un radical ou un atome :

$$CH_3CH_3 + \bullet OH \leftrightarrows CH_3CH_2\bullet + H_2O$$

Ces processus sont très importants et permettent d'expliquer en grande partie la consommation des réactifs.

2.10. Combinaisons

Une combinaison est une réaction entre deux radicaux conduisant à la formation d'une molécule :

$$CH_2\bullet CHCH_2 + HO_2\bullet \leftrightarrows CH_2(OOH)CHCH_2$$

Ces réactions sont sans barrière.

2.11. Dismutations

Une dismutation est une réaction entre deux radicaux conduisant à la formation de deux molécules :

$$CH_2\bullet CHCH_2 + HO_2\bullet \leftrightarrows CH_3CHCH_2 + O_2$$

Comme pour les combinaisons, ces réactions ont une énergie d'activation proche de 0.

[2] Un atome est en α d'un autre atome lorsqu'il existe entre eux une liaison chimique.

3. Structures des mécanismes de combustion des hydrocarbures à basse température

Les processus décrits précédemment interviennent dans la modélisation de la chimie de la combustion des carburants à basse température dans le cadre de mécanismes radicalaires complexes. Les processus jouant les rôles les plus importants évoluent avec la température. Nous allons maintenant étudier les mécanismes de combustion des alcanes à basse température, puis nous présenterons les spécificités associées à la combustion des alcènes à basse température [*Walker et Morley (1997)* ; *Zádor et al. (2011)*].

3.1. Alcanes

La combustion des alcanes peut être décrite à l'aide de mécanismes radicalaires en chaînes mettant en jeu un certain nombre de processus élémentaires décrits précédemment (voir paragraphe 2.) [*Buda et al. (2005)*]. La figure I-4 représente schématiquement le mécanisme de combustion des alcanes à basse température.

Des radicaux alkyles R• sont formés à partir d'alcanes RH par des réactions d'amorçage bimoléculaire avec l'oxygène et/ou des réactions de métathèses (principalement avec le radical •OH à basse température). Ces radicaux peuvent subir une oxydation directe conduisant à la formation d'un alcène et d'un radical HO_2•, peu réactif à basse température :

$$R\bullet + O_2 \rightarrow \text{alcène} + HO_2\bullet$$

Les oxydations directes à partir des radicaux alkyles étant cependant difficiles, les radicaux alkyles vont principalement réagir par addition d'oxygène, pour conduire à la formation de radicaux alkylperoxyles ROO•* chimiquement activés (produits de l'addition non-stabilisés). Ces radicaux peuvent ensuite se décomposer directement en alcène + HO_2• ou se stabiliser par collision avec les molécules du système :

$$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet^* \rightarrow \text{alcène} + HO_2\bullet$$
$$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet^* + M \rightarrow ROO\bullet + M$$

Comme une compétition existe entre stabilisation et décomposition, ces réactions dépendent de la pression. Les réactions de décomposition faisant intervenir une (voire plusieurs) espèce(s) intermédiaire(s) excitée(s), sans stabilisation par collision, sont appelées des réactions directes formelles [*Zádor et al. (2011)*]. Elles concernent également *a priori* des voies de décomposition des radicaux alkylperoxyles autres que celles conduisant à des alcènes (par exemple celles conduisant à des éthers cycliques), mais Klippenstein et ses collaborateurs ont montrés qu'elles sont négligeables pour ces autres chemins de décomposition [*Goldsmith et al. (2012)*] dans le cas du système $\bullet C_3H_7+O_2$.
Le radical alkylperoxyle stabilisé peut à son tour se décomposer en alcène + HO_2• :

$$ROO\bullet \rightarrow \text{alcène} + HO_2\bullet$$

Les radicaux alkylperoxyles peuvent par ailleurs donner par dismutation avec HO_2• des hydroperoxydes qui par rupture de la liaison peroxydique se décomposent en un radical

alkoxyle et un radical •OH. Ils peuvent également s'isomériser en radicaux hydroperoxyalkyles •QOOH. Ces radicaux peuvent se décomposer unimoléculairement en formant des molécules oxygénées et des radicaux •OH. Parmi ces processus, la formation d'éthers cycliques représente un processus important. Ils peuvent également additionner à nouveau de l'oxygène, pour former des radicaux hydroperoxyperoxyalkyles •OOQOOH. Ces radicaux peuvent se décomposer pour former deux radicaux •OH, en passant par la formation d'un ketohydroperoxyde (KHP). Il y a donc multiplication du nombre de radicaux, ce qui accélère la réaction (phénomène d'auto-accélération).

Lorsque la température augmente, l'addition des radicaux alkyles sur l'oxygène devient réversible, ce qui favorise la réaction d'oxydation directe de ces radicaux, conduisant à la formation d'alcènes et de radicaux HO_2• peu réactifs dans ce domaine de température. Ces derniers vont principalement conduire à des terminaisons ou à des dismutations pour former H_2O_2. La réactivité va alors diminuer avec la température, ce qui conduit à une zone de température appelée communément « coefficient négatif de température » (Negative Temperature Coefficient, NTC)[3].
Cette zone de température se termine lorsque H_2O_2 commence à se décomposer pour former deux radicaux •OH. La réactivité augmente alors à nouveau avec la température.

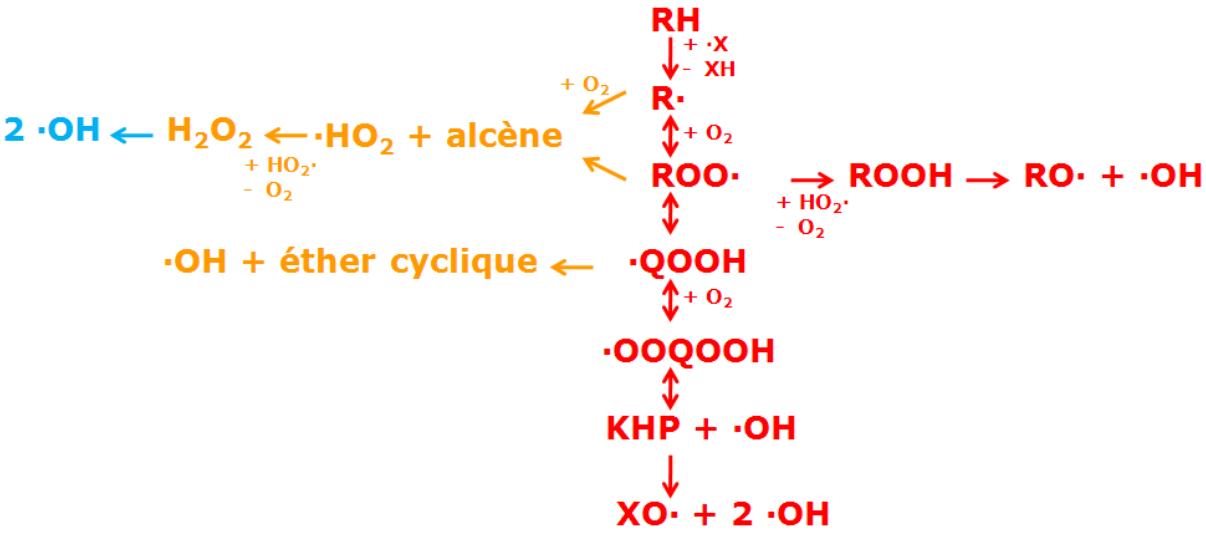


*Figure I-4 : Représentation schématique du mécanisme de combustion des alcanes à basse température [*Battin-Leclerc (2008)*].*

3.2. Alcènes

Dans ce travail, nous avons étudié la chimie des alcanes mais également celle, moins bien connue et plus complexe, des alcènes. Deux processus principaux initient la chimie de ces espèces : l'addition d'un radical (principalement le radical •OH) et la métathèse.

3.2.1. Addition du radical hydroxyle

Un alcène peut additionner •OH d'un côté ou de l'autre de la double liaison. Ce processus peut être suivi de l'addition sur l'oxygène : on retrouve alors une chimie proche de

[3] Cette diminution de la réactivité avec l'augmentation de la température permet de comprendre le phénomène des flammes froides.

la chimie des alcanes, avec quelques réactions spécifiques comme les réactions de Waddington, qui consiste en un transfert de l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle vers la fonction peroxyle pour former une fonction alkoxyle et une fonction hydroperoxyde. Le produit formé se décompose rapidement par β-scission en une fonction carbonyle et un radical α-QOOH[4]. Ce dernier est instable et se décompose en une fonction carbonyle et un radical •OH (figure I-5).

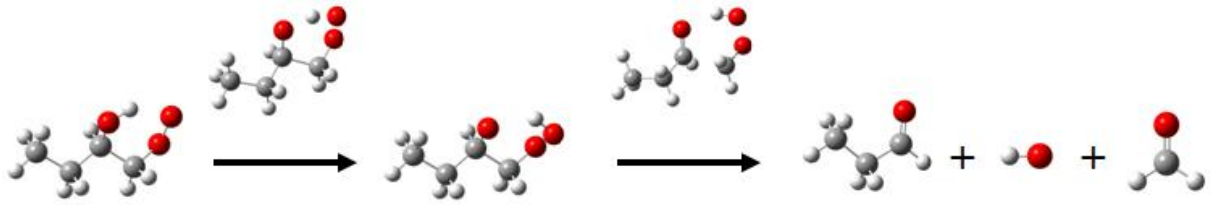


Figure I-5 : Exemple d'une réaction de Waddington.

3.2.2. Métathèse

La métathèse d'un alcène conduit à différent types de radicaux :
→ l'arrachage d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone portant la double liaison forme un radical vinylique. Ce processus est très difficile à basse température et est habituellement négligé.
→ l'arrachage d'un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone extérieur à la double liaison et ne générant pas de résonnance forme un radical alkenyle. La chimie de ce type d'espèce implique les mêmes processus élémentaires que dans le cas des alcanes, avec cependant une complexité accrue du fait de la double liaison, figée dans une position cis ou trans (la position trans étant généralement la plus stable) et au voisinage de laquelle la réactivité est modifiée [*Bounaceur et al. (2009)*]. L'effet de l'insaturation diminue cependant avec l'augmentation de la taille de la chaîne alkyle.
→ l'arrache d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone en α d'un atome de carbone portant la double liaison forme un radical stabilisé par résonnance. Dans ce cas, les rotations internes sont possibles autour de l'insaturation. Ces espèces subiront principalement des terminaisons avec de petits radicaux.

4. Principaux modèles de la littérature sur la combustion des alcanes et des alcènes à basse température

4.1. Alcanes

Les premiers mécanismes chimiques capables de rendre compte de phénomènes tels que le coefficient négatif de température ou les flammes froides sont apparus dans les années 70, avec notamment le modèle Shell [*Halstead et al. (1975)*]. Ces mécanismes étaient basés

[4] Un radical α-QOOH est un radical QOOH pour lequel le point radicalaire est porté par l'atome de carbone en α de la fonction hydroperoxyle.

sur des réactions formelles, incluant des étapes d'amorçage, de propagation, de branchement dégénéré et de terminaison, avec des paramètres cinétiques ajustés empiriquement. A la suite de ce premier développement, des progrès ont été réalisés dans le développement de mécanismes réduits *a priori*, incluant des réactions élémentaires mais faisant appel à des espèces globalisées [*Cox et Cole (1985)* ; *Hu et Keck (1987)* ; *Griffiths (1995)*]. Il convient de noter que le modèle de *Griffiths (1995)* distinguait cependant les différents types de radicaux alkyles, ainsi que les diverses réactions d'isomérisations de radicaux alkylperoxyles. Celui de *Hu et Keck (1987)* a été récemment revisité par *Tanaka et al. (2003)* pour produire un modèle incluant 32 espèces et 55 réactions avec une bonne prédiction des principaux comportements en termes d'auto-inflammation du *n*-heptane, de l'*iso*-octane et de leurs mélanges. Le développement de ces anciens modèles réduits a joué un rôle important pour l'écriture des modèles cinétiques détaillés qui ont ensuite été construits.

Depuis leur première modélisation de l'oxydation du *n*-butane aux températures basses et intermédiaires en 1988 [*Pitz et al. (1988)*], l'équipe de Westbrook et Pitz de Livermore ont réalisés de nombreux travaux concernant la modélisation de l'oxydation et de l'auto-inflammation des alcanes à basse température. Ils ont étudié les isomères du pentane [*Ribaucour et al. (2000a)* ; *Curran et al. (1996a)* ; *Wang et al. (1999)*] et de l'hexane [*Curran et al. (1996b)*], mais les plus grands progrès ont été réalisés pour le *n*-heptane [*Curran et al. (1998)*], l'*iso*-octane [*Curran et al. (2002)*] et les isomères de l'heptane [*Westbrook et al. (2002)*]. La taille des mécanismes ainsi construits est importante : 2450 réactions impliquant 550 espèces pour le mécanisme du *n*-heptane et 3600 réactions impliquant 860 espèces pour le mécanisme de l'*iso*-octane. Leurs mécanismes ont été développés selon une démarche systématique en utilisant des classes de réactions définies. Cette méthode est proche de celle de la génération automatique (voir paragraphe 5.) qui a aussi été souvent utilisée pour produire des modèles de l'oxydation d'alcanes [*Buda et al. (2005), Ranzi et al. (1995), Ranzi et al. (1997)*].

D'autres mécanismes ont été construits qui ne peuvent pas être analysés en termes de classes de réactions. Un mécanisme a été proposé par *Kojima (1994)* pour le *n*-butane et un autre pour le *n*-pentane par *Ribaucour et al. (2000b).*

4.2. Alcènes

Les premiers mécanismes cinétiques détaillés de l'oxydation d'un alcène plus grand que l'éthylène ont été proposés pour le propène. Les premiers travaux ont été réalisés par l'équipe de Livermore en 1989, avec un mécanisme qui ne considérait qu'une seule addition sur l'oxygène [*Wilk et al. (1989)*]. Dix ans plus tard, notre équipe a proposé un autre mécanisme de l'oxydation du propène [*Heyberger et al. (2001)*]. Le but de ces deux mécanismes était de reproduire les résultats obtenus en réacteur fermé entre 580 et 740 K par *Wilk et al. (1987)*. Le mécanisme de Nancy a montré que le NTC observé était principalement dû à la réversibilité de l'addition sur l'oxygène du radical hydroxyalkyle ($\bullet C_3H_6OH$) qui, par un mécanisme similaire à celui des radicaux alkyles et faisant intervenir deux additions sur l'oxygène, conduit à la formation d'agents de branchements (paragraphe 3.2.).

En ce qui concerne les alcènes à 4 atomes de carbone, un mécanisme d'oxydation à basse température du 1-butène, du 2-butène et de l'*iso*-butène a été proposé par *Pitz et al. (1991)* pour modéliser la formation de produits de combustion dans un moteur. Deux mécanismes avaient été proposés par *Dagaut et Cathonnet (1998)* et par *Baugé et al. (1998)*

pour modéliser l'oxydation de l'*iso*-butène dans des réacteurs agités à jets gazeux. Cependant, bien qu'ils aient pour but de modéliser certains résultats expérimentaux obtenus en-dessous de 900 K, ces deux mécanismes ne considéraient que des réactions de haute température.

La première étude théorique de l'oxydation des alcènes à 5 atomes de carbone a été publiée par *Ribaucour et al. (2000b)*. Un mécanisme incluant 888 réactions et 179 espèces a été proposé pour reproduire des délais d'auto-inflammation mesurés en machine à compression rapide [*Minetti et al. (1999)*]. Le modèle prédit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux, mais la zone du NTC n'est pas bien reproduite. Les métathèses des atomes d'hydrogène alkyliques, les isomérisations des radicaux alkylperoxyles résultants des additions successives de radicaux hydroxyles et d'oxygène moléculaire ou la formation d'éthers cycliques insaturés n'ont pas été considérées par ce modèle.

Un modèle de l'oxydation du 1-pentène a été publié par l'équipe de Ranzi et Faravelli [*Mehl et al. (2006a)* ; *Mehl et al. (2006b)*] avec des validations en machine à compression rapide [*Minetti et al. (1999)*]. Peu d'informations sont cependant données concernant la construction du mécanisme. L'oxydation du *n*-hexène a également été récemment été étudiée par *Mehl et al. (2008)*.

Touchard et al. (2005) ont proposé des mécanismes pour le 1-pentène et le 1-hexène, qui incluent respectivement 3385 réactions impliquant 837 espèces et 4526 réactions impliquant 1250 espèces. Ces mécanismes ont été validés à partir de mesures de délais d'auto-inflammation du 1-pentène [*Minetti et al. (1999)*] et du 1-hexène [*Vanhove et al. (2005)*] en machine à compression rapide, et de résultats expérimentaux relatifs à l'oxydation du 1-pentène dans un réacteur piston [*Prabhu et al. (1996)*]. Enfin, *Bounaceur et al. (2009)* ont construit des mécanismes pour trois isomères de l'hexène et de trois isomères de l'heptène.

5. Logiciels de génération automatique

L'élaboration des mécanismes détaillés de combustion nécessite de faire face à la complexité qui leur est inhérente, notamment à basse température (500–900 K), où interviennent des centaines d'espèces et des milliers de réactions élémentaires (paragraphe 4.). En effet, en partant d'une réaction d'amorçage, il est nécessaire d'envisager pour les produits de cette réaction l'ensemble des réactions élémentaires décrites dans le paragraphe 2., ce qui conduit à de nouvelles espèces auxquelles il faudra appliquer la même procédure, conduisant ainsi à une augmentation exponentielle du nombre de réactions. Le recours à des logiciels de génération automatique est alors nécessaire. Ils font appel à des règles de génération des réactions élémentaires, et à des corrélations permettant d'estimer les données thermodynamiques et cinétiques associés. Ces logiciels sont présentés dans les articles de revue de *Battin-Leclerc (2008)* et *Battin-Leclerc (2011)* ; dans le cadre de mémoire, nous ne développerons que l'un d'entre eux, celui du logiciel EXGAS développé à Nancy, et qui a été utilisé au cours de ce travail.

5.1. Structure du logiciel EXGAS

Depuis plusieurs années, l'équipe de cinétique de combustion (KinCom) du LRGP développe un logiciel, EXGAS [*Warth et al. (1998) ; Battin–Leclerc et al. (2000)*], permettant

la génération automatique de mécanismes chimiques détaillés (voir figure I-6) pour la combustion en phase gazeuse d'alcanes [*Buda et al. (2005)*], d'alcènes [*Heyberger et al. (2001)*] et d'esters méthyliques [*Glaude et al. (2010)*] :

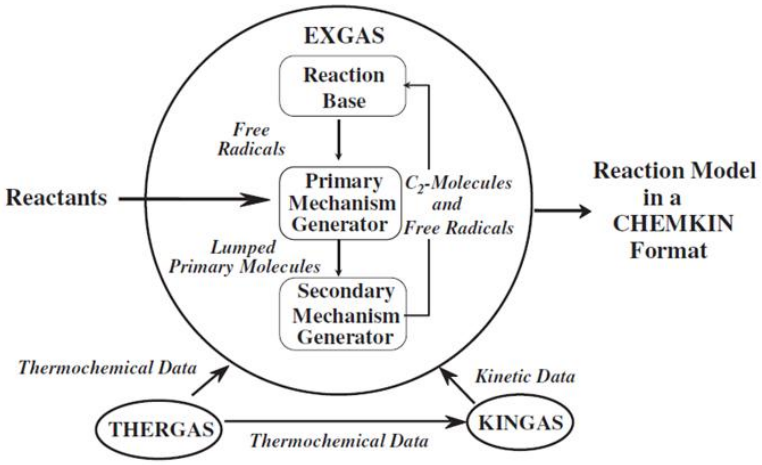


Figure I-6 : Représentation schématique du logiciel EXGAS.

Le logiciel EXGAS utilise en entrée les différents réactifs : combustibles (alcanes, alcènes, …) et comburant (oxygène). Le mécanisme peut être décomposé en trois parties distinctes qui sont présentées de manière simplifiée :

→ dans un mécanisme primaire, le logiciel génère de façon exhaustive l'ensemble des réactions élémentaires primaires impliquant les réactifs et les radicaux qui en découlent à partir de processus élémentaires génériques ;

→ le mécanisme secondaire décrit les réactions de consommation des produits moléculaires du mécanisme primaire. Dans ce mécanisme, certaines espèces de même formule brute et comportant les mêmes groupements fonctionnels sont regroupées en une seule et même espèce. De même certaines réactions élémentaires successives de dégradation d'une molécule sont globalisées, conduisant directement à la formation de petites molécules ou de petits radicaux.

→ une base C_0-C_2 [*Barbe et al. (1995)*], mise à jour régulièrement, décrit finalement les réactions des petites espèces contenant moins de 3 atomes de carbone.

Par ailleurs, les données thermodynamiques associées aux espèces sont évaluées à l'aide du logiciel Thergas, et les constantes de vitesse sont obtenues à partir des corrélations du logiciel Kingas décrites plus loin.

5.1.1. Mécanisme primaire

Pour construire ce mécanisme, le logiciel génère les réactions d'amorçage des réactifs initiaux. Les réactions de propagation des radicaux ainsi formés sont alors écrites sur la base des processus élémentaires génériques (voir paragraphe 2.) susceptibles de leur être appliqués, ce qui produit de nouveaux radicaux auxquels le même traitement est appliqué de façon itérative (figure I-7). Lors de cette étape, des molécules sont formées (molécules primaires) et leurs réactions de consommation sont alors écrites dans un mécanisme secondaire.

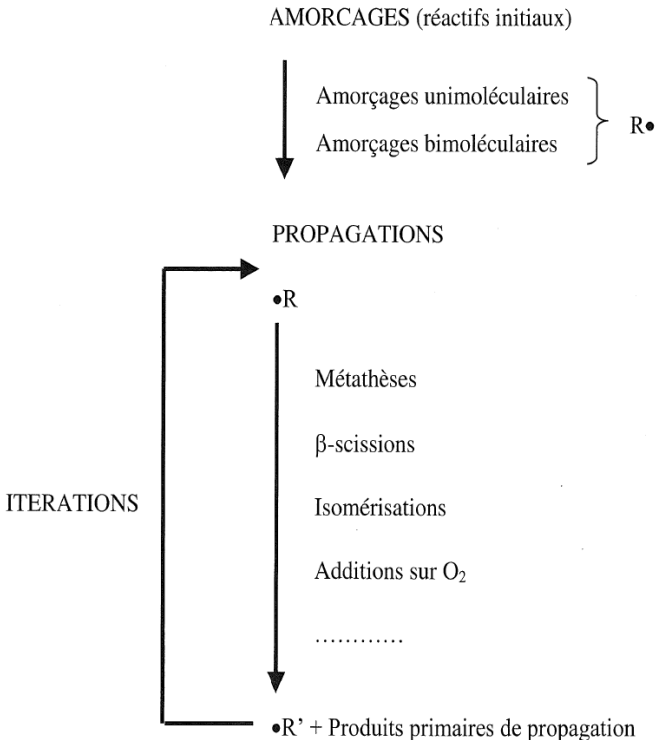


*Figure I-7 : Procédure itérative de construction du mécanisme primaire [*Scacchi et al. (2011)*].*

En fonction du domaine de température étudié, il est possible à partir du logiciel EXGAS de sélectionner uniquement les réactions susceptibles de jouer un rôle cinétique significatif et aussi de limiter *a priori* la taille du mécanisme primaire.

5.1.2. Mécanisme secondaire

Le mécanisme secondaire permet de prendre en compte les réactions de combustion des produits primaires. Afin de ne pas augmenter démesurément la taille du modèle, le mécanisme chimique n'est pas écrit de façon exhaustive.

Deux approches sont considérées dans le logiciel EXGAS pour réduire la taille des mécanismes :
→ une réduction du nombre d'espèces considérées, en regroupant certaines espèces possédant la même formule brute et les mêmes fonctions chimiques ;
→ une réduction du nombre de processus décrivant la décomposition d'une espèce donnée, en ne considérant que la voie principale de formation, et en l'écrivant sous la forme d'un processus globalisé conduisant directement à la formation de petites espèces et ayant pour loi de vitesse celle du premier processus supposé cinétiquement limitant.

5.1.3. Base C_0-C_2

Les réactions élémentaires associées aux petites espèces sont trop spécifiques pour pouvoir être générées automatiquement. Par ailleurs, elles sont en nombre suffisamment réduit et ont fait l'objet de suffisamment d'études pour que la construction de bases de réactions décrivant l'ensemble des processus connus de dégradation de ces espèces soit rendue possible. La base C_0-C_2 regroupe l'ensemble des réactions mettant en jeu des

molécules et radicaux possédant moins de trois atomes de carbone, et est régulièrement mise à jour.

5.2. Evaluation par le logiciel EXGAS des grandeurs thermochimiques et cinétiques

Les constantes de vitesse sont des données indispensables à tout mécanisme cinétique pour calculer la vitesse de formation ou de consommation des espèces. Les données thermodynamiques permettent quant à elles de prendre en compte les effets thermiques et de calculer la vitesse des réactions inverses. En effet, pour une réaction élémentaire donnée, la constante de vitesse directe est reliée à la constante de vitesse inverse par la relation :

$$K_C = \frac{k_{directe}}{k_{inverse}} \cdot c_0^{-\Delta n} \tag{1.1}$$

Avec K_C la constante d'équilibre dans l'échelle des concentrations, $k_{directe}$ la constante de vitesse directe, $k_{inverse}$ la constante de vitesse inverse, c_0 est une concentration unitaire égale à 1 mol/L et Δn est la différence de stœchiométrie entre produits et réactifs.

Compte-tenu du grand nombre de réactions mises en jeu, les données thermodynamiques et cinétiques ne sont, la plupart du temps, pas disponibles dans la littérature. Elles doivent alors être estimées par des corrélations construites sur la base d'un nombre plus restreint de données de référence. Nous allons présenter dans cette partie les méthodes utilisées pour effectuer ces estimations.

5.2.1. Groupes de Benson

Les grandeurs thermodynamiques ($\Delta_f H°_{298K}$, $S°_{298K}$, $C°_P$) sont estimées par additivité de groupes en utilisant la méthode développée par *Benson (1976)*.

Dans le cas d'une molécule, cette méthode consiste à décomposer l'espèce en groupes auxquels sont associés des contributions spécifiques à l'enthalpie de formation, à l'entropie et à la capacité calorifique, qui par sommation fournissent une évaluation des grandeurs thermochimiques. Des facteurs tels que la présence de cycles, les conformations cis, les interactions gauche ou ortho (cycles benzéniques) sont pris en compte à travers des corrections spécifiques. D'autres facteurs sont également pris en compte pour le calcul de l'entropie tels que les nombres de symétries externes et internes et le nombre d'isomères optiques.

Dans le cas d'un radical, il n'existe que très peu de groupes « radicalaires » et l'approche consiste à calculer les propriétés thermochimiques du radical par comparaison avec la molécule correspondante. L'enthalpie de formation d'un radical R• est ainsi déterminée à partir de celle de la molécule parent RH:

$$\mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{R}\bullet + \bullet\mathrm{H}$$

$$\Delta_f H^0(\mathrm{R}\cdot) = EDL - \Delta_f H^0(\cdot\,\mathrm{H}) + \Delta_f H^0(\mathrm{RH}) \tag{1.2}$$

L'enthalpie de formation de l'hydrogène atomique est connue et vaut 52,1 kcal/mol. Un grand nombre d'énergies de liaison sont référencées dans la littérature pour les systèmes C/H/O/N [*Luo (2002)*].
Le calcul de l'entropie et de la capacité calorifique se fait par une analyse vibrationnelle différentielle. Cette procédure consiste à estimer les différences par rapport à la molécule parent associées aux différentes contributions (translations, rotations internes et externes, vibrations, mouvement électronique, …) et nécessite une connaissance fine de la structure moléculaire.

5.2.2. Corrélations structure-réactivité

Les données cinétiques (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) sont estimées par des corrélations de type structure-réactivité. Elles consistent, pour un type de réaction donné, à retenir les paramètres structurels des réactifs et/ou de l'état de transition les plus sensibles par rapport à la vitesse de la réaction, et à fournir pour chaque combinaison de ces paramètres une valeur de la constante de vitesse.

A titre d'exemple, le calcul de la constante de vitesse de la réaction de formation du radical 1-hydroperoxy-3-butyle à partir du radical 1-butylperoxyle (figure I-8) fait appel à la corrélation structure-réactivité des réactions d'isomérisation.

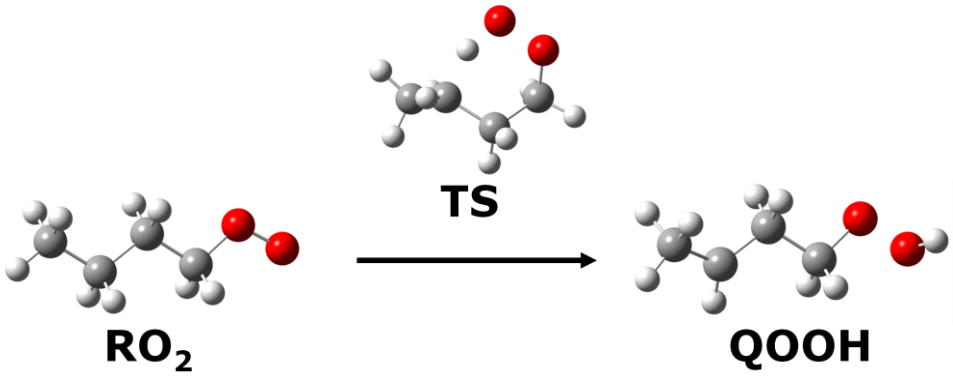


Figure I-8 : Exemple de réaction d'isomérisation.

Le calcul du facteur pré-exponentiel fait appel à l'équation proposée par O'Neal [*Brocard et al. (1983)*] qui a proposé une estimation du terme entropique intervenant dans la théorie du complexe activé :

$$A(s^{-1}) = e^{1}\frac{k_B T}{h} \times rpd \times exp\left(\frac{\Delta n_{i\,rot}^{\neq} \times \sigma}{R}\right) \qquad (1.3)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, h la constante de Planck, rpd (« reaction path degeneracy ») le nombre d'atomes d'hydrogène transférables, $\Delta n_{i\,rot}^{\neq}$ la variation du nombre de rotations internes entre l'état de transition et le réactif et σ (3,5 cal/mol/K) une constante représentant la contribution d'entropie moyenne à l'entropie d'activation pour une rotation interne ajoutée ou supprimée.

Le calcul de l'énergie d'activation se fait par la sommation de ces deux contributions :

→ la première prend en compte le type d'hydrogène arraché (primaire, secondaire ou tertiaire) et la nature du groupement radicalaire qui arrache cet atome d'hydrogène (alkyle, vinyle, …) ;
→ la seconde correspond à la taille de la partie cyclique de l'état de transition et quantifie la tension du cycle qui doit se former pour que la réaction ait lieu.
Ainsi, dans l'exemple de la figure I-8, le type d'hydrogène arraché est secondaire et le groupement radicalaire est de type RO_2•, ce qui conduit à une estimation de la contribution à l'énergie d'activation égale à 17 kcal/mol (figure I-9) [*Buda et al. (2005)*]. D'autre part, l'état de transition fait intervenir un cycle contenant 6 atomes dont 2 atomes d'oxygène : la contribution à l'énergie d'activation est estimée à 8,5 kcal/mol (figure I-9). Au final, l'énergie d'activation prise en compte pour la réaction de la figure I-8 sera égale à 25,5 kcal/mol.

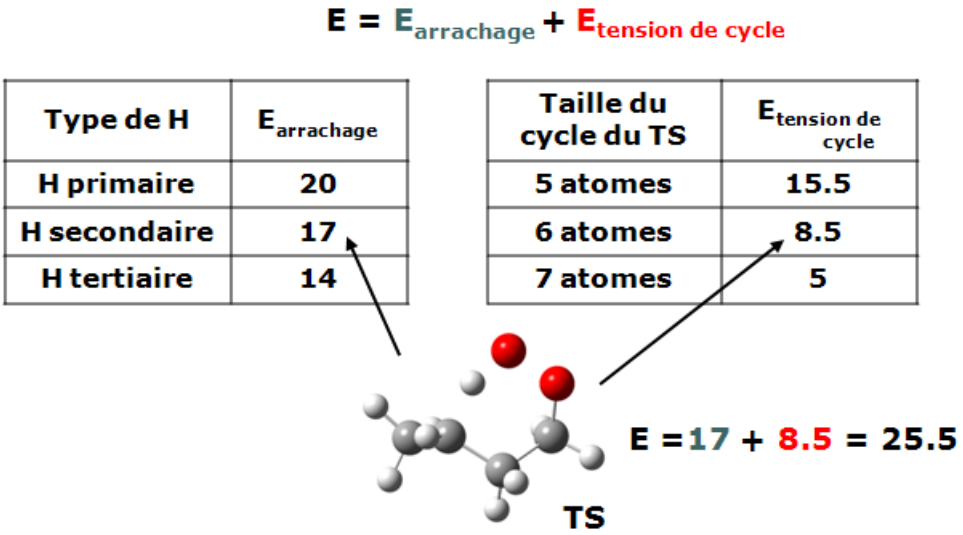


Figure I-9 : Calcul de l'énergie d'activation (en kcal/mol) d'une réaction d'isomérisation (valeurs proposées par Buda et al. (2005)*).*

6. Performance des modèles actuels de la littérature

Dans cette partie, nous allons discuter les performances des modèles actuels, par comparaison des résultats de simulations issus de ces modèles avec des résultats expérimentaux récents de notre laboratoire sur la combustion du propane et du *n*-butane à basse température obtenus en réacteur agité à jets gazeux. Ces expériences, réalisées en dehors du cadre de cette thèse, ont permis de quantifier un grand nombre de produits de combustion majeurs et mineurs. Cette confrontation nous permettra d'identifier les défauts des mécanismes actuels et de proposer une démarche théorique pour améliorer la précision des modèles et obtenir des données cinétiques et thermodynamiques plus fiables.

6.1. Résultats préliminaire de simulations

Les simulations ont été réalisées à l'aide du programme PSR du logiciel CHEMKIN II [*Kee et al. (1993)*]. Le fonctionnement de ce logiciel est décrit en annexe 1.

6.1.1. Oxydation du propane

Les expériences [*Cord et al. (2012)*] ont été réalisées par Benoît Husson, un doctorant de notre laboratoire, dans un réacteur agité à jets gazeux en quartz d'un volume d'environ 90 cm^3, pouvant être considéré comme un réacteur parfaitement agité.
Les méthodes analytiques utilisées sont identiques à celles précédemment utilisées pour la combustion du *n*-butane [*Herbinet et al. (2011)*] et font intervenir deux systèmes de quantification très différents : des expériences réalisées à Nancy font appel à la chromatographie en phase gazeuse couplée à différents types de détection (ionisation de flamme, conductivité thermique et spectrométrie de masse), et d'autres réalisées à Hefei utilisent la spectrométrie de masse à temps de vol avec ionisation par radiation synchrotron. Ces deux méthodes sont complémentaires, la première permettant une bonne quantification d'un nombre réduit d'espèces, alors que la seconde permet de détecter un grand nombre d'espèces[5], bien que la quantification puisse parfois être rendue difficile par la méconnaissance de la section efficace et que la séparation des isomères puisse être plus difficile que par chromatographie.
Le temps de passage était de 6 s, la pression de 1 bar, et la température variait de 550 à 730 K. Le mélange stœchiométrique propane/oxygène a été dilué dans l'hélium pour les expériences réalisées à Nancy et dans l'argon pour celles réalisées en collaboration avec le National Synchrotron Radiation Laboratory (University of Science and Technology of China, Hefei). La fraction molaire de propane était de 12% à l'entrée du réacteur.

La figure I-10 présente l'évolution de la fraction molaire de certaines espèces en fonction de la température. La simulation basée sur le mécanisme issu du logiciel EXGAS conduit à une surestimation de la réactivité, ce qui semble se répercuter sur des produits majeurs tels que CO. D'autres produits sont sous-estimés, par exemple le formaldéhyde. Les profils simulés d'éthers cycliques à trois atomes de carbone sont surestimés et présentent des pics décalés vers les plus hautes températures. Notons par ailleurs que certaines espèces, comme l'acide acétique, sont quantifiées expérimentalement (fraction maximale d'environ $1{,}5 \cdot 10^{-4}$) mais ne sont pas pris en compte dans le mécanisme issu du logiciel EXGAS.

[5] Notre équipe a ainsi pu récemment prouver par cette technique la formation de ketohydroperoxydes postulés dans le mécanisme de formation des alcanes [*Battin-Leclerc et al. (2010)*].

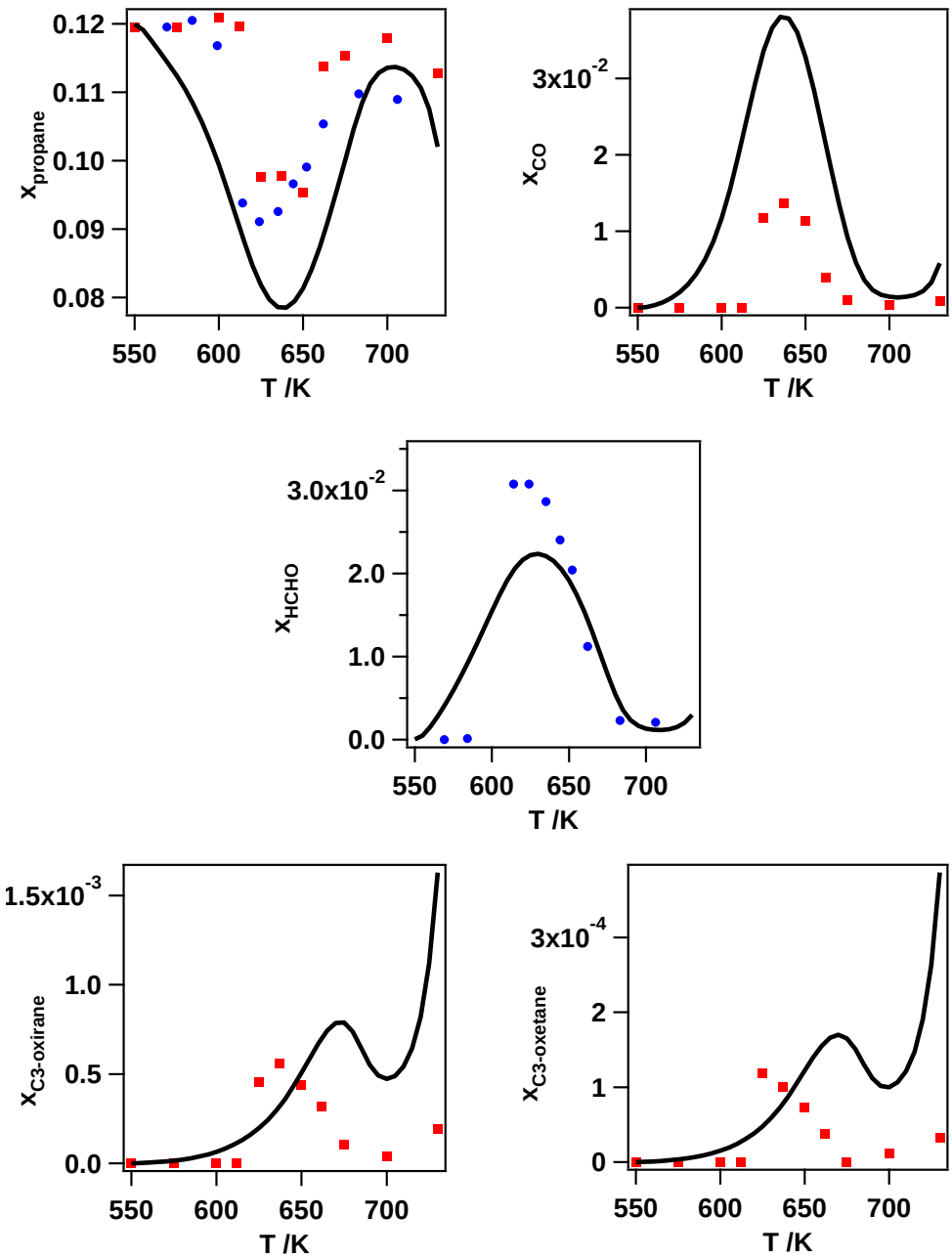


Figure I-10 : Résultats expérimentaux (carrés = expérience réalisée à Nancy, ronds = expérience réalisée à Hefei) et de simulation (traits noirs) pour la combustion du propane à basse température.

La comparaison des résultats expérimentaux et simulés de la combustion du propane à basse température met en évidence des tendances qui se retrouvent dans le cas de la combustion du *n*-butane à basse température, que nous allons maintenant présenter.

6.1.2. Oxydation du *n*-butane

Les expériences [*Herbinet et al. (2011)*] ont été réalisées dans un réacteur agité à jets gazeux en quartz d'un volume d'environ 90 cm^3, pouvant être considéré comme un réacteur parfaitement agité.

Les méthodes analytiques sont identiques à celles utilisées pour l'étude de la combustion du propane.
Le temps de passage était de 6 s, la pression de 1 bar, et la température variait de 550 à 800 K. Le mélange stœchiométrique *n*-butane/oxygène a été dilué dans l'hélium pour les expériences réalisées à Nancy et dans l'argon pour celles réalisées à Hefei. La fraction molaire de *n*-butane était de 4% à l'entrée du réacteur.

Deux mécanismes ont été considérés :
→ un mécanisme issu du logiciel EXGAS ;
→ un mécanisme récent de la littérature proposé par *Healy et al. (2010)*, validé sur des expériences réalisées en tube à onde de choc et en machine à compression rapide, pour des richesses allant de 0,3 à 2, des pressions de 1 à 45 atm et des températures de 690 à 1430 K [*Healy et al. (2010)*].

Les figures I-11 et I-12 présentent l'évolution de la fraction molaire du *n*-butane, des butènes, de CO, ainsi que d'aldéhydes et d'éthers cycliques en fonction de la température.

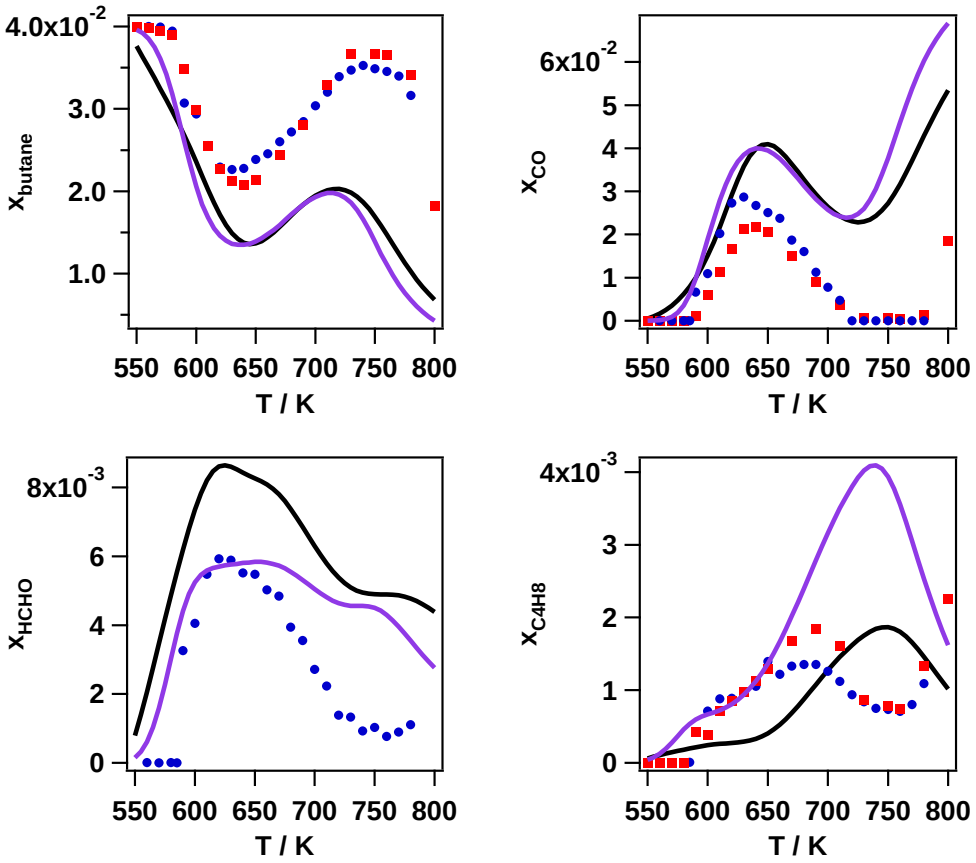


Figure I-11 : Résultats expérimentaux (carrés = expérience réalisée à Nancy, ronds = expérience réalisée à Hefei) et de simulation (noir = mécanisme issu du logiciel EXGAS, violet = mécanisme de Healy et al. (2010)*) pour la combustion du* n-*butane à basse température (espèces de fraction molaire maximale supérieure à* 10^{-3}*).*

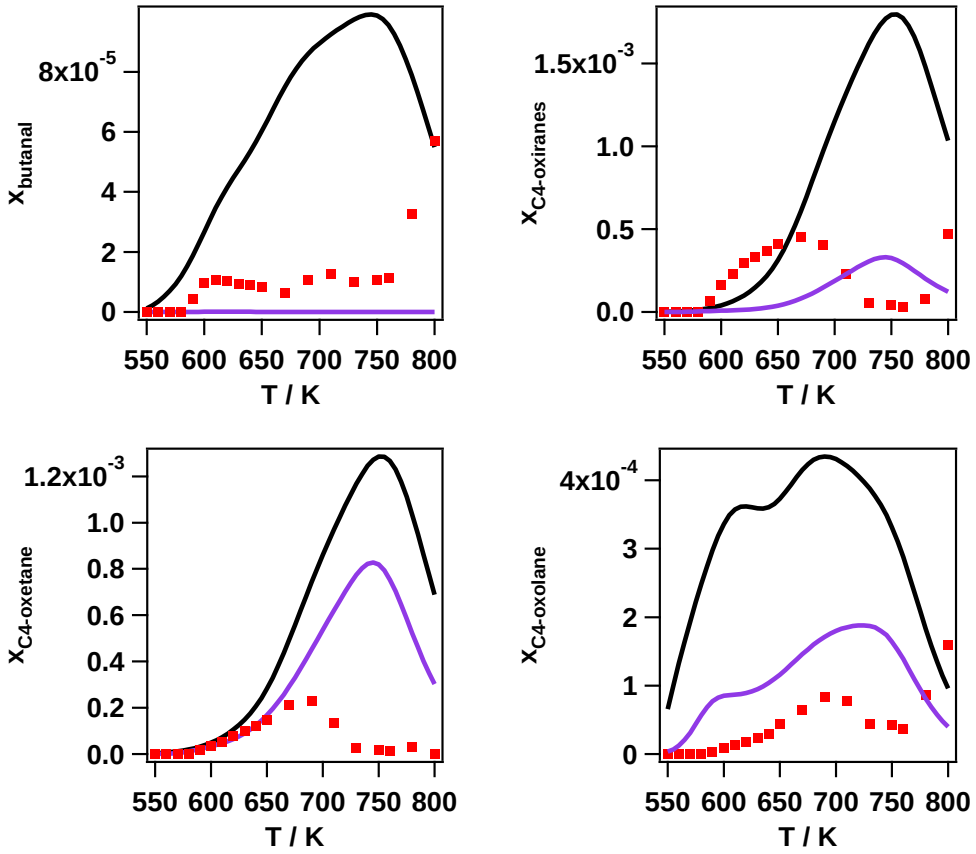


Figure I-12 : Résultats expérimentaux (carrés = expérience réalisée à Nancy, ronds = expérience réalisée à Hefei) et de simulation (noir = mécanisme issu du logiciel EXGAS, violet = mécanisme de Healy et al. (2010)*) pour la combustion du* n-*butane à basse température (espèces de fraction molaire maximale inférieure à* 10^{-3}*).*

La simulation basée sur le mécanisme issu du logiciel EXGAS surestime à nouveau la réactivité. Il en est de même pour la simulation basée sur le mécanisme de *Healy et al. (2010)*. L'écart entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux est particulièrement important aux plus hautes températures (720-800 K). Comme dans le cas du propane, cette surestimation de la réactivité se répercute sur la formation des produits majeurs comme CO. De tels décalages entre les expériences et les modèles peuvent sembler surprenant du fait de la relative simplicité des molécules étudiées, bien qu'il faille noter que nos expériences se placent dans des conditions plus concentrées que lors des validations précédentes.

Le formaldéhyde est assez bien prédit par les deux simulations, sauf aux plus hautes températures (T > 720 K), probablement du fait de la mauvaise prédiction de la réactivité. En-dessous de 720 K, la simulation basée sur le mécanisme de *Healy et al. (2010)* reproduit bien le profil des butènes, alors que la simulation basée sur le mécanisme issue du logiciel EXGAS sous-estime la quantité de butène produite.

Lors de ces expériences, de nombreux produits ont été mesurés pour la première fois et n'ont donc pas été pris en compte lors des validations précédentes. C'est le cas de l'acétone et de l'acide acétique, produit expérimentalement en quantité importante (fraction molaire maximale supérieure à 10^{-3}) et en quantité très faible ou nulle d'après les modèles. C'est également le cas des espèces plus minoritaires $C_4H_6O_2$ et $C_4H_8O_2$ (fraction molaire maximale d'environ respectivement $2 \cdot 10^{-4}$ et $1 \cdot 10^{-4}$). Le butanal est également mal décrit par les modèles, celui de *Healy et al. (2010)* le sous-estimant et celui issu du logiciel EXGAS le surestimant.

Les profils d'éthers cycliques à quatre atomes de carbone sont généralement surestimés, sauf pour le modèle de *Healy et al. (2010)* dans le cas des oxiranes. Comme dans le cas du propane, les résultats de simulation conduisent à des pics de fractions molaires décalés vers les plus hautes températures par rapport aux résultats expérimentaux.
Une comparaison plus approfondie des profils expérimentaux et simulés des éthers cycliques montre que la sélectivité en éthers cycliques à quatre atomes de carbone est mal prédite (voir figure I-13). Expérimentalement, la sélectivité en oxiranes est importante à basse température et diminue avec la température, tandis que le phénomène inverse est observé pour les oxolanes. La simulation réalisée à partir du logiciel généré par EXGAS prédit des tendances inverses. Les éthers cycliques sont des espèces importantes car elles constituent des marqueurs de la réactivité de basse température : leur formation dépend en effet des réactions d'isomérisation des radicaux alkylperoxyles en radicaux hydroperoxyalkyles et des réactions de décomposition de ces radicaux en éthers cycliques, ainsi que des propriétés thermochimiques des espèces impliquées dans ces réactions. Une mauvaise représentation du profil des éthers cycliques met donc indirectement en évidence la nécessité d'améliorer les données thermochimiques et cinétiques de ces espèces et de ces réactions, qui ont donc été étudiées en détail dans le cadre de cette thèse.

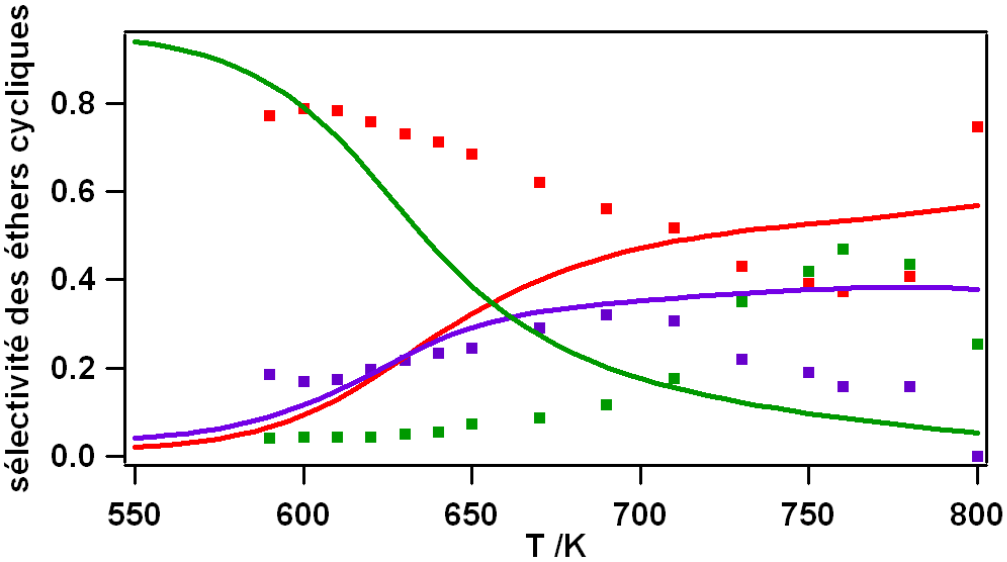


Figure I-13 : Sélectivité des éthers cycliques à 4 atomes de carbone (rapport entre la fraction molaire d'un type d'éther cyclique avec la somme des fractions molaires des éthers cycliques à 4 atomes de carbone) en fonction de la température (points = expérience réalisée à Nancy, traits = simulation (rouge = oxirane, violet = oxolane, vert = oxetane)).

D'autre part, il convient de noter que la globalisation des réactifs intervenant dans le mécanisme secondaire peut conduire à ignorer ou à mal représenter la formation d'espèces observées expérimentalement. A titre d'exemple, les espèces $C_4H_6O_2$ et $C_4H_8O_2$ proviennent certainement de la décomposition des ketohydroperoxydes et nécessiteraient une décomposition plus détaillée.

6.2. Précision des données de référence des corrélations

La complexité des mécanismes chimiques de combustion à basse température et le nombre important de paramètres qu'ils font intervenir par rapport à la quantité de données

expérimentales disponibles font que des modèles peuvent reproduire un certain nombre de résultats expérimentaux dans des conditions données sans représenter l'ensemble des processus chimiques impliqués. A l'heure actuelle, les modèles sont ainsi postdictifs plutôt que prédictifs [*Battin-Leclerc et al. (2011)*].

Nous avons vu au paragraphe 5.2. que pour diminuer le nombre de paramètres indépendants requis pour déterminer les propriétés thermochimiques et cinétiques associés aux mécanismes chimiques détaillés, tout en conservant une bonne description de la chimie, nous pouvons tirer profit du fait que l'énergie interne et l'entropie des espèces d'une part, et leur réactivité d'autre part, peuvent être décrites à partir de leurs caractéristiques structurelles. Des corrélations permettent d'établir le lien entre ces caractéristiques et des propriétés thermochimiques ou cinétiques spécifiques.

La construction de ces corrélations se base :

→ sur le choix des paramètres à prendre en compte dans la corrélation (par exemple dans le cas de la corrélation du paragraphe 5.2.2., l'énergie d'activation est supposée dépendre exclusivement du type d'hydrogène arraché et de la taille de la partie cyclique de l'état de transition) ;

→ sur la structure mathématique permettant de combiner entre eux les différents paramètres intervenant dans le calcul d'une propriété (par exemple dans le cas de la corrélation du paragraphe 5.2.2., l'énergie d'activation est supposée pouvoir se décomposer en la somme de deux contributions ne dépendant chacune que d'un seul des deux paramètres cités précédemment) ;

→ sur les valeurs de paramètres thermochimiques et cinétiques d'espèces servant de référence pour établir la corrélation.

Concernant ce dernier point, les grandeurs de références utilisées dans le logiciel EXGAS ont souvent été déterminées à partir de données expérimentales interprétées sur la base d'un petit mécanisme postulé qui permet de faire le lien entre les grandeurs mesurables (par exemple, concentrations de certains produits de combustion) et la constante de vitesse ou d'équilibre recherchée. L'expérience permettant d'accéder à ces grandeurs de référence doit donc être judicieusement choisie afin de pouvoir permettre une interprétation facile. Ainsi, dans le cas d'une isomérisation d'un radical alkylperoxyle faisant intervenir un état de transition comprenant une partie cyclique à six atomes, les corrélations utilisées par EXGAS se basent sur des expériences d'oxydation du néopentane à basse température [*Baldwin et al. (1982)* ; *Hughes et al. (1992)*]. Cette molécule a été choisie expérimentalement pour les raisons suivantes [*Baldwin et al. (1982*)] :

→ un seul type de radical alkyle est impliqué puisque toutes les liaisons C-H sont identiques ;

→ l'atome de carbone en α des atomes de carbone portant des atomes d'hydrogène étant quaternaire, les réactions d'oxydation pour former l'alcène conjugué sont impossibles.

Dans leurs expériences en réacteur fermé, *Baldwin et al. (1982)* ont ajouté du néopentane à un mélange H_2+O_2 réagissant lentement, entre 650 et 790 K. Les produits initiaux détectables étaient principalement le 3,3-dimethyl-oxetane (DMO), l'acétone (CH_3COCH_3), l'*iso*-butène ($(CH_3)_2CCH_2$), le méthane (CH_4) et le formaldéhyde (HCHO).

Pour interpréter les résultats expérimentaux et remonter à la constante de vitesse (k_3), le mécanisme suivant a été postulé par les auteurs :

$(CH_3)_3CCH_2\bullet \rightarrow (CH_3)_2CCH_2 + \bullet CH_3$ (1)

$(CH_3)_3CCH_2\bullet + O_2 \leftrightarrows (CH_3)_3CCH_2O_2\bullet$ (2)

$(CH_3)_3CCH_2O_2\bullet \leftrightarrows (CH_3)_2C(CH_2\bullet)CH_2OOH$ (3)

$(CH_3)_2C(CH_2\bullet)CH_2OOH \rightarrow$ 3,3-dimethyl-oxetane + $\bullet OH$ (4a)

$(CH_3)_2C(CH_2\bullet)CH_2OOH \rightarrow (CH_3)_2CCH_2 + HCHO + \bullet OH$ (4b)

$(CH_3)_2C(CH_2\bullet)CH_2OOH + O_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + 2\ HCHO + \bullet OH$ (5)

Les auteurs ont pu estimer des constantes de vitesse k_3 à partir des mesures expérimentales aux différentes températures des rapports de concentrations suivants :

$$\begin{cases} R_1 = \dfrac{[\text{acetone}] + [\text{DMO}]}{[\text{iso} - \text{butene}]} \\ R_2 = \dfrac{[\text{acetone}]}{[\text{DMO}]} \end{cases} \quad (1.4)$$

Nous avons réalisé une approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) sur le radical alkylperoxyle et hydroperoxyalkyle (voir annexe 2). Ce calcul conduit aux expressions suivantes pour **$(CH_3)_3CCH_2O_2\bullet$** ([$RO_2\bullet$]) et **$(CH_3)_2C(CH_2\bullet)CH_2OOH$** ([QOOH•]) :

$$\begin{cases} [RO_2\cdot] = \dfrac{-k_2[R\cdot][O_2](k_{-3} + k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2])}{-(k_{-2} + k_3)(k_{-3} + k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2]) + k_3k_{-3}} \\ [QOOH] = \dfrac{-k_3k_2[R\cdot][O_2]}{-(k_{-2} + k_3)(k_{-3} + k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2]) + k_3k_{-3}} \end{cases} \quad (1.5)$$

Les auteurs ont quant à eux postulé les hypothèses suivantes pour simplifier leur AEQS :

$$\begin{cases} k_{-3} \ll k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2] \\ k_3 \ll k_{-2} \end{cases} \quad (1.6)$$

Ces hypothèses permettent d'exprimer plus simplement les réactifs et les produits intervenant dans la réaction (3) :

$$\begin{cases} [RO_2\cdot] = -\dfrac{k_2[R\cdot][O_2]}{k_{-2}} = -K_2[R\cdot][O_2] \\ [QOOH] = \dfrac{-k_3k_2[R\cdot][O_2]}{-k_{-2}(k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2])} = K_2[R\cdot][O_2]\dfrac{k_3}{k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2]} \end{cases} \quad (1.7)$$

La constante de vitesse est déterminée à partir du rapport $R_1 = \frac{[\text{acetone}]+[\text{DMO}]}{[\text{iso}-\text{butene}]}$:

$$R_1 = \frac{r_{4a} + r_5}{r_{4b} + r_1} = \frac{1 + \dfrac{r_5}{r_{4a}}}{\dfrac{r_{4b}}{r_{4a}} + \dfrac{r_1}{r_{4a}}} = \frac{1 + \alpha[O_2]}{\beta + \dfrac{k_1}{k_{4a}}\dfrac{[R\cdot]}{[QOOH]}} \quad (1.8)$$

avec $\alpha = \frac{k_5}{k_{4a}}$ et $\beta = \frac{k_{4b}}{k_{4a}}$. $[QOOH]$ peut alors être remplacé par son expression simplifiée (équation 1.7) :

$$R_1 = \frac{1+\alpha[O_2]}{\beta + \frac{k_1}{k_{4a}}\frac{k_{-2}(k_{4a}+k_{4b}+k_5[O_2])}{k_3 k_2[O_2]}} = \frac{1+\alpha[O_2]}{\beta + \frac{k_1}{K_2 k_3[O_2]}(1+\alpha[O_2]+\beta)} \qquad (1.9)$$

Soit :

$$R_1 = \frac{\frac{K_2 k_3[O_2]}{k_1}\frac{1+\alpha[O_2]}{1+\alpha[O_2]+\beta}}{1+\frac{K_2 k_3[O_2]}{k_1}\frac{\beta}{1+\alpha[O_2]+\beta}} \qquad (1.10)$$

La relation (1.10) est ensuite utilisée par les auteurs pour estimer la constante de vitesse k_3. Afin de vérifier la validité des hypothèses (1.6), nous avons calculé chacune des constantes de vitesse à partir des données d'EXGAS (voir tableau I-1) : la comparaison de ces valeurs montre que les hypothèses ne sont pas justifiées. Les données de référence n'étaient pas donc fiables, ce que confirment un certain nombre d'études ultérieures [*Curran et al. (1996a)* ; *Chan et al. (1998)* ; *Zhu et al. (2007)*].

k	rpd	A	n	E	valeur (s^{-1})
k_1	3	$2{,}0\ 10^{13}$	0	31000	$1.3 \cdot 10^4$
$k_2[O_2]$	1	$1{,}0 \cdot 10^{18}$	-2,5	0	$1{,}1 \cdot 10^5$
k_{-2}					$3{,}7 \cdot 10^3$
k_3	9	$2{,}9 \cdot 10^{08}$	1	28500	$2{,}3 \cdot 10^3$
k_{-3}					$6{,}8 \cdot 10^5$
k_{4a}	1	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	0	15250	$4{,}3 \cdot 10^5$
k_{4b}	1	$2{,}0 \cdot 10^{13}$	0	28700	$2{,}2 \cdot 10^4$
$k_5[O_2]$	1	$1{,}0 \cdot 10^{18}$	-2,5	0	$1{,}1 \cdot 10^5$

Tableau I-1 : Constantes de vitesse du mécanisme à 700 K (les constantes de vitesse inverses ont été calculées à partir de la constante d'équilibre et la pression d'oxygène considérée est de 63,3 Torr).

Par ailleurs, du point de vue thermodynamique, *Hughes et al. (1992)* utilisent une constante d'équilibre K_2 10 fois plus grande que celle de *Baldwin et al. (1982)* car de nouvelles mesures expérimentales ont mis en évidence la nécessité de revoir les paramètres d'additivité de groupe que ce dernier avait utilisé.

Tous ces éléments montrent les limites de l'estimation des données thermochimiques et cinétiques d'un mécanisme chimique de combustion à basse température par une approche semi-empirique : même pour des espèces ou des réactions de référence choisies pour être les plus faciles à exploiter possible, il est généralement difficile de déduire une constante déterminée.

7. Objectif détaillé et plan de la thèse

L'objectif de ce travail est :

► d'une part, d'améliorer les corrélations utilisées par le logiciel EXGAS pour estimer les valeurs des paramètres thermochimiques et cinétiques ;
► d'autre part, de rechercher de nouvelles voies réactionnelles, afin de mieux décrire la réactivité et la formation des produits de combustion, notamment les polluants mineurs.

Pour pallier ces difficultés liées à la détermination expérimentale des constantes de vitesse impliquées dans la chimie de la combustion à basse température, nous avons utilisé une approche théorique faisant appel à des méthodes de chimie quantique, dont la précision et le rôle joué dans la construction de modèles cinétiques détaillés a considérablement augmenté ces 10-15 dernières années.

Dans une première partie de ce mémoire, nous donnerons une description de la méthodologie mise en œuvre pour déterminer les grandeurs thermodynamiques (enthalpies de formation, entropies et capacités calorifiques) et cinétiques (constantes de vitesse) à partir de calculs de chimie quantique. Cette partie présentera le niveau de calcul théorique utilisé de façon systématique tout au long de ce travail ainsi que les approches prises en compte pour améliorer la précision des données obtenues (traitements des rotations internes, effet tunnel, réactions isodesmiques, …).

Cette méthodologie sera alors mise en œuvre pour le calcul des propriétés thermodynamiques des espèces principales des mécanismes primaires du propane, du *n*-butane et de leurs alcènes conjugués. Le calcul des molécules dont dérivent ces radicaux permettra de déterminer des groupes de Benson associés à des fonctions oxygénés, ainsi que des énergies de liaisons. Les résultats obtenus seront comparés aux prédictions du logiciel THERGAS ainsi qu'à des données de la littérature.
En ce qui concerne les données cinétiques du mécanisme primaire, de nouvelles corrélations seront établies pour les réactions d'isomérisations des radicaux alkylperoxyles et pour les réactions de formation d'éthers cycliques, dans le cas des alcanes comme dans le cas des alcènes. Les constantes de vitesse de réactions spécifiques des mécanismes cinétiques détaillés de combustion du propane, du *n*-butane et de leurs alcènes conjugués seront également calculées. Enfin, de nouvelles corrélations seront construites pour les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation, ainsi que pour l'addition du radical hydroxyle sur la double liaison.
Au niveau du mécanisme secondaire, un mécanisme détaillé de décomposition des éthers cycliques sera construit. Les espèces comprenant une fonction hydroperoxyle seront par ailleurs déglobalisées et les constantes de vitesse de leurs voies majeures et mineures de décomposition seront calculées. La base C_0-C_2 sera également revisitée en intégrant de nouvelles réactions et en ré-évaluant les constantes de vitesse de certains processus. Comme dans le cas des données thermodynamiques, les valeurs des constantes de vitesse calculées seront comparées aux prédictions des corrélations du logiciel EXGAS ainsi qu'à des données de la littérature.
Les données réévaluées seront alors introduites dans des mécanismes générés par EXGAS. Les mécanismes ainsi construits seront utilisés pour réaliser les simulations d'expériences de combustion du propane et du *n*-butane à basse température, notamment celles décrites dans le paragraphe 6. de ce chapitre. L'analyse des résultats ainsi que de la détermination de la

sensibilité de la réactivité globale par rapport à certains paramètres thermodynamiques et cinétiques permettront finalement d'évaluer la pertinence des modifications apportées.

Une conclusion terminera ce mémoire, accompagné d'une discussion des atouts et des limites de ce travail et tentera de définir les développements souhaitables et les perspectives des travaux ultérieurs.

Références

Baldwin et al. (1982)
BALDWIN, R.R., HISHAM, M.W.M. et WALKER, R.W. Arrhenius parameters of elementary reactions involved in the oxidation of neopentane. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 1982, vol. 78, n° 5, p. 1615-1627.

Barbe et al. (1995)
BARBE, P., BATTIN-LECLERC, F. et COME, G. M. Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K. *Journal de chimie physique*, vol. 92, n° 9, p. 1666-1692.

Battin-Leclerc (2008)
BATTIN-LECLERC, F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, vol. 34, n° 4, p. 440-498.

Battin-Leclerc (2009)
BATTIN-LECLERC, F. *Chimie de la combustion - Auto-inflammation des carburants.* Techniques de l'Ingénieur, BE8318, 2009.

Battin-Leclerc et al. (2000)
BATTIN–LECLERC, F., GLAUDE, P.A., WARTH, V., FOURNET, R., SCACCHI, G. et CÔME, G.M. Computer tools for modelling the chemical phenomena related to combustion. *Chemical Engineering Science*, 2000, vol. 55, n° 15, p. 2883-2893.

Battin-Leclerc et al. (2010)
BATTIN-LECLERC, F., HERBINET, O., GLAUDE, P.A., FOURNET, R., ZHOU, Z., DENG, L., GUO, H., XIE, M. et QI, F. Experimental confirmation of the low-temperature oxidation scheme of alkanes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2010, vol. 49, n° 18, p. 3169-3172.

Battin-Leclerc et al. (2011)
BATTIN-LECLERC, F., BLUROCK, E., BOUNACEUR, R., FOURNET, R., GLAUDE, P.A., HERBINET, O., SIRJEAN, B. et WARTH, V. Towards cleaner combustion engines through groundbreaking detailed chemical kinetic models. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n° 9, p. 4762-4782.

Baugé et al. (1998)
BAUGÉ, J.C., BATTIN-LECLERC, F., BARONNET, F. Experimental and modelling study of oxidation of isobutene. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1998, vol. 30, n° 9, p. 629-640.

Benson (1976)
BENSON, S.W. *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*, 2e éd. Wiley & Sons, 1976. ISBN : 0471067814.

Bounaceur et al. (2009)
BOUNACEUR, R., WARTH, V., SIRJEAN, B., GLAUDE, P.A., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Influence of the position of the double bond on the autoignition of linear alkenes at low temperature. *Proc. Combust. Inst.*, 2009, vol. 32, n° 1, p. 387-394.

Brocard et al. (1983)
BROCARD, J.C., BARONNET, F. et O'NEAL, H.E. Chemical kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Combustion and Flame*, 1983, vol. 52, p. 25-35.

Buda (2006)
BUDA, F. *Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures.* Th. Sciences. 2006. INP Lorraine.

Buda et al. (2005)
BUDA, F., BOUNACEUR, R., WARTH, V., GLAUDE, P.A., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C_4 to C_{10} between 600 and 1200 K. *Combustion and Flame*, 2005, vol. 142, n° 1–2, p. 170-186.

Chan et al. (1998)
CHAN, W.T., HAMILTON, I.P. et PRITCHARD, H.O. Self-abstraction in aliphatic hydroperoxyl radicals. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, vol. 94, n° 16, p. 2303-2306.

Cord et al. (2012)
CORD, M., HUSSON, B., LIZARDO-HUERTA, J.C., HERBINET, O., GLAUDE, P.A, FOURNET, R., SIRJEAN, B., BATTIN-LECLERC, F., WANG, Z., XIE, M., CHENG, Z., QI, F. Study of the low temperature oxidation of propane. *En cours de rédaction*.

Cox et Cole (1985)
COX, R.A. et COLE, J.A. Chemical aspects of autoignition of hydrocarbon-air mixtures. *Combustion and Flame*, 1985, vol. 60, n° 2, p. 109-123.

Curran et al. (1996a)
CURRAN, H.J., PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K., HISHAM, M.W.M. et WALKER, R.W. An intermediate temperature modeling study of the combustion of neopentane. *Symposium (International) on Combustion*, 1996, vol. 26, n° 1, p. 641-649.

Curran et al. (1996b)
CURRAN, H.J., GAFFURI, P., PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K., LEPPARD, W.R. Autoignition chemistry in a motored engine: an experimental and kinetic modeling study. *Proc. Combust. Inst.*, 1996, vol. 26, n° 2, 2669-2677.

Curran et al. (1998)
CURRAN, H.J., GAFFURI, P., PITZ, W.J. et WESTBROOK, C.K. A Comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation. *Combustion and Flame*, 1998, vol. 114, n° 1–2, p. 149-177.

Curran et al. (2002)
CURRAN, H.J., GAFFURI, P., PITZ, W.J. et WESTBROOK, C.K. A comprehensive modeling study of *iso*-octane oxidation. *Combustion and Flame*, 2002, vol. 129, n° 3, p. 253-280.

Dagaut et Cathonnet (1998)
DAGAUT, P., CATHONNET, M. Isobutene oxidation and ignition: experimental and detailed kinetic modelling study. *Combust. Sci. Technol.*, 1998, vol. 137, n° 1-6, p. 237-275.

Fernández et Bickelhaupt (2012)
FERNÁNDEZ, I. et BICKELHAUPT, F.M. Alder-ene reaction: Aromaticity and activation-strain analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, vol. 33, n° 5, p. 509-516.

Glaude et al. (2010)
GLAUDE, P.A., HERBINET, O., BAX, S., BIET, J., WARTH, V. et BATTIN-LECLERC, F. Modeling of the oxidation of methyl esters – Validation for methyl hexanoate, methyl heptanoate, and methyl decanoate in a jet-stirred reactor. *Combustion and Flame*, 2010, vol. 157, n° 11, p. 2035-2050.

Goldsmith et al. (2012)
GOLDSMITH, C.F., GREEN, W.H. et KLIPPENSTEIN, S.J. Role of O_2 + QOOH in Low-Temperature Ignition of Propane. 1. Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, n° 13, p. 3325-3346.

Griffiths (1995)
GRIFFITHS, J.F. Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1995, vol. 21, n° 1, p. 25-107.

Halstead et al. (1975)
HALSTEAD, M.P., KIRSCH, L.J., PROTHERO, A. et QUINN, C.P. A Mathematical Model for Hydrocarbon Autoignition at High Pressures. *Proceedings of the Royal Society of London. A*, 1975, vol. 346, n° 1647, p. 515-538.

Healy et al. (2010)
HEALY, D., DONATO, N.S., AUL, C.J., PETERSEN, E.L., ZINNER, C.M., BOURQUE, G. et CURRAN, H.J. *n*-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations. *Combustion and Flame*, 2010, vol. 157, n° 8, p. 1526-1539.

Herbinet et al. (2011)
HERBINET, O., BATTIN-LECLERC, F., BAX, S., GALL, H.L., GLAUDE, P.A., FOURNET, R., ZHOU, Z., DENG, L., GUO, H., XIE, M. et QI, F. Detailed product analysis during the low temperature oxidation of *n*-butane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, n° 1, p. 296-308.

Heyberger et al. (2001)
HEYBERGER, B., BATTIN-LECLERC, F., WARTH, V., FOURNET, R., CÔME, G.M. et SCACCHI, G. Comprehensive mechanism for the gas-phase oxidation of propene. *Combustion and Flame*, 2001, vol. 126, n° 4, p. 1780-1802.

Hu et Keck (1987)
HU, H. et KECK, J.C. Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures. *SAE transactions*, 1987, paper 872110.

Hughes et al. (1992)
HUGHES, K.J., HALFORD-MAW, P.A., LIGHTFOOT, P.D., TURÁNYI, T. et PILLING, M.J. Direct measurements of the neopentyl peroxy-hydroperoxy radical isomerisation over the temperature range 660-750 K. *Symposium (International) on Combustion*, 1992, vol. 24, n° 1, p. 645-652.

Kee et al. (1993)
KEE, R.J., RUPLEY, F.M. et MILLER, J.A. SAND Chemkin II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia National Laboratories Report. SAND89–8009B, 1993.

Kojima (1994)
KOJIMA, S. Detailed modelling of *n*-butane autoignition chemistry. *Combustion and Flame*, 1994, vol. 99, n° 1, p. 87-136.

Luo (2002)
LUO, Y.R. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. CRC Press, 2002. ISBN : 0849315891.

Mehl et al. (2006a)
MEHL, M., FARAVELLI, T., RANZI, E., CIAJOLO, A., D'ANNA, A., TREGROSSI, A. A wide range kinetic modeling study of alkene oxidation. *Proceedings of the 29th combustion meeting. Italian Section of the Combustion Institute*, 2006.

Mehl et al. (2006b)
MEHL, M., FARAVELLI, T., GIAVAZZI, F., RANZI, E., SCORLETTI, P., TARDANI, A., TERNA, D. Detailed chemistry promotes understanding of octane numbers and gasoline sensitivity. *Energy Fuels*, 2006, vol. 20, n° 6, p. 2391-2398.

Mehl et al. (2008)
MEHL, M., VANHOVE, G., PITZ, W.J. et RANZI, E. Oxidation and combustion of the *n*-hexene isomers: A wide range kinetic modeling study. *Combustion and Flame*, 2008, vol. 155, n° 4, p. 756-772.

Minetti et al. (1999)
MINETTI, R., ROUBAUD, A., THERSEEN, E., RIBAUCOUR, M., SOCHET, L.R. The chemistry of pre-ignition of *n*-pentane and 1-pentene. *Combustion and Flame*, 1999, vol. 118, n° 1-2, p. 213-220.

Newitt et Thornes (1937)
NEWITT, D.M. et THORNES, L.S. 350. The oxidation of propane. Part III. The kinetics of the oxidation. *Journal of the Chemical Society*, 1937, p. 1669-1676.

Pitz et al. (1988)
PITZ, W.J., WILK, R.D., WESTBROOK, C.K., CERNANSKY, N.P. The oxidation of *n*-butane at low and intermediate temperatures: an experimental and modeling study. *Western States Sections/The Combustion Institute spring meeting*, 1988, paper WSSCI 88-51.

Pitz et al. (1991)
PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K., LEPPARD, W.R. Autoignition chemistry of C_4 olefins under motored engine conditions: a comparison of experimental and modeling results. *SAE transactions*, 1991, paper 912315.

Prabhu et al. (1996)
PRABHU, S.P., BHAT, R.K., MILLER, D.L., CERNANSKY, N.P. 1-pentene oxidation and its interaction with nitric oxide in the low and negative temperature coefficient regions. *Combustion and Flame*, 1996, vol. 104, n° 4, p. 377-390.

Ranzi et al. (1995)
RANZI, E., GAFFURI, P., FARAVELLI, T. et DAGAUT, P. A Wide-Range Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation. *Combustion and Flame*, 1995, vol. 103, n° 1-2, p. 91-106.

Ranzi et al. (1997)
RANZI, E., FARAVELLI, T., GAFFURI, P., SOGARO, A., D'ANNA, A. et CIAJOLO, A. A Wide-Range Modeling Study of *Iso*-Octane Oxidation. *Combustion and Flame*, 1997, vol. 108, n° 1-2, p. 24-42.

Ribaucour et al. (2000a)
RIBAUCOUR, M., MINETTI, R., SOCHET, L.R., CURRAN, H.J., PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K. Ignition of isomers of pentane: an experimental and kinetic modeling study. *Proc. Combust. Inst.*, 2000, vol. 28, n° 2, p. 1671-1678.

Ribaucour et al. (2000b)
RIBAUCOUR, M., MINETTI, R., SOCHET, L.R. Autoignition of *n*-pentane and 1-pentene: experimental data and kinetic modelling. *Proc. Combust. Inst.*, 2000, vol. 27, n° 1, p. 345-351.

Scacchi et al. (2011)
SCACCHI, G., BOUCHY, M., FOUCAUT, J.F., ZAHRAA, O. et FOURNET, R. *Cinétique et catalyse*. 2e éd. Tech.& Doc./Lavoisier., 2011. p. 582. ISBN : 978-2-7430-1392-9.

Tanaka et al. (2003)
TANAKA, S., AYALA, F. et KECK, J. A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 2003, vol. 133, n° 4, p. 467-481.

Touchard (2005)
TOUCHARD, S., FOURNET, R., GLAUDE, P.A., WARTH, V., BATTIN-LECLERC, F., VANHOVE, G., RIBAUCOUR, M., MINETTI, R. Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperatures. *Proc. Combust. Inst.*, 2005, vol. 30, n° 1, p. 1073-1081.

Vanhove et al. (2005)
VANHOVE, G., RIBAUCOUR, M., MINETTI, R. On the influence of the position of the double bond on the low-temperature chemistry of hexenes. *Proc. Combust. Inst.*, 2005, vol. 30, n° 1, p. 1065-1072.

Walker et Morley (1997)
WALKER, R.W. et MORLEY, C. *Basic chemistry of combustion.* Low-Temperature Combustion and Autoignition, Elsevier, 1997, vol. 35, p. 1-124.

Wang et al. (1999)
WANG, S., MILLER, D.L., CERNANSKY, N.P., CURRAN, H.J., GAFFURI, P., PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K. A flow reactor study of neopentane oxidation at 8 atmospheres: experiments and modeling. *Combustion and Flame*, 1999, vol. 118, n° 3, p. 415-430.

Warth et al. (1998)
WARTH, V., STEF, N., GLAUDE, P.A., BATTIN-LECLERC, F., SCACCHI, G. et CÔME, G.M. Computer-Aided Derivation of Gas-Phase Oxidation Mechanisms: Application to the Modeling of the Oxidation of *n*-Butane. *Combustion and Flame*, 1998, vol. 114, n° 1–2, p. 81-102.

Westbrook et al. (2002)
WESTBROOK, C.K., PITZ, W.J., BOERCKER, J.E., CURRAN, H.J., GRIFFITHS, J.F., MOHAMED, C., RIBAUCOUR, M. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for autoignition of isomers of heptane under rapid compression. *Proc. Combust. Inst.*, 2002, vol. 29, n° 1, p. 1311-1318.

Wilk et al. (1987)
WILK, R.D., CERNANSKY, N.P., COHEN, R.S. An experimental study of propene oxidation at low and intermediate temperatures. *Combust. Sci. Technol.*, 1987, vol. 52, n° 1-3, p.39-58.

Wilk et al. (1989)
WILK, R.D., CERNANSKY, N.P., PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K. Propene oxidation at low and intermediate temperatures: a detailed chemical kinetic study. *Combustion and Flame*, 1989, vol. 77, n° 2, p.145-170.

Zádor et al. (2011)
ZÁDOR, J., TAATJES, C.A. et FERNANDES, R.X. Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, vol. 37, n° 4, p. 371-421.

Zhu et al. (2007)
ZHU, L., BOZZELLI, J.W. et KARDOS, L.M. Thermochemical properties, $\Delta_f H^o(298)$, $S^o(298)$, and $C_p{}^o(T)$, for *n*-butyl and *n*-pentyl hydroperoxides and the alkyl and peroxy radicals, transition states, and kinetics for intramolecular hydrogen shift reactions of the peroxy radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 28, p. 6361-6377.

Chapitre -II-

Méthodologie de calcul des constantes de vitesse et d'équilibre

Ce chapitre a pour but de présenter la méthodologie qui a été suivie pour réaliser selon une procédure systématique les calculs de chimie quantique, en donnant au lecteur les principes qui les sous-tendent. Une partie de la méthodologie utilisée a été reprise du travail de thèse de Baptiste Sirjean [*Sirjean (2007)*], notamment la méthode de calcul de l'énergie électronique (méthode CBS-QB3). Les caractéristiques de cette méthode seront rappelées dans ce chapitre. Pour une présentation plus détaillée des méthodes de chimie quantique et notamment de la méthode CBS-QB3, nous renvoyons le lecteur à l'annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)*.

A basse température (500-800 K), une petite différence d'énergie peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés thermochimiques et cinétiques calculées : en effet, plus la température diminue, plus les constantes de vitesse ou d'équilibre sont sensibles aux incertitudes sur les barrières d'activation ou sur les différences d'énergie entre les réactifs et les produits.
Pour obtenir des résultats satisfaisants du point de vue quantitatif, nous avons besoin de rechercher la précision chimique, c'est-à-dire une incertitude sur le calcul des énergies de l'ordre de 1 kcal/mol. Nous avons donc cherché à déterminer une méthodologie capable d'atteindre cette précision.

1. Principes des méthodes de la chimie quantique

Cette première partie présente de façon succincte les principes des méthodes de la chimie quantique.

1.1. Fondements théoriques

Les molécules et les radicaux sont des systèmes constitués de noyaux et d'électrons dont le comportement est régi par les lois de la mécanique quantique. L'énergie de ces systèmes peut ainsi être obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste :

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

où Ψ est la fonction d'onde, E l'énergie et H l'opérateur Hamiltonien qui rend compte de l'ensemble des contributions à l'énergie du système : pour un système moléculaire, l'Hamiltonien est composé des termes d'énergies cinétiques des noyaux et des électrons, d'attraction noyaux-électrons et de répulsions noyaux-noyaux et électrons-électrons.

Une approximation couramment utilisée pour simplifier l'Hamiltonien consiste à supposer que le mouvement des noyaux et des électrons est découplé : l'inertie de ces derniers étant très faible (ils sont environ 1000 fois moins lourds que les noyaux), il est possible de considérer leur adaptation aux changements de position des noyaux comme instantanée. Cette approximation permet de construire un Hamiltonien électronique en considérant les noyaux comme fixes. L'application de cet opérateur à la fonction d'onde polyélectronique du système permet alors de déterminer l'énergie électronique du système :

$$H_{él}\Psi_{él} = E_{él}\Psi_{él} \tag{2.2}$$

Cette approximation se nomme approximation de Born-Oppenheimer. Par la suite, elle sera systématiquement considérée et l'indice « él » sera omis.

1.2. Méthodes de résolution

Des méthodes basées sur un certain nombre d'approximations supplémentaires (voir annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)*) ont été développées pour résoudre cette équation. Elles sont maintenant largement utilisées pour l'estimation *a priori* des propriétés thermochimiques et cinétiques. Les comparaisons des résultats des calculs avec des données expérimentales de référence (benchmarks) permettent d'évaluer la précision de ces méthodes [*Battin-Leclerc et al. (2011) ; Zheng et al. (2007)*]. Plusieurs degrés d'approximation conduisent aux différentes méthodes décrites ci-dessous.

1.2.1. Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock est une méthode *ab-initio*, c'est-à-dire qu'elle est basée sur la seule résolution numérique de l'équation de Schrödinger, sans faire intervenir d'ajustements empiriques. Cette méthode sert de base aux méthodes plus précises de résolution.

La première étape consiste à utiliser une fonction paramétrée permettant de construire la fonction d'onde polyélectronique Ψ. Dans un premier temps, Ψ est décomposée en une combinaison de spin-orbitales, c'est-à-dire du produit d'une orbitale moléculaire à un électron Φ_i et d'une fonction de spin caractérisant le comportement de l'électron en présence d'un champ magnétique externe (alignement dans le sens du champ magnétique ou dans le sens opposé). La fonction la plus simple permettant de respecter les propriétés de la fonction d'onde polyélectronique (fonction normée antisymétrique) consiste en la combinaison de spin-orbitales sous la forme d'un déterminant dit de Slater (voir annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)*). L'orbitale moléculaire monoélectronique Φ_i doit à son tour être écrite sous la forme d'une fonction paramétrée. La base de fonction la plus pertinente du point de vue physique pour décrire cette orbitale moléculaire, consiste à utiliser les orbitales atomiques (1s, 2s, 2p, …). La méthode CLAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) est alors adoptée et consiste à écrire l'orbitale moléculaire sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Pour permettre une résolution numérique de l'équation de Schrödinger la plus efficace possible, les orbitales atomiques ne sont pas exprimées à partir de fonctions bien connues comme les orbitales de Slater mais sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes s'approchant le plus possible de ces orbitales atomiques. Différentes bases existent pour décrire les orbitales atomiques de cette manière : plus la base sera de taille importante, plus la fonction d'onde pourra être construite avec exactitude et plus le calcul sera précis (voir annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)*).

La méthode de résolution Hartree-Fock consiste à supposer que chaque électron évolue dans le champ moyen créé par tous les autres électrons, ce qui conduit à l'écriture de N équations de Hartree-Fock monoélectroniques (avec N le nombre d'électrons). La résolution est basée sur le principe variationnel, qui stipule que l'énergie d'une fonction d'onde approchée est toujours supérieure à l'énergie du système, obtenue à partir de la fonction d'onde exacte : il s'agira donc d'optimiser le jeu de coefficients qui a servi à construire la fonction d'onde afin de minimiser l'énergie prédite.

Augmenter la base utilisée permet d'améliorer la précision de cette méthode jusqu'à un certain point, mais ne permet cependant pas d'atteindre l'énergie exacte : il y a en effet une part de l'erreur due à la non-prise en compte du caractère corrélé du mouvement des électrons qui ne dépend pas de la base utilisée. La différence entre l'énergie exacte et celle calculée par la méthode Hartree-Fock avec une base infinie est appelée **énergie de corrélation** (EC) et est de l'ordre de 1% de l'énergie électronique totale, ce qui est largement supérieur aux énergies de liaisons de la plupart des systèmes chimiques d'intérêt.

1.2.2. Méthodes DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est une approche de la chimie quantique qui utilise comme grandeur de base la densité électronique. Cette théorie consiste en effet à raisonner non pas sur la fonction d'onde polyélectronique, mais sur la densité électronique, qui peut être obtenue à l'aide d'un principe variationnel. Elle est basée sur deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn (1964)* :
→ le premier montre que la densité électronique $\rho(r)$ définit complètement l'état fondamental d'un système moléculaire ;
→ le second indique que l'énergie associée à un calcul approché de la densité électronique est toujours supérieure à l'énergie exacte qu'il est possible de calculer à partir de la densité électronique exacte (méthode variationnelle).
L'avantage de cette approche théorique est que la densité électronique ne dépend du point de vue spatial que de 3 variables, au lieu de 3N (avec N le nombre d'électrons) pour la fonction d'onde polyélectronique.

En pratique, les méthodes utilisées ont recours à des approximations pour décrire la fonctionnelle[6] $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, en faisant appel à des paramètres ajustés. Pour cette raison, ces méthodes ne peuvent être qualifiées de méthodes *ab-initio* au sens strict. De plus, les méthodes courantes utilisent les équations de *Kohn et Sham (1965)* qui permettent de travailler avec des orbitales moléculaires monoélectroniques.
Ces méthodes permettent d'optimiser des géométries et de calculer des fréquences de vibration avec un bon rapport précision/temps de calcul. Cependant, elles ne permettent généralement pas d'atteindre une précision suffisante pour le calcul des énergies et des constantes thermodynamiques et cinétiques des systèmes qui nous intéressent.

1.2.3. Méthodes post Hartree-Fock

Les considérations du paragraphe 1.2.1. nous montrent que pour calculer avec précision des données à partir d'une approche *ab-initio*, il est nécessaire de faire appel à des méthodes permettant d'évaluer l'énergie de corrélation.

Les approches permettant d'évaluer l'énergie de corrélation après un calcul HF (méthodes dites post-HF) consistent soit à :
→ construire la fonction d'onde polyélectronique comme une somme pondérée de plusieurs déterminants (et non un seul comme dans la méthode HF), en optimisant les poids associés à chaque déterminant à l'aide du principe variationnel (méthodes d'interaction de configurations ou CI) ;

[6] Une fonctionnelle est une fonction de fonction, voir paragraphe 1.4. de l'annexe 3.

→ utiliser la théorie des perturbations, en exprimant l'Hamiltonien sous la forme de la somme d'un Hamiltonien d'ordre 0 (non perturbé) et d'une perturbation supposée de faible amplitude (théorie des perturbations de Møller-Plesset sur laquelle sont basées les méthodes MP2, MP3, MP4, …) ;
→ faire appel dans la construction de la fonction d'onde à des opérateurs générant tous les déterminants possibles pour un nombre donné d'excitations (méthode « coupled-cluster »).

Ces méthodes permettent de dépasser les limites de la méthode Hartree-Fock mais elles sont en contrepartie plus lourdes : plus la méthode s'affranchit de certaines approximations et plus la précision augmente, mais plus le temps et les capacités de calcul requis augmentent également. Par ailleurs, plus la méthode est sophistiquée, et plus une augmentation donnée de la taille de la base engendrera des augmentations importantes de temps et des capacités de calcul nécessaires. Il n'est ainsi pas envisageable de faire des calculs sur des systèmes dépassants quelques atomes lourds avec simultanément une méthode prenant en compte avec précision l'énergie de corrélation et une base très étendue.

1.2.4. Méthodes composites

Nous avons vu que la précision d'un calcul *ab-initio* dépend à la fois de la taille de la base et de la précision dans le calcul de l'énergie de corrélation, mais que la prise en compte simultanée de ces deux facteurs n'est pas toujours compatible avec les temps et les capacités de calcul généralement disponibles. Les méthodes composites constituent une approche alternative permettant généralement d'atteindre la précision chimique : plusieurs calculs d'énergie sont mis en jeu dans ces méthodes, en commençant par un niveau de calcul peu corrélé (HF ou MP2), mais avec une base très étendue. Cette énergie représente une première valeur qui est ensuite affinée en considérant d'autres niveaux de calcul plus corrélés (MP4, CI, CCSD(T), …) mais avec des tailles de base plus petites. L'énergie finale est obtenue en additionnant à la valeur première de l'énergie les différences obtenues entre les différents niveaux de calculs, et en ajoutant également des corrections empiriques dont les contributions restent cependant faibles. Ces méthodes sont très utilisées pour nos systèmes d'intérêt (moins de 10 atomes lourds).

2. Méthode retenue

2.1. Choix de la méthode

Il existe deux familles principales de méthodes composites, les méthodes Gaussian-n (G2, G3, G3B3, …) développées par Pople et co-auteurs [*Curtiss et al. (1991)*] et les méthodes de « bases complètes » (Complete Basis Set, CBS) [*Petersson (2001)*]. Dans ce travail nous avons utilisé la variante QB3 [*Montgomery et al. (1999)*] de la famille CBS. Le choix de ce niveau de calcul est justifié par les arguments suivants :
→ la méthode CBS-QB3 permet d'obtenir des résultats d'une très bonne précision avec un coût numérique acceptable pour la plupart des espèces de taille d'intérêt (moins de dix atomes lourds) envisagées dans ce travail ;
→ la performance de la méthode CBS-QB3 a été testée sur la base G2 contenant un jeu de molécules aux grandeurs expérimentales connues (enthalpies de formation, énergies d'ionisation, affinités électroniques et affinités protoniques) [*Montgomery et al. (1999)*] : ce

niveau de calcul conduit à des erreurs moyennes de l'ordre de 0,20 kcal/mol, à une variance de 0,87 kcal/mol et à un écart-type de 1,08 kcal/mol par rapport aux valeurs de référence de la base de données G2 ;
→ cette méthode a été largement utilisée dans la littérature pour la détermination de grandeurs thermodynamiques et cinétiques dans le domaine de la cinétique de combustion, par exemple par Bozzelli et co-auteurs [*Da Silva et Bozzelli (2007)*; *Zhu et al. (2007)*], Dean et co-auteurs [*Randolph et Dean (2007)*; *Carstensen et al. (2005)*; *Villano et al. (2011)*], Simmie et co-auteurs [*El-Nahas et al. (2007)*; *El-Nahas et al. (2006)*] et Marin et co-auteurs [*Saeys et al. (2006)*; *Sabbe et al. (2007)*] ;
→ le niveau de calcul CBS-QB3 a été également utilisé en chimie organique, par exemple par Houk et co-auteurs [*Pieniazek et Houk (2006)*] pour le calcul des barrières d'activation et des enthalpies de réaction associées à des réactions de Diels-Alder, avec des résultats très satisfaisants ;
→ le grand nombre de résultats reportés dans la littérature avec cette méthode permet d'en connaître précisément les principales limitations.

2.2. Description de la méthode

Nous décrivons dans cette partie le niveau de théorie CBS-QB3 que nous avons retenu. Les acronymes ne seront pas explicités : le lecteur souhaitant obtenir d'avantage d'information sur les méthodes utilisées est invité à consulter l'annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)*.

La méthode CBS-QB3 combine plusieurs niveaux de calcul, avec une optimisation de géométrie et un calcul de fréquences utilisant la DFT avec une grande base, un calcul d'énergie au niveau MP2 avec une base très étendue et des calculs d'ordre supérieur prenant en compte avec plus de précision l'énergie de corrélation (CCSD(T) et MP4SDQ) mais avec des bases de tailles inférieures. La base est également extrapolée à la limite d'une base complète infinie au niveau de calcul MP2.

Les différentes étapes de la méthode CBS-QB3 ont été optimisées pour représenter le mieux possible des grandeurs expérimentales associées à des molécules connues. Le détail de ces étapes de calcul est le suivant :
I. Optimisation de la géométrie et calcul de fréquences au niveau B3LYP/6-311G(2d,d,p). La notation (2d,d,p) signifie que 2 fonctions de type d sont ajoutées à la base pour les éléments de la troisième ligne de la classification périodique des éléments (de Na à Ar) et une fonction de polarisation de type d est ajoutée pour les éléments de la seconde ligne (de Li à Ne). La fonction de type p représente les fonctions de polarisation ajoutée à la base pour les atomes d'hydrogène. La base 6-311G(2d,d,p) est aussi appelée base cbsb7.
Les valeurs des fréquences sont pondérées par un facteur empirique de 0,99 (voir paragraphe 4.1.1) permettant de prédire des valeurs pour l'énergie de point zéro[7] et des spectres infrarouges plus proches des valeurs expérimentales (voir paragraphe 4.1.1.). Toutes les autres étapes de calcul sont appliquées sur la géométrie optimisée au niveau B3LYP/cbsb7 qui est fixée.
II. Un calcul d'énergie au niveau MP2/6-311+G(3d2f,2df,2p). L'extrapolation CBS est appliquée à ce niveau de calcul.

[7] Cette énergie correspond à l'énergie de vibration à 0 K et peut être définie comme $E_{ZPE} = \sum_i h\nu_i/2$, avec ν_i les différentes fréquences de vibration de l'espèce.

III. Un calcul d'énergie au niveau MP4SDQ/6-31+G(d(f),p). La notation (d(f),p) signifie que des fonctions de type d sont ajoutées à la base pour les éléments des seconde et troisième lignes de la classification périodique, et que des fonctions de type f sont utilisées sur certains atomes de la troisième ligne.
IV. Un calcul d'énergie au niveau CCSD(T)/6-31+G†. La base 6-31+G† est une modification de la base 6-31+G(d) obtenue en utilisant les exposants des fonctions de polarisation de 6-311G(d,p) [*Ochterski et al. (1996)*].

L'énergie totale CBS-QB3 est alors calculée à partir de :

$$E(CBS-QB3) = \begin{matrix} E(MP2) + \Delta E(MP4) + \Delta E\big(CCSD(T)\big) + \Delta E(CBS) \\ +E(ZPE) + \Delta E(empirique) + E(spin) \end{matrix} \quad (2.3)$$

où :
→ $\Delta E(MP4) = E(MP4/6-31+\mathrm{G(d(f),p)}) - E(MP2/6-31+\mathrm{G(d(f),p)})$;
→ $\Delta E(CCSD(T)) = E(CCSD(T)/6-31+\mathrm{G}^{\dagger}) - E(MP4/6-31+\mathrm{G}^{\dagger})$;
→ $\Delta E(CBS)$ est obtenu par le processus d'extrapolation vers une base « infinie » (CBS) ;
→ $E(ZPE)$ est l'énergie de point zéro, obtenue à partir du calcul de fréquences au niveau B3LYP/cbsb7 et pondérée par un facteur de 0,99 ;
→ $\Delta E(empirique)$ est un terme de correction empirique introduit, entre autre, pour compenser les erreurs induites par l'utilisation de petites bases dans le calcul de $\Delta E(CCSD(T))$ et de $\Delta E(MP4)$;
→ $E(spin)$ représente une correction empirique proportionnelle à la déviation de S^2 obtenue au niveau MP2/6-311+G(3d2f,2df,2p) par rapport à la valeur théorique de S^2 (systèmes à couche ouverte) : le coefficient de proportionnalité vaut -9,54 milihartree (1 Hartree = 627,5095 kcal/mol) et a été obtenue à partir de huit valeurs expérimentales de référence (l'énergie de liaison C-H de HCN, C_2H_4 et C_2H_2, les potentiels d'ionisation de CS et CO, et les affinités électroniques de CN, NO et PO).

3. Calcul des constantes de vitesse et des paramètres thermochimiques

Les grandeurs thermodynamiques et cinétiques telles que les constantes d'équilibre et les constantes de vitesse des réactions sont des grandeurs macroscopiques qui concernent un ensemble de molécules. Pour les calculer, la physique statistique est nécessaire et permet d'établir une connexion entre les deux niveaux de descriptions : microscopique et macroscopique. Cette théorie est basée sur la notion de fonctions de partition (voir annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)*).

3.1. Expressions de la constante de vitesse et de la constante d'équilibre

Les expressions seront données dans le cas d'une réaction élémentaire du type A ⇆ B. La mécanique statistique conduit à l'expression suivante de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{Q_B}{Q_A} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}} \qquad (2.4)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et Q_A et Q_B les fonctions de partition, respectivement, du réactif et du produit. Nous rappelons qu'en thermodynamique statistique il existe une fonction fondamentale appelée *fonction de partition*, à partir de laquelle toutes les fonctions macroscopiques (par exemple l'enthalpie H, l'entropie S, la capacité calorifique C_v) peuvent être calculées. ΔE_0 représente la différence d'énergie à 0 K entre le produit et le réactif, composée d'un terme lié à l'énergie électronique et d'un terme lié à l'énergie vibrationnelle de point zéro. Ce dernier terme est une conséquence du principe d'incertitude selon lequel des vibrations résiduelles subsistent, même au zéro absolu.

La théorie de l'état de transition permet d'expliciter la constante de vitesse en utilisant notamment la thermodynamique statistique. Cette théorie postule qu'une réaction chimique s'effectue d'un minimum d'énergie potentielle vers un autre minimum via un état de transition correspondant à un point selle d'ordre 1 sur la surface d'énergie potentielle (SEP), c'est-à-dire un maximum le long de la coordonnée de réaction et un minimum dans toutes les autres directions. L'état de transition est la configuration d'une structure qui sépare les réactifs et les produits sur la SEP. La figure II-1 présente la SEP associée à un système moléculaire possédant deux degrés de liberté, sur laquelle deux états de transition peuvent être localisés.
La réaction s'effectue donc préférentiellement au travers d'une coordonnée de réaction qui mène des réactifs aux produits en suivant un chemin réactionnel où l'énergie est la plus basse possible, et l'état de transition est le point sur ce chemin réactionnel où l'énergie est maximale.

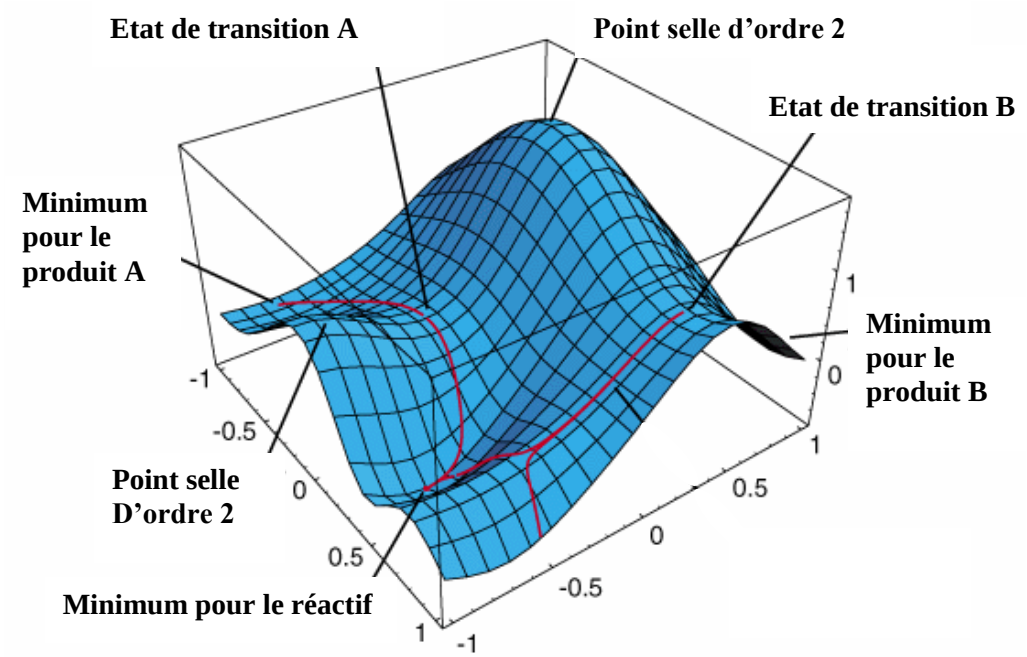


Figure II-1 : Représentation d'une Surface d'Energie Potentielle (SEP) et de ses points caractéristiques (adapté de Schlegel (1998)*). Les états de transition sont situés des points selles d'ordre 1.*

La théorie de l'état de transition postule que la distribution d'énergie est à l'équilibre pour tous les états quantiques possibles, pour tous les points de la coordonnée de réaction. La

probabilité de trouver une molécule dans un état quantique donné est proportionnelle à une distribution de Boltzmann : $e^{-\Delta E/k_B T}$ (avec ΔE la différence entre l'énergie de l'état considéré et celle de l'état le plus bas en énergie, en incluant la ZPE). En considérant que les molécules dans l'état de transition sont en équilibre avec les réactifs, la constante de vitesse macroscopique s'écrit :

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}^{\neq}}{Q_A} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \tag{2.5}$$

avec h la constante de Planck, $Q_{TS}^{\neq}$ la fonction de partition de l'état de transition amputée de la contribution de la fréquence de vibration le long de la coordonnée de réaction et E_0 la différence d'énergie à 0 K entre l'état de transition et le réactif. La constante de vitesse ainsi calculée est une constante de vitesse dite à pression infinie et ne tient pas compte de l'effet de la pression (effet de fall-off). Ces effets peuvent être importants et diminuer de façon significative les constantes de vitesse. Cependant, les espèces mises en jeu dans les réactions étudiées dans ce travail possèdent généralement entre 4 et 8 atomes lourds et sont donc moins sensibles aux effets de fall-off que les plus petites espèces. De plus, la validation des paramètres cinétiques obtenus n'a pas porté sur des expériences à basse pression (inférieure à la pression atmosphérique) ou à haute température (supérieure à 1100 K) où les effets de fall-off sont les plus importants. D'autre part, les paramètres calculés sont destinés à alimenter des modèles pour l'étude des procédés de combustion dans des moteurs à combustion interne fonctionnant à des pressions élevées (> 10 bars). L'utilisation de constantes de vitesse à haute pression constitue donc une approximation acceptable pour ce travail. De plus, les paramètres déterminés pour le calcul des constantes de vitesse à pression infinie (géométrie, fréquences, différences d'énergie) peuvent être utilisées pour le calcul des constantes de vitesse dans des conditions nécessitant de prendre en compte les effets de fall-off.

3.2. Calcul de la fonction de partition (Q)

Pour un système macroscopique, Q est une fonction complexe impliquant un nombre très important de niveaux d'énergie. Pour calculer les fonctions de partition, des approximations doivent être utilisées (voir annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)*). Dans l'hypothèse du gaz idéal, la fonction de partition q peut être exprimée comme le produit des fonctions de partition électronique, translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle, soit :

$$q = q_{élec} q_{trans} q_{rot} q_{vib} \tag{2.6}$$

Chacun de ces termes doit être calculé pour obtenir la fonction de partition totale. Dans le cadre de ce travail, les calculs ont été effectués sur des structures dont les géométries ont été optimisées (minimas et états de transitions) à partir de la méthode CBS-QB3.
Il convient de noter que le calcul des fréquences de vibration de l'espèce (obtenues à partir des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées géométriques) permet de calculer les fréquences de vibration, dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique (approximation locale de la surface d'énergie potentielle sous la forme d'une parabole).

4. Corrections apportées à la fonction de partition

Les procédures décrites précédemment permettent de calculer les constantes de vitesse ou d'équilibre mais ne conduisent pas, en général, à un calcul précis des constantes de vitesse : des améliorations dans le calcul des fonctions de partition sont nécessaires pour en augmenter la précision.

4.1. Fréquences et rotations internes

4.1.1. Facteur d'échelle

La première correction apportée à la fonction de partition de vibration consiste à multiplier les fréquences de vibration calculées par un facteur déterminé de façon empirique. Il a été observé, pour un niveau de calcul donné, que les valeurs des fréquences de vibration calculées différaient des valeurs expérimentales. Cette déviation est presque systématique et peut donc être corrigée en multipliant les fréquences de vibration par un facteur constant, pour un niveau de calcul et une base donnée.

La déviation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales est principalement due aux différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ainsi un niveau de calcul décrivant pauvrement l'énergie avec une petite base entraînera des erreurs importantes sur la géométrie optimisée (par rapport à la géométrie réelle), ce qui impliquera également des erreurs sur les fréquences de vibrations calculées (dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées). *Scott et Radom (1996)* ont déterminé les facteurs d'échelle pour huit différents niveaux de calculs, sur une base de données de 122 molécules.

On peut remarquer que la correction des fréquences de vibration par un facteur d'échelle corrige du même facteur l'énergie de vibration de point zéro.

Le facteur d'échelle utilisé dans la méthode CBS-QB3 a été déterminé par *Bauschlicher et Partridge (1995)* pour un niveau de calcul B3LYP/cbsb7, il est égal à 0,99.

4.1.2. Traitement des rotors

Les vibrations caractérisées par une basse fréquence contribuent à introduire des erreurs dans le calcul des grandeurs thermodynamiques à partir des fonctions de partition lorsqu'elles sont traitées à partir du modèle de l'oscillateur harmonique.

Lorsque la fréquence d'une vibration donnée tend vers zéro, il apparaît qu'elle cesse de contribuer à l'énergie vibrationnelle de point zéro. En revanche, lorsque la fréquence d'une vibration particulière tend vers zéro, la limite de l'énergie interne U_{vib} tend vers RT, et la limite de S_{vib} tend vers l'infini (dans l'approximation harmonique). Il apparaît donc qu'une incertitude sur la valeur d'une basse fréquence peut conduire à une erreur importante sur l'entropie. Malheureusement, c'est précisément pour les vibrations de basse fréquence que

l'approximation harmonique donne les moins bons résultats. Très souvent, ces modes de vibration de basses fréquences correspondent à des torsions autours de liaisons simples caractérisées par des barrières de rotation faibles ou nulles. Ces torsions sont connues sous le nom, respectivement, de rotors empêchés et de rotors libres.

La figure II-2 représente de façon qualitative l'évolution de la fonction de partition Q en fonction de la fréquence de vibration à une température donnée T.

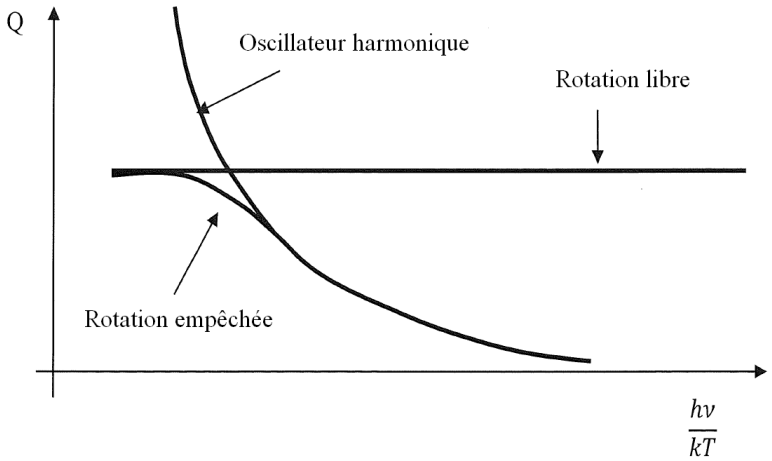


*Figure II-2 : Evolution de la fonction de partition pour un rotor libre, un rotor empêché ou un oscillateur harmonique en fonction de la fréquence [*Scacchi et al. (2011)*].*

Le terme de rotor libre est utilisé pour décrire des torsions possédants une barrière de rotation inférieure à $k_B T$. Dans le cas de ces rotors, la contribution à l'énergie interne est :

$$U_{rotor\ libre} = \frac{1}{2}RT \tag{2.7}$$

et la contribution à l'entropie est donnée par :

$$S_{rotor\ libre} = R\left\{\ln\left[\frac{(8\pi^3 I_{int} k_B T)^{1/2}}{\sigma_{int} h}\right] + \frac{1}{2}\right\} \tag{2.8}$$

où σ_{int} et I_{int} sont respectivement le nombre de symétrie interne et le moment d'inertie réduit du rotor libre. Plus de détails peuvent être trouvées dans le travail de *Pitzer et Gwinn (1942)*.
Le terme de rotor empêché s'applique aux torsions caractérisés par une barrière de l'ordre de $k_B T$.
Si la barrière de torsion est largement supérieure à $k_B T$, alors l'approximation de l'oscillateur harmonique peut-être retenue.

La méthode de Pitzer et Gwinn est utilisée pour traiter les rotors empêchés [*Pitzer et Gwinn (1942)*]. Ces auteurs ont développé des tables répertoriant les solutions numériques de l'équation de Schrödinger pour des rotors symétriques décrits par le potentiel de torsion suivant :

$$E_{rotor\ empêché} = \frac{1}{2}V(1 - \cos\sigma_{int}\theta) \tag{2.9}$$

où V est la hauteur de la barrière d'énergie potentielle et θ l'angle de torsion.
Considérons par exemple la rotation du groupe méthyle du radical 1-butylperoxyle (figure II-3).

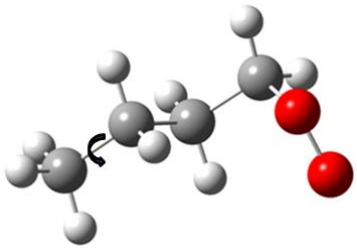


Figure II-3 : Rotation du groupe méthyl du radical 1-butylperoxyle.

L'évolution de l'énergie en fonction de l'angle de torsion a été calculée dans les conditions suivantes :
→ le niveau de calcul utilisé est celui utilisée dans la méthode CBS-QB3 pour optimiser la géométrie et calculer les fréquences, c'est-à-dire la méthode B3LYP/cbsb7 ;
→ les différentes conformations ont été calculées en faisant varier l'angle de torsion avec un pas de 10° ;
→ à chaque pas, la conformation a été réoptimisée (scan dit relaxé).
Le résultat du calcul est présenté sur la figure II-4.

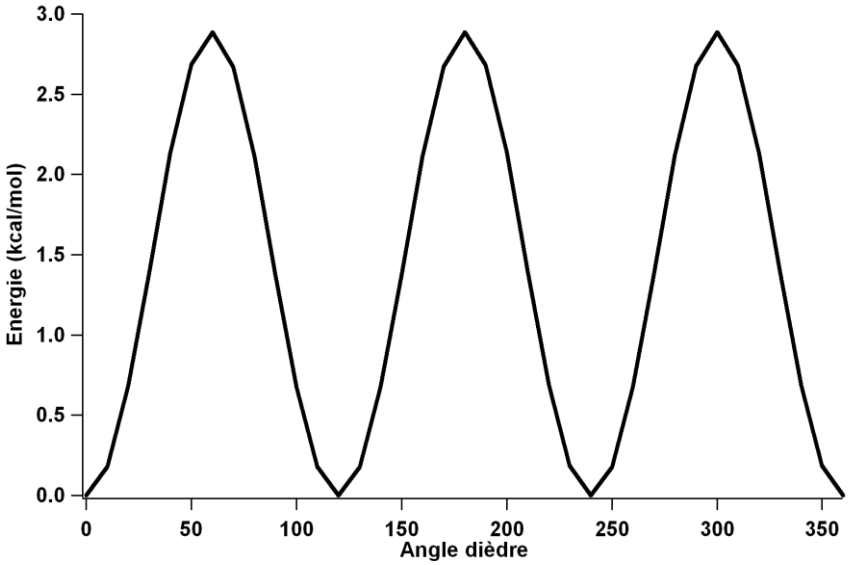


Figure II-4 : Scan relaxé de la rotation du groupe méthyl du radical 1-butylperoxyle au niveau de calcul B3LYP/cbsb7.

Ce calcul montre que la barrière calculée est de 2,9 kcal/mol et que la périodicité est de 3, ce qui est en accord avec la symétrie d'un groupe méthyl ($\sigma_{int} = 3$). Le traitement de ce rotor par la méthode de Pitzer et Gwinn au lieu de la modélisation par un oscillateur harmonique conduit à une augmentation de l'entropie à 700 K de 0,5 cal/mol/K.

La méthode de Pitzer et Gwinn a été développée avant tout pour des rotors symétriques, et des auteurs ont pu constater que cette méthode donne des résultats moins pertinents lorsqu'elle est utilisée pour des rotors non-symétriques (par exemple, rotation autour d'une liaison C-C située à l'intérieur d'une chaîne carbonée) [*Lin et al. (2008)*]. Des méthodes 1D-HR (one-dimensional hindered rotor) [*Pfaendtner et al. (2007)*] plus précises

permettent de prendre en compte des rotors non-symétriques en résolvant l'équation de Schrödinger sur la base de l'évolution réelle (non paramétrée par une fonction sinusoïdale) de l'énergie en fonction de l'angle de torsion [*Lin et al. (2008)*]. Une autre approximation réside dans le fait que les fréquences calculées par la méthode CBS-QB3 ne correspondent par forcément à la fréquence d'une pure rotation interne, mais peuvent correspondre à une combinaison de plusieurs rotations et/ou vibrations internes (élongation de liaison, variation d'angles, …). Des méthodes existent pour traiter ce phénomène de couplage, par exemple celle proposée par *Vansteenkiste et al. (2006)* qui utilise l'expression suivante de la fonction de partition de rotation interne ($Q_{rot\ int}$) :

$$Q_{rot\ int} = Q_{HO} \prod_{i=1}^{m} \frac{q^*_{HIR,i}}{q^*_{HO,i}} \tag{2.10}$$

où Q_{HO} est la fonction de partition totale associées à toutes les vibrations (y compris les torsions) calculées d'après le modèle de l'oscillateur harmonique, $q^*_{HIR,i}$ est la fonction de partition de la i^{ème} rotation interne calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger (méthode 1D-HR) et $q^*_{HO,i}$ la fonction de partition de cette même rotation calculée d'après le modèle de l'oscillateur harmonique mais après avoir représenté le potentiel de la rotation par une fonction parabolique. Cette méthode a été utilisée par *Welz et al. (2008)* pour l'étude de la cinétique de la décomposition du radical cyclohexoxyle et a permis, dans ce cas, d'obtenir des accords avec les résultats expérimentaux meilleurs que par le traitement non découplé des rotors et vibrations internes.

Dans ce travail, l'ensemble des rotors ont été considérés comme des rotors empêchés, sauf dans le cas de barrières particulièrement élevées (plus de 15 kcal/mol) pour lesquelles le modèle de l'oscillateur harmonique a été considéré. Nous avons systématiquement traité les rotors empêchés par la méthode de Pitzer et Gwinn non-découplée : il s'agit d'une approximation, en particulier dans le cas de rotors non-symétriques, mais prendre en compte le couplage ou le profil énergétique détaillé du rotor aurait été trop complexe compte tenu du nombre d'espèces et de réactions que nous avons considérées. De plus, dans un certain nombre de cas, les rotors non-symétriques font intervenir des barrières plus importantes que celles associées aux rotations des groupes méthyles : elles influent alors moins sur le calcul des propriétés thermochimiques et cinétiques. Les conditions de calcul des barrières sont celles que nous avons données précédemment dans l'exemple de la rotation du groupe méthyle du radical 1-butylperoxyle (méthode B3LYP/cbsb7, pas de 10°, scans relaxés).
Par ailleurs, nous avons adopté une approche identique pour le traitement des réactifs, des produits et des états de transition. La seule différence est que pour ces derniers, les rotors directement impliqués dans la réaction ont été bloqués (isomérisations, formation d'éthers cycliques) afin de tenir compte de la structure particulière de l'état de transition.

4.2. Conformère d'énergie minimale

La procédure décrite au paragraphe 4.1.2. nécessite de calculer les scans relaxés de façon systématique, ce qui alourdit considérablement la procédure de calcul des constantes de vitesse. Cependant, les scans relaxés permettent également de déterminer les conformères d'énergie électronique minimale. Par exemple, partant d'une conformation (a) du radical 1-butylperoxyle, nous avons pu mettre en évidence une conformation (c) plus stable de 0,5 kcal/mol. Ces deux conformations sont présentées sur la figure II-5.

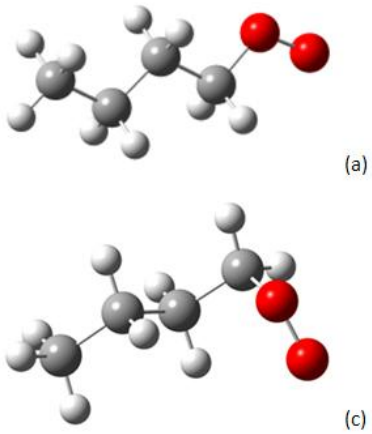


Figure II-5 : Deux conformères du radical 1-butylperoxyle.

Partant de la structure (a) (all-trans) comme point de départ, la procédure nous a conduit à calculer l'ensemble des scans relaxés des rotors : le scan relaxé de la rotation interne du groupe OO autour de la liaison C-O met alors en évidence que la conformation (a) n'est pas la plus stable (figure II-6). L'énergie de la conformation correspondant au minimum global de ce scan (conformation (b) présentée sur la figure II-6) est alors calculée au niveau de théorie CBS-QB3 et les scans relaxés sont alors à nouveau réalisés, ce qui conduit à la mise en évidence d'une nouvelle conformation plus stable, la conformation (c) (figure II-5). A nouveau, l'énergie de cette dernière est calculée au niveau de théorie CBS-QB3 ; les scans relaxés effectués sur cette conformation ne font pas apparaître de structure plus stable : la conformation (c) est donc retenue.

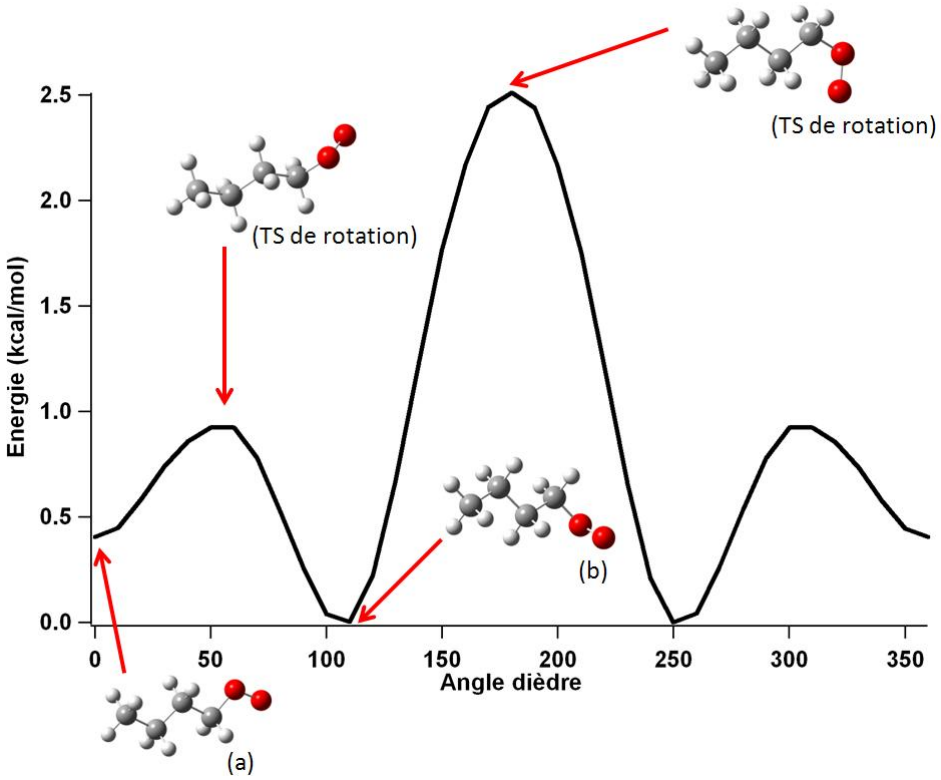


Figure II-6 : Scan relaxé de la rotation interne du groupe OO du radical 1-butylperoxyle autour de la liaison C-O.

La procédure qui vient d'être décrite est une procédure simplifiée, recourant à des scans à une dimension (rotation d'un seul rotor à la fois). Les scans à deux ou trois dimensions seraient quasiment impossibles à effectuer dans le cadre de notre travail avec un niveau de calcul suffisant : de ce fait, nous pouvons passer à côté de conformères plus stables. Pour des espèces complexes, faisant notamment intervenir des liaisons de type hydrogène (par exemple les radicaux hydroperoxyalkylperoxyles), certaines conformations qui n'auraient pas été étudiées à travers notre procédure ont été calculées à partir de structures *a priori*, déterminées sur la base de l'intuition chimique. L'utilisation de méthodes de dynamique moléculaire (utilisant par exemple l'algorithme de « recuit simulé » [*Villani et Tamburro (1998)*]) pourrait être utile pour rechercher le minimum global, mais cette approche dépasse le cadre de ce travail.

5. Effet tunnel

L'effet tunnel est un phénomène quantique qui autorise un système quantique, possédant une énergie insuffisante pour franchir une barrière d'énergie potentielle (typiquement une barrière d'activation), à passer au travers de cette barrière (via un « tunnel »). Cet effet est généralement pris en compte en multipliant la constante de vitesse par un coefficient $\kappa(T)$ appelé coefficient de transmission, ce qui conduit à l'expression suivante de la constante de vitesse pour une réaction A ⇆ B :

$$k = \kappa(T)\frac{k_B T}{h}\frac{Q_{TS}^{\neq}}{Q_A}e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \tag{2.11}$$

On peut noter que $\kappa(T)$ tend vers 1 lorsque l'effet tunnel devient négligeable. Cet effet doit souvent être pris en compte pour les réactions mettant en jeu des atomes d'hydrogène. En effet, leur faible masse conduit à des coefficients de transmission qui peuvent être importants aux basses températures de combustion.

Un calcul très précis du coefficient de transmission pour un système comprenant de nombreux degrés de liberté est un problème très difficile en mécanique quantique. Une approximation simple consiste à considérer l'effet tunnel pour une SEP à une dimension correspondant au chemin réactionnel de plus basse énergie (donc pour un état de transition, la vibration possédant une fréquence imaginaire).

Différents formalismes existent pour prendre en compte cet effet. Le formalisme le plus simple et le plus connu est l'approximation proposée par *Wigner (1932)*. Cette approche suppose que l'effet tunnel induit une correction faible par rapport au comportement classique et que la surface d'énergie potentielle peut être bien représentée par une fonction parabolique. L'application de la théorie des perturbations conduit alors à l'expression suivante du coefficient de transmission :

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24}\left[\frac{h \cdot \mathrm{Im}(\nu^{\neq})}{k_B T}\right]^2 \tag{2.12}$$

où $\nu^{\neq}$ est la fréquence imaginaire associée à la coordonnée de réaction et $\mathrm{Im}(\nu^{\neq})$ est la partie imaginaire de cette fréquence. L'approximation de Wigner fonctionne bien si $h \cdot \mathrm{Im}(\nu^{\neq}) \ll k_B T$ et peut donc ne pas être appropriée aux basses températures.

Une approximation plus précise pour $\kappa(T)$ a été proposée par *Skodje et Truhlar (1981)* qui décrit la barrière d'énergie par une parabole tronquée. Le coefficient de transmission s'écrit alors :

$$\kappa(T) = \begin{cases} \dfrac{\beta\pi/\alpha}{\sin(\beta\pi/\alpha)} - \dfrac{\beta}{\alpha-\beta} e^{[(\beta-\alpha)(\Delta V^{\neq}-V)]} \text{ pour } \beta \leq \alpha \\ \dfrac{\beta}{\beta-\alpha}\left[e^{[(\beta-\alpha)(\Delta V^{\neq}-V)]} - 1\right] \text{ pour } \alpha \leq \beta \end{cases} \quad (2.13)$$

avec $\alpha = \frac{2\pi}{h\mathrm{Im}(\nu^{\neq})}$ et $\beta = \frac{1}{k_B T}$. $\Delta V^{\neq}$ est la différence d'énergie potentielle (incluant la ZPE) entre la structure du TS et le réactif. $V = 0$ pour une réaction exothermique et pour une réaction endothermique, V correspond à la différence d'énergie (incluant la ZPE) entre réactifs et produits à 0 K.

Une approche encore plus sophistiquée a été développée par *Eckart (1930)*, qui représente la barrière d'énergie selon la fonction paramétrée suivante :

$$V_{Eckart}(s) = \frac{Ae^{2\pi s/L}}{1+e^{2\pi s/L}} + \frac{Be^{2\pi s/L}}{(1+e^{2\pi s/L})^2} \quad (2.14)$$

où s est la coordonnée de réaction, et A, B et L des paramètres calculés à partir de la fréquence imaginaire et des barrières d'activation directe et inverse.
Les surfaces d'énergie potentielle issues de l'ajustement de la fonctionnelle d'Eckart sont généralement plus resserrées que les surfaces d'énergie potentielle réelles (figure II-7), ce qui tend à surestimer l'effet tunnel.

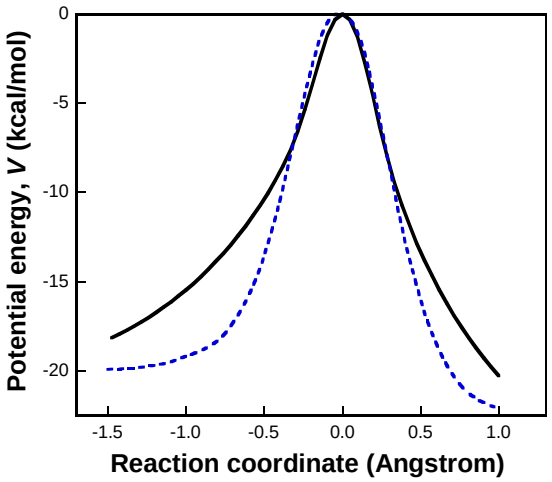


*Figure II-7 : Energie potentielle le long de la coordonnée de réaction calculée (traits pleins) et ajustée à partir de la fonction paramétrée d'Eckart (traits pointillés) pour la réaction d'isomérisation du radical 1-heptyle faisant intervenir un état de transition comprenant un cycle à 5 atomes [*Sirjean et al. (2012)*].*

La probabilité de transmission en fonction de l'énergie est ensuite obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger et prend la forme suivante :

$$\Gamma_{\text{Eckart}}(E) = \frac{\cosh(a+b) - \cosh(a-b)}{\cosh(a+b) + \cosh(d)} \tag{2.15}$$

où a, b et d sont des expressions assez complexes définies par des équations disponibles dans la littérature et dépendant notamment de l'énergie potentielle et de la masse réduite [*Eckart (1930)* ; *Garrett et Truhlar (1979)*]. La convolution de $\Gamma_{\text{Eckart}}(E)$ par une distribution de Boltzmann permet finalement d'obtenir l'expression du coefficient de transmission en fonction de la température [*Zhang et Dibble (2011)*] :

$$\kappa_{Eckart}(T) = \frac{e^{E_0/k_B T}}{k_B T} \int_0^{\infty} \Gamma_{\text{Eckart}}(E) e^{-E/k_B T} dE \tag{2.16}$$

Notons que toutes les méthodes décrites ici sont des méthodes monodimensionnelles, qui ne tiennent compte que de la contribution de l'effet tunnel le long de la coordonnée de réaction, alors que ce phénomène peut aussi se produire à travers les autres directions de la surface d'énergie potentielle. La prise en compte de la seule direction de la coordonnée de réaction tend à sous-estimer l'effet tunnel. Les méthodes multidensionnelles qui prennent en compte ces considérations sont cependant beaucoup plus lourdes à mettre en œuvre et n'ont donc pas été considérées dans ce travail. Plus précisément, nous avons calculé l'effet tunnel à partir de la méthode d'Eckart monodimensionnelle, qui permet d'obtenir pour un coût en termes de temps et de capacité de calcul très faible, une précision satisfaisante. *Zhang et Dibble (2011)* ont constaté un bon accord entre cette méthode et la méthode multidimensionnelle SCT (Small Curvature Tunneling) pour les réactions d'isomérisation du radical *n*-propylperoxyle, ce qui peut s'expliquer par une compensation entre la surestimation de l'effet tunnel du fait d'une surface d'énergie potentielle plus resserrée, et la sous-estimation de l'effet tunnel du fait de la prise en compte de la seule direction de la coordonnée de réaction. Les auteurs mettent cependant en garde que cet accord pourrait ne pas se retrouver pour d'autres systèmes [*Zhang et Dibble (2011)*]. *Sirjean et al. (2012)* constatent également pour les réactions d'isomérisation de radicaux *n*-alkyles que la méthode d'Eckart est la méthode monodimensionnelle qui prédit l'effet tunnel avec le plus de précision, la méthode de Wigner le sous-estimant tandis que la méthode de Skodje et Truhlar le surestime.

L'effet tunnel a été pris en compte pour toutes les réactions mettant en jeu un état de transition possédant une fréquence imaginaire suffisamment élevée (supérieure à 1500 cm^{-1}), ce qui correspond principalement dans notre travail aux réactions d'isomérisation de radicaux alkylperoxyles en radicaux hydroperoxyalkyles. Le coefficient de transmission varie pour ces réactions d'environ 9,9 à 500 K pour le transfert interne d'un atome d'hydrogène primaire du radical $CH_3CH_2OO\bullet$ à environ 1,2 à 1200 K pour le transfert d'un atome d'hydrogène tertiaire du radical $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2OO\bullet$. L'effet tunnel peut ainsi modifier significativement la constante de vitesse (parfois de presque un ordre de grandeur), notamment aux plus basses températures de combustion et pour les espèces les plus petites.

6. Détermination des enthalpies de formation et d'activation

6.1. Méthode de calcul des enthalpies de formation

Les calculs issus des méthodes de la chimie quantique ne permettent pas d'accéder directement à une enthalpie de formation. Pour calculer cette dernière, il est nécessaire de faire intervenir une réaction équilibrée faisant apparaître l'espèce étudiée A :

$$mA + nB \leftrightarrows rC + sD$$

où B, C et D sont d'autres espèces chimiques et m, n, r et s sont les coefficients stœchiométriques. L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$ peut se calculer comme la différence entre l'enthalpie standard de formation des produits et l'enthalpie standard de formation des réactifs. Pour la réaction considérée, $\Delta_r H^0$ (à 298 K) est donc :

$$\Delta_r H^0_{298} = \left[r\Delta_f H^0_{298}(C) + s\Delta_f H^0_{298}(D)\right] - \left[m\Delta_f H^0_{298}(A) + n\Delta_f H^0_{298}(B)\right] \qquad (2.17)$$

Les enthalpies « apparentes » obtenues par les calculs de chimie quantique peuvent être utilisée de la même manière pour calculer une enthalpie de réaction. On peut donc écrire :

$$\Delta_r H^0_{298} = [rH^0_{298}(C) + sH^0_{298}(D)] - [mH^0_{298}(A) + nH^0_{298}(B)] \qquad (2.18)$$

où H_{298} est la quantité obtenue à partir d'un calcul théorique.

Dès lors, on peut identifier les deux expressions de $\Delta_r H^0_{298}$, et si les enthalpies de formation sont connues (expérimentalement) pour toutes les espèces sauf une (par exemple A), son enthalpie de formation est déterminée par :

$$\Delta_f H^0_{298}(A) = -\frac{1}{m}\begin{pmatrix}[rH^0_{298}(C) + sH^0_{298}(D)] - [mH^0_{298}(A) + nH^0_{298}(B)] \\ -\left[r\Delta_f H^0_{298}(C) + s\Delta_f H^0_{298}(D)\right] + n\Delta_f H^0_{298}(B)\end{pmatrix} \qquad (2.19)$$

6.2. Choix d'un type de réaction

Les réactions utilisées pour la détermination des enthalpies de formation ont un caractère arbitraire puisqu'aucune considération chimique (hormis le fait que les réactions doivent être équilibrées) n'est intervenue pour établir l'expression permettant le calcul de l'enthalpie de formation : elles peuvent donc être choisies en fonction des données expérimentales disponibles.
Une première approche consiste à écrire des réactions d'atomisation. Par exemple, pour le 1-butène, la réaction suivante sera considérée :

$$CH_2CHCH_2CH_{3\,(g)} \leftrightarrows 4\,C_{\,(g)} + 8\,H_{\,(g)}$$

La connaissance des enthalpies de formation expérimentales des atomes et le calcul des énergies du réactif et des produits par des méthodes de chimie quantique permet alors de remonter à l'enthalpie de formation du 1-butène.

Une approche plus précise consiste à considérer des réactions isodesmiques, c'est-à-dire des réactions telles que le nombre et le type de liaisons soient conservés pour les réactifs et les produits. Cette méthode permet d'obtenir des résultats d'une plus grande précision car dans ce cas une grande partie des erreurs systématiques dues à la méthode de calcul quantique s'annule dans le calcul de l'enthalpie de réaction à partir des enthalpies calculées par la méthode de chimie quantique. La précision dépend dès lors principalement de la précision des enthalpies de formation expérimentales utilisées pour les espèces de référence (B, C et D dans l'exemple du paragraphe 6.1).
Pour le 1-butène, la réaction suivante pourra, par exemple, être considérée :

$$CH_2CHCH_2CH_3 + CH_4 \leftrightarrows C_3H_6 + C_2H_6$$

Du côté des réactifs comme des produits, on dénombre 1 liaison C=C, 2 liaisons C-C et 12 liaisons C-H.

Dans ce travail nous avons choisi de calculer systématiquement les enthalpies de formation standard ($\Delta_f H^0$) des différentes espèces calculées à l'aide de la méthode des réactions isodesmiques. Chaque enthalpie de formation calculée provient de plusieurs réactions isodesmiques (généralement entre 3 et 5) conduisant à une valeur moyenne d'enthalpie de formation. Les valeurs expérimentales ont été tirées de *NIST (2012)*. Nos résultats ont par ailleurs été systématiquement comparés aux valeurs expérimentales disponibles dans la littérature et aux estimations obtenues à l'aide du logiciel THERGAS [*Muller et al. (1995)*] qui utilisent les méthodes d'additivité de groupes développées par Benson [*Benson (1976)*].

6.3. Méthode de calcul des enthalpies d'activation

Si l'on considère un chemin réactionnel d'un réactif à un produit via un état de transition, il apparaît que l'enthalpie de réaction est liée aux enthalpies d'activation selon la relation (figure II-8) :

$$\Delta_r H = \Delta H_1^{\neq} - \Delta H_{-1}^{\neq} \qquad (2.20)$$

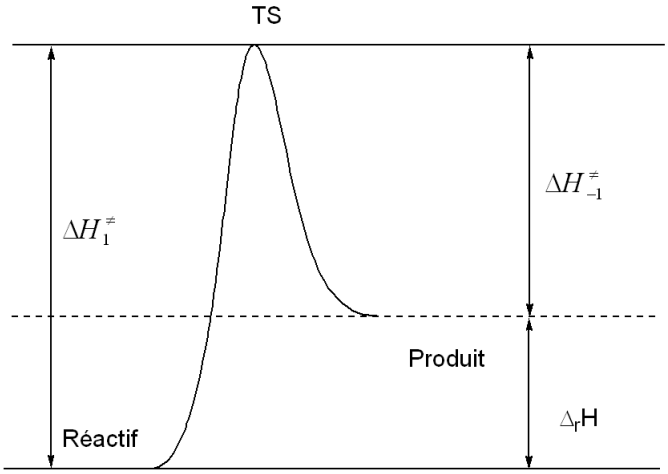


Figure II-8 : Relation entre enthalpies d'activation et enthalpie de réaction.

Dès lors, l'enthalpie d'activation $\Delta H^{\neq}(réactif \rightarrow produit)$ peut être calculée en prenant en compte l'enthalpie de réaction calculée à partir des réactions isodesmique $\Delta_r H_{isod}$:

$$\Delta H^{\neq}(réactif \rightarrow produit) = \left(\Delta H_{1,élec}^{\neq} + \Delta H_{-1,élec}^{\neq} + \Delta_r H_{isod}\right)/2 \qquad (2.21)$$

et $\Delta H^{\neq}(produit \rightarrow réactif)$:

$$\Delta H^{\neq}(produit \rightarrow réactif) = \left(\Delta H_{1,élec}^{\neq} + \Delta H_{-1,élec}^{\neq} - \Delta_r H_{isod}\right)/2 \qquad (2.22)$$

où $\Delta H_{1,élec}^{\neq}$ et $\Delta H_{-1,élec}^{\neq}$ sont les enthalpies d'activation des réactions directes et inverses, calculées à partir des énergies électroniques. L'utilisation de ces équations permet d'obtenir des résultats plus précis, et assure une cohérence entre grandeurs cinétiques et grandeurs thermodynamiques.
Dans ce travail, les constantes de vitesse d'isomérisation des radicaux alkylperoxyles et de formation d'éthers cycliques ont été calculées avec une énergie d'activation pondérée par l'enthalpie de réaction isodesmique suivant la procédure exposée ci-dessus.

7. Expressions des paramètres thermocinétiques

La détermination des paramètres intervenant dans les expressions des constantes de vitesse et des grandeurs thermodynamiques a été réalisée à l'aide du logiciel ChemRate [*Mokrushin et al. (2009)*], développé par le National Institute of Standards and Technology (NIST). Ce logiciel requiert en entrée les fichiers de résultats de Gaussian (géométries et fréquences) et les valeurs d'enthalpies de formation (calculées à partir de réactions isodesmiques). Il est possible de lui indiquer les valeurs de barrières de certains rotors dans le cadre de l'application de la théorie de Pitzer et Gwinn et les paramètres pour le calcul de l'effet tunnel selon la méthode d'Eckart. Le logiciel calcule à partir de ces données et de l'application de la thermodynamique statistique les propriétés thermochimiques et cinétiques des espèces et des réactions.

Les constantes de vitesse peuvent être exprimées selon une loi d'Arrhenius à trois paramètres :

$$k = AT^n e^{-\frac{E}{RT}} \tag{2.22}$$

Les propriétés thermochimiques sont, quant-à-elles, exprimées grâce à des polynômes NASA, compatibles avec le formalisme des logiciels CHEMKIN. Les propriétés thermochimiques sont ainsi exprimées à partir d'un double jeu de 7 paramètres (un jeu pour un domaine de basses températures et un autre pour un domaine de hautes températures) vérifiant les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{c_p}{R} &= a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \\ \frac{\Delta_f H^0}{RT} &= a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \\ \frac{S^0}{R} &= a_1 ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Références

Battin-Leclerc et al. (2011)
BATTIN-LECLERC, F., BLUROCK, E., BOUNACEUR, R., FOURNET, R., GLAUDE, P.A., HERBINET, O., SIRJEAN, B. et WARTH, V. Towards cleaner combustion engines through groundbreaking detailed chemical kinetic models. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, n° 9, p. 4762-4782.

Bauschlicher et Partridge (1995)
BAUSCHLICHER, C.W. et PARTRIDGE, H. A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, vol. 103, n° 5, p. 1788-1791.

Benson (1976)
BENSON, S.W. *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters,* 2e éd. Wiley & Sons, 1976. ISBN : 0471067814.

Carstensen et al. (2005)
CARSTENSEN, H.H., NAIK, C.V. et DEAN, A.M. Detailed Modeling of the Reaction of $C_2H_5 + O_2$. *J. Phys. Chem. A*, 2005, vol. 109, n° 10, p. 2264-2281.

Curtiss et al. (1991)
CURTISS, L.A., RAGHAVACHARI, K., TRUCKS, G.W. et POPLE, J.A. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, vol. 94, n° 11, p. 7221-7230.

Da Silva et Bozzelli (2007)
DA SILVA, G. et BOZZELLI, J.W. Quantum Chemical Study of the Thermal Decomposition of o-Quinone Methide (6-Methylene-2,4-cyclohexadien-1-one). *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 32, p. 7987-7994.

Eckart (1930)
ECKART, C. The Penetration of a Potential Barrier by Electrons. *Physical Review*, 1930, vol. 35, n° 11, p. 1303-1309.

El-Nahas et al. (2006)
EL-NAHAS, A.M., BOZZELLI, J.W., SIMMIE, J.M., NAVARRO, M.V., BLACK, G. et CURRAN, H.J. Thermochemistry of Acetonyl and Related Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2006, vol. 110, n° 50, p. 13618-13623.

El-Nahas et al. (2007)
EL-NAHAS, A.M., NAVARRO, M.V., SIMMIE, J.M., BOZZELLI, J.W., CURRAN, H.J., DOOLEY, S. et METCALFE, W. Enthalpies of Formation, Bond Dissociation Energies and Reaction Paths for the Decomposition of Model Biofuels: Ethyl Propanoate and Methyl Butanoate. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 19, p. 3727-3739.

Garrett et Truhlar (1979)
GARRETT, B.C. et TRUHLAR, D.G. Semiclassical tunneling calculations. *J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, n° 22, p. 2921-2926.

Hohenberg et Kohn (1964)
HOHENBERG, P. et KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 1964, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871.

Kohn et Sham (1965)
KOHN, W., SHAM, L.J. Self consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 1965, vol. 140, A1133-1138.

Lin et al. (2008)
LIN, C.Y., IZGORODINA, E.I. et COOTE, M.L. How accurate are approximate methods for evaluating partition functions for hindered internal rotations? *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, vol. 112, n° 9, p. 1956-1964.

Mokrushin et al. (2009)
MOKRUSHIN, V., BEDANOV, V., TSANG, W., ZACHARIACH, M., KNYAZEV, V. *ChemRate*, version 1.5.8., NIST, Gaithersburg, MD, 2009.

Montgomery et al. (1999)
MONTGOMERY, J.A., FRISCH, M.J., OCHTERSKI, J.W. et PETERSSON, G.A. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 110, n° 6, p. 2822-2827.

Muller et al. (1995)
MULLER, C., MICHEL, V., SCACCHI, G. et COME, G.M. THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. *Journal de chimie physique*, 1995, vol. 92, n° 5, p. 1154-1178.

NIST (2012)
NIST Chemistry WebBook : http://webbook.nist.gov/chemistry/

Ochterski et al. (1996)
OCHTERSKI, J.W, PETERSSON, G.A. et MONTGOMERY, J.A. A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 104, n° 7, p. 2598-2619.

Petersson (2001)
PETERSSON, G.A. Complete Basis Set Models for Chemical Reactivity: from the Helium Atom to Enzyme Kinetics, Chapter 4, *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*, Understanding chemical reactivity, 2001, vol. 22 (CIOSLOWSKI, J., éd.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Pfaendtner et al. (2007)
PFAENDTNER, J., YU, X. et BROADBELT, L. The 1-D hindered rotor approximation. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2007, vol. 118, n° 5, p. 881-898.

Pieniazek et Houk (2006)
PIENIAZEK, S.N. et HOUK, K.N. The origin of the halogen effect on reactivity and reversibility of Diels-Alder cycloadditions involving furan. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, vol. 45, n° 9, p. 1442-1445.

Pitzer et Gwinn (1942)
PITZER, K.S. et GWINN, W.D. Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation I. Rigid Frame with Attached Tops. *J. Chem. Phys.*, 1942, vol. 10, p. 428-440.

Randolph et Dean (2007)
RANDOLPH, K.L. et DEAN, A.M. Hydrocarbon fuel effects in solid-oxide fuel cell operation: an experimental and modeling study of *n*-hexane pyrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, vol. 9, n° 31, p. 4245.

Sabbe et al. (2007)
SABBE, M.K., VANDEPUTTE, A.G., REYNIERS, M.F., VAN SPEYBROECK, V., WAROQUIER, M. et MARIN, G.B. Ab Initio Thermochemistry and Kinetics for Carbon-Centered Radical Addition and β-Scission Reactions. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 34, p. 8416-8428.

Saeys et al. (2006)
SAEYS, M., REYNIERS, M.F., VAN SPEYBROECK, V., WAROQUIER, M. et MARIN, G.B. Ab initio group contribution method for activation energies of hydrogen abstraction reactions. *Chemphyschem.*, 2006, vol. 7, n° 1, p. 188-199.

Scacchi et al. (2011)
SCACCHI, G., BOUCHY, M., FOUCAUT, J.F., ZAHRAA, O. et FOURNET, R. *Cinétique et catalyse*. 2e éd. Tech.& Doc./Lavoisier., 2011. p. 582. ISBN : 978-2-7430-1392-9.

Schlegel (1998)
H.B. Schlegel, *Geometry optimization*, in Encyclopedia of Computational Chemistry, Vol. 2; Schleyer, P. v. R. , Allinger, N. L. , Kollman, P. A. , Clark, T. , Schaefer III, H. F. , Gasteiger, J. , Schreiner, P. R. , Eds.; Wiley: Chichester, (1998)

Scott et Radom (1996)
SCOTT, A.P. et RADOM, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree−Fock, Møller−Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, n° 41, p. 16502-16513.

Sirjean (2007)
SIRJEAN, B. *Etude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par des approches de chimie quantique.* Th Sciences. 2007. INP Lorraine.

Sirjean et al. (2012)
SIRJEAN, B., DAMES, E., WANG, H. et TSANG, W. Tunneling in Hydrogen-Transfer Isomerization of *n*-Alkyl Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, n° 1, p. 319-322.

Skodje et Truhlar (1981)

SKODJE, R.T. et TRUHLAR, D.G. Parabolic tunneling calculations. *J. Phys. Chem.*, 1981, vol. 85, n° 6, p. 624-628.

Vansteenkiste et al. (2006)
VANSTEENKISTE, P., VAN NECK, D., VAN SPEYBROECK, V. et WAROQUIER, M. An extended hindered-rotor model with incorporation of Coriolis and vibrational-rotational coupling for calculating partition functions and derived quantities. *Journal of Chemical Physics*, 2006, vol. 124, n° 4, p. 1-14.

Villani et Tamburro (1998)
VILLANI, V. et TAMBURRO, A.M. Simulated annealing and molecular dynamics of an elastin-related tetrapeptide in aqueous solution. Journal of Molecular Structure (Theochem), 1998, vol. 431, n° 3, p. 205-218.

Villano et al. (2011)
VILLANO S.M., HUYNH L.K., CARTENSEN H.H., DEAN A.M. High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O_2 Reactions. 1. The Dissociation, Concerted Elimination, and Isomerization Channels of the Alkyl Peroxy Radical. *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, n° 46, p. 13425-13442.

Welz et al. (2008)
WELZ, O., STRIEBEL, F. et OLZMANN, M. On the thermal unimolecular decomposition of the cyclohexoxy radical - An experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, vol. 10, n° 2, p. 320-329.

Wigner (1932)
WIGNER, E.Z. Crossing of potential thresholds in chemical reactions. *Phys. Chem.*, 1932, vol. 19, p. 203-216.

Zhang et Dibble (2011)
ZHANG, F. et DIBBLE, T.S. Impact of tunneling on hydrogen-migration of the *n*-propylperoxy radical. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, n° 40, p. 17969-17977.

Zheng et al. (2007)
ZHENG, J., ZHAO, Y., TRUHLAR, D.G. Representative Benchmark Suites for Barrier Heights of Diverse Reaction Types and Assessment of Electronic Structure Methods for Thermochemical Kinetics. *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, vol. 3, n° 2, p. 569-582.

Zhu et al. (2007)
ZHU, L., BOZZELLI, J.W. et KARDOS, L.M. Thermochemical Properties, $\Delta_f H°(298)$, S°(298), and $C_p°(T)$, for *n*-Butyl and *n*-Pentyl Hydroperoxides and the Alkyl and Peroxy Radicals, Transition States, and Kinetics for Intramolecular Hydrogen Shift Reactions of the Peroxy Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 28, p. 6361-6377.

Chapitre -III-

Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques

Dans le chapitre I, nous avons mis en évidence que certains résultats expérimentaux de combustion du propane et du *n*-butane à basse température n'étaient pas reproduits de façon satisfaisante par les simulations issues des modèles de la littérature (paragraphe 6.). Par ailleurs, la fiabilité de certaines corrélations permettant l'estimation de données thermodynamiques ou cinétiques était sujette à caution du fait des difficultés liées à leur estimation à partir des résultats expérimentaux disponibles. Dans le chapitre II, nous avons indiqué une méthodologie de calcul de données thermodynamiques et cinétiques par des méthodes de chimie quantique ayant pour but d'atteindre la précision chimique. L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats des calculs effectués à partir de cette méthodologie afin d'améliorer les corrélations utilisées dans les modèles cinétiques de l'oxydation des alcanes et des alcènes.

Nous présenterons dans un premier temps le calcul des propriétés thermodynamiques (enthalpies de formation, entropies, capacités calorifiques) des espèces intervenant dans le mécanisme primaire de la combustion du propane et du *n*-butane à basse température, ainsi que de leurs alcènes conjugués (propène et butènes). Les propriétés thermodynamiques d'autres radicaux, ainsi que de certaines molécules, ont également été calculées afin d'évaluer de nouveaux groupes de Benson liés à des fonctions oxygénées (alcools et hydroperoxydes), et des énergies de liaison. Les groupes de Benson ainsi calculés pourront être utilisés pour l'estimation des propriétés thermodynamiques de n'importe quel hydrocarbure. **L'ensemble des propriétés thermodynamiques présentés dans ce chapitre correspondent aux valeurs standards.**

Nous présenterons ensuite le calcul des données cinétiques des réactions du mécanisme primaire, dans le cas des alcanes puis dans le cas des alcènes. Pour chaque cas, de nouvelles corrélations ont été établies pour les données cinétiques des réactions d'isomérisation des radicaux alkylperoxyles et de formation d'éthers cycliques. Certaines réactions d'isomérisation et de β-scission ont également été étudiées pour améliorer plus spécifiquement les mécanismes cinétiques de la combustion du propane, du *n*-butane et de leurs alcènes conjugués. Les données cinétiques d'autres types de réactions, plus difficilement calculables à partir de la méthode que nous avons considérée, ont par ailleurs été réévaluées à partir de données de la littérature.

Le mécanisme secondaire et la base C_0-C_2 ont aussi été étudiés. Certaines voies réactionnelles du mécanisme secondaire ont été décrites en détail afin de rendre compte précisément de la décomposition des produits du mécanisme primaire. Pour la base C_0-C_2, de nouvelles voies réactionnelles ont été ajoutées pour décrire la formation de produits mal décrits par les mécanismes actuels, et les données cinétiques de certaines réactions sensibles ont été réévaluées à l'aide de résultats récents de la littérature.

1. Evaluation des grandeurs thermochimiques

Nous verrons au chapitre IV, consacré aux simulations, que les propriétés thermodynamiques ont une grande influence sur les résultats de simulation, notamment pour les réactions d'addition de radicaux sur l'oxygène moléculaire. Il est donc indispensable de calculer ces grandeurs avec précision. A titre d'exemple, la constante d'équilibre d'une réaction élémentaire peut s'exprimer à partir de la relation (3.1) :

$$K = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} \quad (3.1)$$

avec K la constante d'équilibre, R la constante des gaz parfaits, T la température et $\Delta_r G^0$ l'enthalpie libre standard de réaction. A basse température, une légère différence d'énergie peut avoir un effet significatif sur la valeur de K. Ainsi, à 700 K, une différence d'enthalpie libre de 1 kcal/mol correspond à un facteur 2 sur la constante d'équilibre. Une telle différence correspond à une différence d'enthalpie de 1 kcal/mol à différence d'entropie nulle, ou à une différence d'entropie de 1,4 cal/(mol·K) à différence d'enthalpie nulle.

Dans cette partie, nous présentons les résultats des calculs des données thermodynamiques des espèces radicalaires les plus importantes du mécanisme primaire de basse température du propane, du *n*-butane, du propène, du 1-butène et du 2-butène. Pour les alcanes, les radicaux concernés sont les radicaux alkyles (R•), alkylperoxyles (ROO•), hydroperoxyalkyles (•QOOH) et hydroperoxyalkylperoxyles (•OOQOOH) résultants des séquences d'addition sur l'oxygène et d'isomérisation. Pour les alcènes, il s'agit des radicaux hydroxyalkyles (R(OH)•), hydroxyalkylperoxyles (R(OH)OO•), hydroxyhydroperoxyalkyles (•Q(OH)OOH) et hydroxyhydroperoxyalkylperoxyles (•OOQ(OH)OOH) résultants quant à eux de l'addition du radical •OH sur la double liaison suivi des séquences d'addition sur l'oxygène et d'isomérisation. A partir de ces données, de nouveaux groupes de Benson et des énergies de liaison ont ensuite été évaluées.

1.1. Cas des alcanes

Dans ce paragraphe, nous indiquons les résultats des calculs des grandeurs thermodynamiques des espèces intervenant dans les étapes principales du mécanisme primaire (chapitre I, paragraphe 3.) du propane et du *n*-butane. Les comparaisons de ces données calculées par rapport celles de la base de *Goos et al. (2011)* ou à celles prédites par le logiciel THERGAS [*Muller et al. (1995)*] sont également présentées. Ces résultats sont ensuite analysés.

1.1.1. Calcul des données thermodynamiques

Les résultats des calculs des propriétés thermodynamiques des radicaux R•, ROO•, •QOOH et •OOQOOH intervenant dans les mécanismes de combustion à basse température du propane et du *n*-butane, ainsi que les comparaisons de ces données par rapport à d'autres estimations, sont présentés dans les tableaux III-1 à III-4. Ces données ont été obtenues conformément à la méthodologie décrite dans le chapitre II.

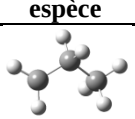
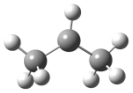
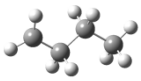
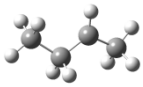
nom	espèce	Δ_fH_{298}	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical 1-propyle		24,1 (23,9) [24,2]	69,5 (67,9) [69,4]	17,4 (17,6) [17,1]	21,5 (22,1) [21,1]	25,3 (25,9) [25,0]	28,5 (29,0) [28,3]	33,7 (34,2) [33,5]	37,8 (38,2) [37,6]
radical 2-propyle		21,3 (21,5) [21,6]	69,2 (66,7) [69,3]	16,2 (17,3) [15,7]	20,1 (21,5) [19,5]	24,0 (25,2) [23,4]	27,4 (28,4) [26,9]	33,0 (33,7) [32,5]	37,3 (37,8) [36,9]
radical 1-butyle		18,9 (18,6) [19,5]	79,0 (77,5) [73,5]	22,6 (23,3) [22,7]	28,3 (29,2) [28,4]	33,6 (34,2) [33,7]	38,1 (38,4) [38,4]	45,2 (45,3) [45,6]	50,5 (50,6) [51,1]
radical 2-butyle		16,1 (16,4) [16,8]	80,1 (77,7) [76,9]	22,4 (23,1) [20,7]	27,6 (28,8) [26,2]	32,6 (33,7) [31,4]	37,0 (37,9) [36,2]	44,1 (44,8) [43,5]	49,6 (50,1) [49,1]

*Tableau III-1 : Enthalpies de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux R•, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*], entre crochets : données issues de* Goos. et al. (2011)*, obtenues au niveau de théorie G3B3).*

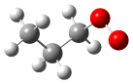
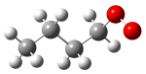
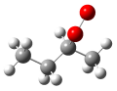
nom	espèce	Δ_fH_{298}	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical 1-propylperoxyle		-11,1 (-10,2)	83,5 (82,1)	23,5 (23,6)	28,9 (29,1)	33,7 (33,8)	37,7 (37,7)	43,7 (43,7)	48,2 (48,0)
radical 2-propylperoxyle		-15,6 (-14,7)	81,3 (79,6)	24,3 (24,2)	29,3 (29,9)	33,7 (34,6)	37,5 (38,5)	43,4 (44,3)	47,8 (48,5)
radical 1-butylperoxyle		-16,3 (-15,2)	93,0 (91,5)	28,6 (29,1)	35,8 (36,1)	42,1 (42,0)	47,3 (47,0)	55,2 (54,8)	60,9 (60,3)
radical 2-butylperoxyle		-20,9 (-19,7)	91,6 (90,4)	29,6 (29,7)	36,5 (36,9)	42,4 (42,9)	47,4 (47,9)	55,0 (55,4)	60,6 (60,8)

*Tableau III-2 : Enthalpie de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux ROO•, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*]).*

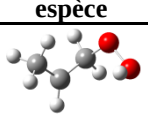
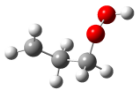
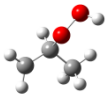
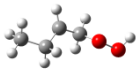
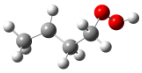
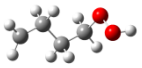
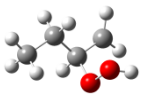
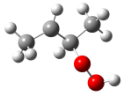
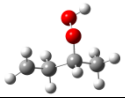
nom	espèce	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical 1-hydroperoxy-2-propyle		3,1 (1,3)	88,7 (88,8)	25,1 (25,2)	30,2 (30,1)	34,9 (34,2)	38,7 (37,7)	44,4 (43,0)	48,4 (47,0)
radical 1-hydroperoxy-3-propyle		5,3 (3,5)	86,7 (88,7)	25,4 (25,3)	30,9 (30,5)	35,8 (34,8)	39,8 (38,2)	45,7 (43,6)	49,7 (47,5)
radical 2-hydroperoxy-1-propyle		2,5 (-1,7)	84,4 (87,6)	26,3 (25,9)	31,7 (31,3)	36,3 (35,6)	40,0 (39,0)	45,4 (44,2)	49,3 (48,0)
radical 1-hydroperoxy-2-butyle		-1,7 (-3,7)	97,7 (98,2)	30,9 (30,7)	37,3 (37,3)	43,1 (42,7)	48,0 (47,1)	55,4 (54,1)	60,8 (59,3)
radical 1-hydroperoxy-3-butyle		-2,7 (-3,7)	97,9 (98,2)	30,3 (30,6)	37,0 (37,1)	43,2 (42,5)	48,4 (47,0)	56,1 (54,1)	61,6 (59,4)
radical 1-hydroperoxy-4-butyle		0,1 (-1,5)	96,7 (98,0)	30,4 (30,8)	37,7 (37,5)	44,1 (43,0)	49,3 (47,6)	56,9 (54,7)	62,1 (59,8)
radical 2-hydroperoxy-1-butyle		-2,7 (-6,7)	95,2 (96,9)	31,6 (31,4)	38,5 (38,3)	44,5 (43,8)	49,4 (48,4)	56,7 (55,3)	61,8 (60,3)
radical 2-hydroperoxy-3-butyle		-6,3 (-8,2)	96,1 (97,1)	31,2 (31,2)	37,9 (37,9)	43,7 (43,3)	48,6 (47,8)	55,9 (54,7)	61,2 (59,9)
radical 2-hydroperoxy-4-butyle		-3,6 (-6,0)	94,9 (96,9)	31,5 (31,4)	38,5 (38,3)	44,5 (43,8)	49,5 (48,4)	57,0 (55,3)	62,2 (60,3)

*Tableau III-3 : Enthalpie de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux •QOOH, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*]).*

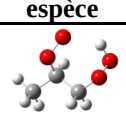
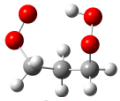
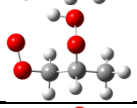
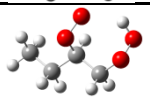
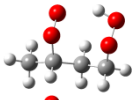
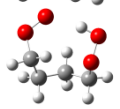
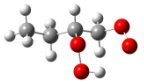
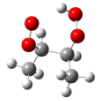
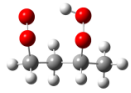
nom	espèce	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical 1-hydroperoxy-2-propylperoxyle		-34,1 (-34,9)	98,6 (100,4)	31,7 (31,9)	38,3 (38,3)	44,1 (43,5)	48,9 (47,7)	55,8 (53,7)	60,5 (57,8)
radical 1-hydroperoxy-3-propylperoxyle		-29,7 (-30,4)	100,4 (102,9)	30,8 (31,3)	37,6 (37,5)	43,7 (42,6)	48,6 (46,9)	55,9 (53,1)	60,7 (57,3)
radical 2-hydroperoxy-1-propylperoxyle		-33,6 (-34,9)	97,5 (101,8)	31,5 (31,9)	38,2 (38,3)	44,1 (43,5)	49,0 (47,7)	56,1 (53,7)	61,0 (57,8)
radical 1-hydroperoxy-2-butylperoxyle		-39,5 (-39,8)	107,0 (111,1)	36,9 (37,3)	45,3 (45,2)	52,7 (51,7)	58,7 (57,0)	67,5 (64,8)	73,4 (70,1)
radical 1-hydroperoxy-3-butylperoxyle		-40,5 (-39,8)	109,7 (111,1)	37,2 (37,3)	45,4 (45,2)	52,5 (51,7)	58,4 (57,0)	67,2 (64,8)	73,3 (70,1)
radical 1-hydroperoxy-4-butylperoxyle		-37,3 (-35,3)	108,0 (110,9)	35,5 (36,7)	44,1 (44,5)	51,8 (50,9)	58,2 (56,2)	68,0 (64,2)	74,8 (69,6)
radical 2-hydroperoxy-1-butylperoxyle		-39,2 (-39,8)	106,5 (111,1)	36,7 (37,3)	45,1 (45,2)	52,6 (51,7)	58,7 (57,0)	67,6 (64,8)	73,7 (70,1)
radical 2-hydroperoxy-3-butylperoxyle		-43,4 (-44,3)	105,7 (108,7)	37,6 (37,9)	45,5 (46,0)	52,5 (52,6)	58,4 (57,8)	67,2 (65,4)	73,4 (70,6)
radical 2-hydroperoxy-4-butylperoxyle		-39,8 (-39,8)	109,6 (111,1)	37,1 (37,3)	45,2 (45,2)	52,4 (51,7)	58,3 (57,0)	67,1 (64,8)	73,2 (70,1)

*Tableau III-4 : Enthalpie de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux •OOQOOH, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*]).*

1.1.2. Analyse des résultats obtenus

La comparaison des valeurs calculées dans le cas des radicaux R• avec celles issues de *Goos et al. (2011)* (Tableau III-1) montre que les enthalpies de formation à 298 K sont très proches pour les quatre radicaux, tout comme les entropies à 298 K des radicaux propyles. Un écart plus important est observé pour les entropies des radicaux butyles, en particulier pour le radical 1-butyle pour lequel une différence de 5,5 cal/(mol·K) est observée. Cependant, la valeur de 73,5 cal/(mol·K) obtenue par *Goos et al. (2011)* est sujette à caution. En effet, l'entropie du *n*-butane, obtenue au même niveau de calcul par les mêmes auteurs, est égale à 74 cal/(mol·K). En passant au radical 1-butyle, l'ajout d'une contribution électronique et la perte de la symétrie externe devrait conduire à une augmentation de l'entropie du radical 1-butyle de 2Rln2 (soit 2,75 cal/(mol·K)) par rapport à l'entropie du *n*-butane. Etant donné que les autres contributions à l'entropie restent sensiblement égales, la valeur de 73,5 cal/(mol·K) de *Goos et al. (2011)* semble donc erronée.

Si l'on compare nos valeurs à celles issues du logiciel THERGAS [*Muller et al. (1995)*], on constate un bon accord entre les enthalpies calculées et celles évaluées par THERGAS pour les radicaux R• (tableau III-1). Ceci peut se comprendre du fait des nombreuses données expérimentales qui ont permis de déterminer avec précision les groupes et les énergies de liaison des alcanes. Pour les espèces oxygénées, les écarts sont plus importants. Ainsi, les enthalpies calculées des radicaux ROO• sont plus basses d'environ 1,0 kcal/mol (tableau III-2) alors que celles des radicaux •QOOH sont plus élevées de 2 kcal/mol en moyenne (tableau III-3). Dans le cas des radicaux •OOQOOH, les différences entre les enthalpies calculées et celles provenant de THERGAS varient de +1,3 à -2,0 kcal/mol (tableau III-4). Des écarts similaires sont observés pour les entropies. Ainsi, les entropies calculées des radicaux R• sont plus élevées de 2,0 cal/(mol·K) en moyenne. Dans le cas des radicaux ROO•, les entropies sont plus élevées d'environ 1,4 cal/(mol·K). Celles des radicaux •QOOH sont plus basses de 1,4 cal/(mol·K) en moyenne, tandis que celles des radicaux •OOQOOH sont également plus basses, de 2,9 cal/(mol·K).

Le calcul de l'enthalpie libre espèce par espèce montre que les radicaux R• et ROO• sont systématiquement plus stables (enthalpies libres à 298 K plus faibles) que les prédictions de THERGAS, alors que les radicaux •QOOH et •OOQOOH sont systématiquement moins stables (enthalpies libres plus élevées), à deux exceptions près (radicaux 1-hydroperoxy-3-butylperoxyle et 1-hydroperoxy-4-butylperoxyle). Ces résultats peuvent conduire à des différences significatives sur la réactivité des alcanes à basse température, étant donné la sensibilité importante des réactions d'addition de radicaux sur l'oxygène moléculaire.

1.2. Cas des alcènes

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats des calculs de propriétés thermodynamiques des espèces intervenant dans les étapes principales du mécanisme primaire du propène, du 1-butène et du 2-butène. Comme dans le cas des alcanes, ces données ont été obtenues conformément à la méthodologie décrite dans le chapitre II.

1.2.1. Calcul des données thermodynamiques

Le paragraphe 3.2. du chapitre I a montré qu'un alcène peut réagir par addition du radical hydroxyle ou par métathèse. Les données thermodynamiques des espèces principales intervenant dans chaque cas ont été calculées.

► Espèces issues de l'addition du radical hydroxyle sur l'alcène

L'addition du radical hydroxyle conduit à une chimie proche de celles des alcanes et fait intervenir des radicaux R(OH)•, R(OH)OO•, •Q(OH)OOH et •OOQ(OH)OOH. Les résultats des calculs des propriétés thermodynamiques de ces espèces dans le cas des mécanismes de combustion à basse température du propène, du 1-butène et du 2-butène, ainsi que les comparaisons de ces données par rapport aux prédictions du logiciel THERGAS [*Muller et al. (1995)*], sont présentés dans les tableaux III-5 à III-8.

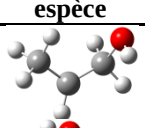
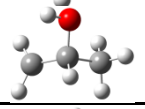
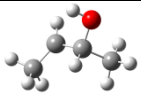
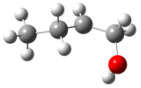
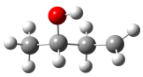
nom	espèce	Δ_fH_{298}	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical 1-hydroxy-2-propyle		-14,2 (-15,0)	80,0 (79,8)	21,2 (20,6)	25,4 (25,1)	29,3 (28,8)	32,7 (32,1)	38,1 (37,6)	42,2 (41,8)
radical 2-hydroxy-1-propyle		-15,3 (-16,4)	77,9 (77,5)	23,0 (21,2)	27,3 (26,4)	31,0 (30,6)	34,2 (34,0)	39,1 (39,3)	42,9 (43,1)
radical 2-hydroxy-3-butyle		-23,5 (-23,3)	87,8 (88,0)	27,2 (26,9)	33,2 (32,9)	38,4 (38,0)	42,8 (42,3)	49,7 (49,3)	54,9 (54,5)
radical 1-hydroxy-2-butyle		-18,9 (-19,4)	89,9 (88,6)	27,3 (26,2)	32,9 (32,4)	37,9 (37,5)	42,2 (41,9)	49,2 (48,8)	54,5 (54,1)
radical 2-hydroxy-1-butyle		-20,6 (-21,8)	87,2 (87,9)	28,2 (27,1)	34,2 (33,3)	39,4 (38,5)	43,7 (42,9)	50,5 (49,8)	55,5 (54,9)
radical 3-hydroxy-1-butyle		-22,0 (-21,1)	87,4 (87,9)	27,9 (27,1)	33,8 (33,3)	39,0 (38,5)	43,5 (42,9)	50,4 (49,8)	55,6 (54,9)

*Tableau III-5 : Enthalpie de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux R(OH)•, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*]).*

Dans les tableaux III-6 et III-7, les propriétés thermodynamiques de radicaux R(OH)OO• et •Q(OH)OOH issues de la combustion d'isomères du pentène sont également données. Ces données n'ont pas de lien direct avec les expériences décrites au paragraphe 6.1. du chapitre I, mais elles ont dues être calculées pour établir les corrélations structure-réactivité des réactions d'isomérisation des radicaux R(OH)OO• et de décomposition des radicaux •Q(OH)OOH présentées au paragraphe 2.2.2. de ce chapitre.

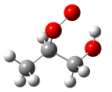
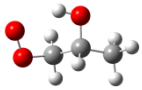
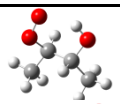
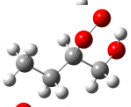
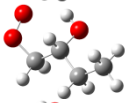
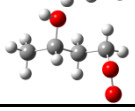
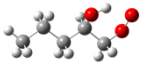
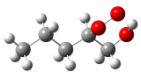
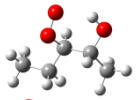
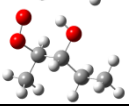
nom	espèce	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical 1-hydroxy-2-propylperoxyle		-51,5 (-50,6)	91,1 (92,2)	28,2 (27,3)	34,0 (33,3)	39,1 (38,3)	43,3 (42,4)	49,5 (48,4)	53,8 (52,7)
radical 2-hydroxy-1-propylperoxyle		-51,4 (-50,6)	91,0 (92,2)	27,9 (27,3)	33,8 (33,3)	38,9 (38,3)	43,2 (42,4)	49,6 (48,4)	54,0 (52,7)
radical 2-hydroxy-3-butylperoxyle		-60,9 (-60,0)	98,6 (100,4)	34,0 (33,3)	41,5 (41,1)	47,8 (47,4)	53,1 (52,6)	60,9 (60,2)	66,5 (65,5)
radical 1-hydroxy-2-butylperoxyle		-56,8 (-55,5)	99,8 (101,5)	33,4 (32,7)	41,0 (40,3)	47,7 (46,6)	53,2 (51,8)	61,2 (59,5)	66,8 (65,0)
radical 2-hydroxy-1-butylperoxyle		-56,9 (-55,5)	100,5 (101,5)	33,0 (32,7)	40,5 (40,3)	47,2 (46,6)	52,8 (51,8)	61,0 (59,5)	66,7 (65,0)
radical 3-hydroxy-1-butylperoxyle		-57,5 (-55,5)	100,6 (101,5)	33,1 (32,7)	40,8 (40,3)	47,5 (46,6)	53,0 (51,8)	61,2 (59,5)	66,8 (65,0)
radical 2-hydroxy-1-pentylperoxyle		-61,9 (-60,5)	109,5 (110,9)	38,4 (38,4)	47,8 (47,1)	56,2 (54,7)	63,0 (61,1)	73,0 (71,0)	79,8 (77,1)
radical 1-hydroxy-2-pentylperoxyle		-62,0 (-60,5)	109,4 (110,9)	38,6 (38,4)	48,0 (47,1)	56,2 (54,7)	62,9 (61,1)	72,7 (71,0)	79,6 (77,1)
radical 2-hydroxy-3-pentylperoxyle		-65,7 (-65,0)	107,2 (109,8)	39,2 (38,8)	48,4 (48,0)	56,4 (55,7)	63,0 (61,9)	72,8 (71,2)	79,6 (77,8)
radical 3-hydroxy-2-pentylperoxyle		-65,9 (-65,0)	108,8 (109,8)	39,4 (38,8)	48,3 (48,0)	56,0 (55,7)	62,3 (61,9)	71,8 (71,2)	78,6 (77,8)

*Tableau III-6 : Enthalpie de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux R(OH)OO•, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*]).*

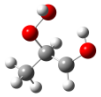
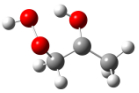
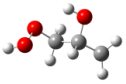
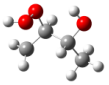
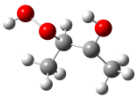
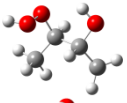
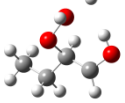
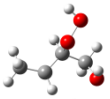
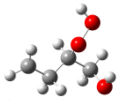
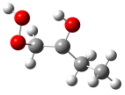
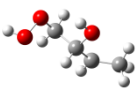
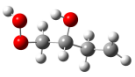
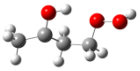
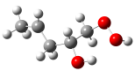
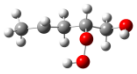
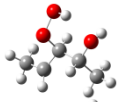
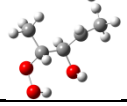
nom	espèce	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical 1-hydroxy-2-hydroperoxy-3-propyle		-34,6 (-37,6)	93,9 (98,7)	30,6 (29,0)	36,6 (34,7)	41,7 (39,3)	45,8 (42,9)	51,6 (48,3)	55,5 (52,2)
radical 1-hydroxy-2-hydroperoxy-1-propyle		-42,3 (-43,0)	92,1 (98,9)	30,6 (28,8)	36,3 (34,3)	41,3 (38,7)	45,5 (42,3)	51,8 (47,7)	56,0 (51,7)
radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-2-propyle		-42,9 (-44,8)	91,9 (96,6)	29,2 (28,8)	35,0 (34,2)	40,3 (38,5)	44,7 (41,9)	51,2 (47,2)	55,6 (51,2)
radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-3-propyle		-35,2 (-37,6)	94,3 (97,4)	30,8 (29,0)	36,8 (34,7)	41,9 (39,3)	45,9 (42,9)	51,6 (48,3)	55,3 (52,2)
radical 3-hydroxy-2-hydroperoxy-1-butyle		-44,4 (-47,0)	102,4 (105,6)	36,1 (35,0)	43,6 (42,5)	50,0 (48,4)	55,2 (53,1)	62,7 (60,0)	67,9 (65,0)
radical 3-hydroxy-2-hydroperoxy-3-butyle		-52,6 (-54,2)	100,0 (104,9)	35,7 (34,9)	43,0 (41,9)	49,4 (47,6)	54,7 (52,1)	62,6 (58,9)	67,9 (64,0)
radical 3-hydroxy-2-hydroperoxy-4-butyle		-44,2 (-47,0)	101,8 (105,6)	36,7 (35,0)	44,1 (42,5)	50,4 (48,4)	55,5 (53,1)	62,9 (60,0)	68,0 (65,0)
radical 1-hydroxy-2-hydroperoxy-1-butyle		-47,3 (-47,9)	102,3 (108,2)	36,0 (34,3)	43,4 (41,3)	49,8 (47,0)	55,2 (51,7)	63,1 (58,8)	68,6 (64,0)
radical 1-hydroxy-2-hydroperoxy-3-butyle		-43,7 (-44,0)	104,2 (108,3)	34,7 (34,3)	42,3 (41,3)	48,9 (47,0)	54,3 (51,7)	62,1 (58,8)	67,4 (64,0)
radical 1-hydroxy-2-hydroperoxy-4-butyle		-41,1 (-41,8)	103,5 (108,1)	35,0 (34,4)	42,8 (41,7)	49,6 (47,5)	55,1 (52,3)	62,8 (59,4)	68,0 (64,5)
radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-2-butyle		-48,1 (-49,7)	102,9 (106,0)	35,3 (34,4)	42,4 (41,4)	48,8 (46,9)	54,2 (51,4)	62,4 (58,2)	68,0 (63,4)
radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-3-butyle		-43,2 (-44,0)	104,3 (106,9)	34,7 (34,3)	42,3 (41,3)	49,0 (47,0)	54,3 (51,7)	62,1 (58,8)	67,3 (64,0)
radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-4-butyle		-40,6 (-41,8)	104,5 (106,7)	35,5 (34,4)	42,9 (41,7)	49,5 (47,5)	54,8 (52,3)	62,5 (59,4)	67,8 (64,5)
radical 2-hydroxy-4-hydroperoxy-2-butyle		-49,9 (-49,7)	100,0 (107,3)	34,4 (34,3)	41,8 (41,2)	48,5 (46,8)	54,2 (51,3)	62,8 (58,2)	68,6 (63,5)
radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-4-pentyle		-48,9 (-49,0)	112,5 (117,6)	39,9 (39,9)	49,2 (48,1)	57,4 (55,1)	64,1 (61,1)	74,0 (70,3)	80,7 (76,1)
radical 1-hydroxy-2-hydroperoxy-4-pentyle		-49,4 (-49,0)	114,1 (117,6)	40,2 (39,9)	49,1 (48,1)	57,1 (55,1)	63,7 (61,1)	73,5 (70,3)	80,2 (76,1)
radical 2-hydroxy-3-hydroperoxy-4-pentyle		-51,9 (-53,5)	110,5 (115,1)	40,6 (40,4)	49,7 (49,0)	57,7 (56,1)	64,3 (61,9)	74,1 (70,5)	80,8 (76,9)
radical 3-hydroxy-2-hydroperoxy-4-pentyle		-52,0 (-53,5)	111,6 (116,5)	40,7 (40,4)	49,5 (49,0)	57,2 (56,1)	63,7 (61,9)	73,5 (70,5)	80,4 (76,9)

*Tableau III-7 : Enthalpie de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux •Q(OH)OOH, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*]).*

Les calculs des radicaux •OOQ(OH)OOH présentent un nombre d'atomes lourds élevés et conduisent donc à des temps de calcul important. Les simulations réalisées au chapitre IV ont montrées que les radicaux •OOQ(OH)OOH importants provenaient à la base de l'isomérisation des radicaux R(OH)OO• faisant intervenir un état de transition cyclique à 6 centres. Ainsi, seuls les radicaux •OOQ(OH)OOH dérivant de ces réactions ont été pris en compte dans les calculs. Leurs propriétés thermodynamiques sont présentées dans le tableau III-8.

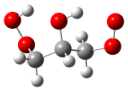
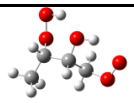
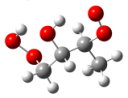
nom	espèce	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-3-propylperoxyle		-70,6 (-70,7)	107,3 (113,0)	35,5 (34,9)	43,0 (41,7)	49,4 (47,2)	54,4 (51,6)	61,5 (57,8)	66,1 (61,9)
radical 2-hydroxy-3-hydroperoxy-1-butylperoxyle		-79,2 (-80,2)	114,4 (121,2)	41,4 (41,0)	50,0 (49,4)	57,4 (56,3)	63,4 (61,7)	72,5 (69,5)	78,7 (74,8)
radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-3-butylperoxyle		-80,0 (-80,2)	114,2 (119,8)	41,5 (41,0)	50,4 (49,4)	58,0 (56,3)	64,0 (61,7)	72,8 (69,5)	78,7 (74,8)

*Tableau III-8 : Enthalpie de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux •OOQ(OH)OOH, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*]).*

► Espèces issues de la métathèse de l'alcène

Les propriétés thermodynamiques d'espèces intervenant dans les réactions de métathèse sur les alcènes sont présentées dans le tableau III-9.

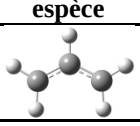
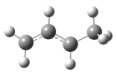
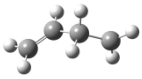
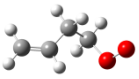
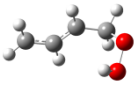
nom	espèce	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
radical allyle		39,5 (40,7) [39,1]	61,7 (61,6) [61,9]	14,9 (14,6) [15,2]	18,8 (18,3) [19,0]	22,0 (21,5) [22,3]	24,7 (24,2) [25,0]	28,8 (28,6) [29,1]	31,8 (31,8) [32,1]
radical 1-methylallyle		31,8 (31,4) [32,5]	73,3 (71,5) [73,1]	19,9 (19,6) [19,4]	24,9 (24,6) [24,2]	29,4 (28,9) [28,7]	33,2 (32,8) [32,7]	39,2 (38,9) [38,6]	43,8 (43,5) [43,2]
radical but-3-en-1-yle		49,9 (48,7)	75,5 (75,1)	20,4 (20,5)	25,2 (25,6)	29,4 (29,8)	33,0 (33,3)	38,7 (38,9)	43,0 (43,2)
radical but-1-ene-4-alkylperoxyle		14,8 (14,8)	90,8 (89,2)	26,4 (26,5)	32,6 (32,6)	37,9 (37,8)	42,3 (42,1)	48,8 (48,6)	53,5 (53,1)
radical 4-hydroperoxy-1-methylallyle		13,7 (11,2)	90,2 (92,3)	28,4 (27,5)	34,8 (33,1)	40,2 (37,9)	44,6 (41,9)	51,0 (48,2)	55,4 (52,6)

*Tableau III-9 : Enthalpie de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) des radicaux issus de la métathèse des alcènes, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS [*Muller et al. (1995)*], entre crochets : données issues de* Goos. et al. (2011)*, obtenues au niveau de théorie G3B3).*

1.2.2. Analyse des résultats obtenus

La comparaison entre les enthalpies calculées et celles évaluées par le logiciel THERGAS fait de nouveau apparaître des différences parfois notables. Ainsi, les enthalpies calculées des radicaux R(OH)• sont en moyenne proches des enthalpies évaluées par

THERGAS, avec toutefois des écarts en valeur absolue plus importants que dans le cas des radicaux R•. Dans le cas des radicaux R(OH)OO•, les enthalpies calculées sont systématiquement plus basses que celles évaluées par THERGAS, avec un écart moyen de 1,2 kcal/mol, ce qui est proche des différences observés pour les radicaux ROO• (1,0 kcal/mol). Dans le cas des radicaux •Q(OH)OOH, les enthalpies calculées sont systématiquement plus élevées que celles évaluées par THERGAS, avec un écart moyen de 1,3 kcal/mol (contre 2,3 kcal/mol dans le cas des radicaux •QOOH). Les deux seules exceptions sont les radicaux 2-hydroxy-4-hydroperoxy-2-butyle et 1-hydroxy-2-hydroperoxy-4-pentyle pour lesquelles les enthalpies calculées sont plus basses respectivement de 0,2 et 0,4 kcal/mol). Finalement, les enthalpies calculées des radicaux •OOQ(OH)OOH sont en moyenne proches des enthalpies évaluées par THERGAS, alors que des écarts variant de +1,3 à -2,0 kcal/mol sont obtenus pour les radicaux •OOQOOH (§ 1.1.2). Mêmes si les différences observées entre les calculs théoriques et les approches d'additivité de groupes utilisées dans THERGAS sont relativement faibles aux regards des incertitudes inhérentes à chaque méthode d'évaluation, l'évolution de ces écarts en fonction de la nature des radicaux montrent que les groupes utilisés dans THERGAS ne permettent pas d'évaluer précisément les enthalpies de formation. Par exemple, l'ajout d'un groupement hydroxyle •OH sur les radicaux R•, ROO•, •QOOH ou •OOQOOH ne se traduit pas par une modification constante et systématique de l'écart observé avec les calculs théoriques. Cette observation se retrouve aussi dans le cas des entropies. En effet, l'écart entre les calculs théoriques et THERGAS passe de 2,0 cal/(mol·K) pour les entropies des radicaux R•, à 0,1 cal/(mol·K) dans le cas des radicaux R(OH)•, tandis que le passage des radicaux •OOQOOH à •OOQ(OH)OOH se traduit par une évolution de l'écart de -2,9 cal/(mol·K) à -6,1 cal/(mol·K).

1.3. Détermination des groupes de Benson

Les résultats des calculs qui précèdent ne permettent d'obtenir des informations que sur les propriétés thermodynamiques des alcanes et des alcènes en C_3 et en C_4 qui ont été étudiés. Les groupes de Benson permettent d'évaluer les propriétés thermodynamiques d'espèces de n'importe quelle taille et de n'importe quelle structure à partir d'un certain nombre de données de référence. Dans le cadre de cette méthode, la molécule dont on souhaite évaluer les propriétés thermodynamiques est considérée comme étant composé d'un ensemble de groupes, chaque groupe étant associé à un atome donné de la structure moléculaire (autre que l'atome d'hydrogène) ; la propriété thermodynamique recherchée (enthalpie, entropie ou capacité calorifique) de la molécule est égale à la somme des contributions de chacun de ses groupes. Des termes correctifs doivent parfois être ajoutés pour tenir compte de l'influence certains facteurs spécifiques (par exemple, gêne stérique pour l'enthalpie ou symétrie pour l'entropie).

Les données que nous avons calculées concernent des espèces comprenant des fonctions oxygénées (alcools et hydroperoxydes) et peuvent donc être utilisées pour évaluer des groupes liées à ces fonctions. Dans ce paragraphe, nous présenterons la méthodologie que nous avons retenue pour calculer ces groupes, nous donnerons leur valeur et nous commenterons les résultats obtenus.

1.3.1. Méthodologie

Afin de calculer les groupes de Benson, les propriétés thermodynamiques d'alcools, d'hydroperoxydes, de dihydroperoxydes, d'hydroxyalcools, d'hydroxyhydroperoxydes et

d'hydroxydihydroperoxydes ont été calculées. Il s'agit pour une part des molécules-mères[8] des radicaux que nous avons étudié précédemment, et pour une autre part d'autres molécules qui permettent d'élargir le nombre de cas traités. Les grandeurs thermodynamiques de ces espèces sont présentées en annexe 3.

Les groupes qui sont concernés par les molécules considérées sont les suivants :
→ c-(h)/3-(c) (atome de carbone lié à trois atomes d'hydrogène et à un atome de carbone) ;
→ c-(h)/2-(c)/2 ;
→ c-(h)-(c)/3 ;
→ c-(c)/4 ;
→ c-(o)-(c)-(h)/2 ;
→ c-(o)-(c)/2-(h) ;
→ o-(c)-(h) ;
→ o-(o)-(h) ;
→ o-(o)-(c).

A titre d'exemple, la molécule 1,2-dihydroperoxy-propane présentée dans la figure III-1 est composée d'un groupe c-(h)/3-(c) (atome de carbone 3), d'un groupe c-(o)-(c)-(h)/2 (atome de carbone 1), d'un groupe c-(o)-(c)/2-(h) (atome de carbone 2), de deux groupes o- (o)-(c) (atomes d'oxygène 4 et 6) et de deux groupes o-(o)-(h) (atomes d'oxygène 5 et 7).

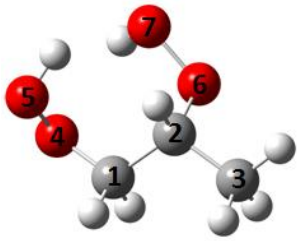


Figure III-1 : Molécule 1,2-dihydroperoxy-propane.

A chacun de ces groupes est associée une contribution à l'enthalpie de formation, à l'entropie et aux capacités calorifiques à 300, 400, 500, 600, 800, 1000 et 1500 K. La somme des contributions de l'ensemble des groupes pour une espèce donnée conduit à une valeur approximative de la propriété considérée. Pour l'enthalpie, il faut également ajouter aux contributions des différents groupes, les contributions liées aux interactions gauches[9]. Pour l'entropie, il faut également ajouter les contributions qui résultent des considérations de symétrie (symétries interne et externe) et d'isomérie optique.

Notre travail étant centré sur les molécules oxygénées, nous ne recalculerons pas les groupes qui ne font intervenir que des atomes de carbone et d'hydrogène, c'est-à-dire que les valeurs des groupes c-(h)/3-(c), c-(h)/2-(c)/2, c-(h)-(c)/3 et c-(c)/4 seront fixées à leurs valeurs actuellement utilisées dans THERGAS. En revanche, les groupes c-(o)-(c)-(h)/2, c-(o)-(c)/2-(h) et o-(c)-(h) seront réévalués. Parmi les fonctions que comprennent nos molécules, seuls les hydroperoxydes sont concernés par les groupes o-(o)-(h) et o-(o)-(c) et ils le sont systématiquement pour les deux groupes à la fois. On se retrouve ainsi face à un système lié et il est impossible de déterminer la part de la propriété (enthalpie de formation, entropie ou capacité calorifique) qu'il faut attribuer à chacun de ces deux groupes. Nous

[8] La molécule-mère d'un radical est la molécule issue de la combinaison du radical avec un atome d'hydrogène.

[9] Gêne stérique associée aux carbones tertiaires ou quaternaires. A titre d'exemple, un atome de carbone lié à deux atomes de carbone et à un atome d'oxygène est considéré comme un carbone tertiaire.

devons donc choisir de fixer un groupe et de réévaluer l'autre. Comme le groupe o-(o)-(h) ne concerne que les fonctions hydroperoxydes nous avons choisi de réévaluer ce dernier et de garder le groupe o-(o)-(c) fixe.

1.3.2. Valeurs des groupes

Les groupes (c-(o)-(c)-(h)/2, c-(o)-(c)/2-(h), o-(c)-(h) et o-(o)-(h)) ont été calculés à partir des résultats au niveau CBS-QB3. Cette évaluation repose sur une méthode d'optimisation : en partant d'une valeur estimée des groupes (valeurs actuellement utilisées par THERGAS), nous avons calculé la différence entre la grandeur thermodynamique obtenue à partir des groupes et celle issue de nos calculs CBS-QB3. Nous avons ensuite calculé la somme (Σ) des valeurs absolues de ces écarts pour l'ensemble des molécules considérées. Un programme d'optimisation a ensuite permis d'optimiser les valeurs des groupes en minimisant la valeur de Σ. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-10.

	Groupe de Benson			
	c-(o)-(c)-(h)/2	c-(o)-(c)/2-(h)	o-(c)-(h)	o-(o)-(h)
H_{298}	-8,29	-6,35	-39,16	-16,75
S_{298}	10,16	-13,80	28,15	25,09
$C_{P,300}$	4,95	5,07	4,82	5,04
$C_{P,400}$	7,25	6,80	5,01	5,81
$C_{P,500}$	9,11	8,16	5,32	6,65
$C_{P,600}$	10,44	9,10	5,74	7,43
$C_{P,800}$	12,26	10,22	6,46	7,43
$C_{P,1000}$	13,56	10,90	6,84	9,01
$C_{P,1500}$	15,20	12,05	7,21	8,98

Tableau III-10 : Nouveaux groupes de Benson[10] pour le calcul des enthalpies de formation (kcal/mol), des entropies et des capacités calorifiques (cal/(mol·K)).

1.3.3. Analyse des résultats

1.3.3.1. Fiabilité des groupes calculés

Pour tester la validité des groupes que nous avons déterminés, nous avons calculé la différence d'enthalpie ou d'entropie entre la valeur calculée par la méthode CBS-QB3 et celle prédite par la méthode de Benson basée sur les groupes nouvellement calculés (tableau III-11).

[10] Les valeurs pour le groupe o-(o)-(c) ont été fixées et correspondent aux valeurs initiales de THERGAS.

Molécule	$H_{CBS-QB3}$ - H_{Benson}	$S_{CBS-QB3}$ - S_{Benson}
propan-1-ol	1,1	0,2
propan-2-ol	1,4	3,3
butan-1-ol	1,0	0,1
butan-2-ol	0,7	1,6
ethyl-1-hydroperoxyde	1,0	-0,4
propyl-1- hydroperoxyde	0,8	0,2
propyl-2- hydroperoxyde	1,0	2,8
butyl-1- hydroperoxyde	0,6	1,0
butyl-2- hydroperoxyde	0,2	1,2
1-isobutyl-2-hydroperoxyde	0,2	0,8
pentyl-1- hydroperoxyde	0,3	1,2
1-isopentyl-3-hydroperoxyde	0,5	1,1
hexyl-1- hydroperoxyde	0,3	1,7
1-isohexyl-4-hydroperoxyde	0,3	1,3
1-tertiohexyl-3-hydroperoxyde	0,8	1,0
heptyl-1- hydroperoxyde	0,2	2,8
1,2-dihydroperoxy-propane	0,6	0,0
1,3-dihydroperoxy-propane	-0,4	-2,7
1,2-dihydroperoxy-butane	-0,3	-0,9
1,4-dihydroperoxy-butane	-4,1	-2,8
2,3-dihydroperoxy-butane	0,0	0,7
2,4-dihydroperoxy-butane	-1,4	-1,8
2-hydroxy-propanol	-0,5	-1,3
1-hydroxy-2-hydroperoxy-propane	0,7	0,1
2-hydroxy-1-hydroperoxy-propane	0,3	0,0
2-hydroxy-3- hydroperoxy-butane	0,1	0,4
1-hydroxy-2- hydroperoxy-butane	0,0	-0,1
2-hydroxy-1- hydroperoxy-butane	-0,8	-0,2
3-hydroxy-1- hydroperoxy-butane	-1,0	-2,0
2-hydroxy-1- hydroperoxy-pentane	-0,9	0,0
1-hydroxy-2- hydroperoxy-pentane	-0,1	0,2
2-hydroxy-3- hydroperoxy-pentane	0,8	-0,1
3-hydroxy-2- hydroperoxy-pentane	1,0	0,0
2-hydroxy-1,3-dihydroperoxy-propane	-0,1	-1,3
2-hydroxy-1,3-dihydroperoxy-butane	-0,4	-1,9

Tableau III-11 : Ecarts entre les enthalpies (en kcal/mol) et les entropies (en cal/(mol·K)) issues des calculs de chimie quantique et celles estimées à partir des nouveaux groupes de Benson.

Nous constatons des écarts importants même pour des molécules simples contenant moins de 4 atomes de carbone : par exemple, le propan-2-ol a une enthalpie calculée plus élevée de 1,4 kcal/mol et une entropie calculée plus élevée de 3,3 cal/(mol·K). Ces différences importantes pourraient être dues à la non-prise en compte de certaines interactions, comme nous allons maintenant le mettre en évidence.

1.3.3.2. Prise en compte des interactions hydrogènes

La méthode de Benson, en sommant la contribution des différents groupes de la molécule, ne tient pas compte de l'interaction entre ceux-ci, hormis les interactions gauches. Parmi les molécules que nous étudions, certaines présentent des interactions entre les fonctions oxygénées (interaction de type liaison hydrogène). Nous avons donc essayé de séparer les molécules pour lesquelles ces interactions sont absentes ou restent faibles (absence de fonction oxygénée ou présence d'une unique fonction), de celles qui présentent une forte interaction hydrogène (présence de plusieurs fonctions oxygénées). Nous avons donc ajusté les groupes de Benson dans chaque cas, afin d'évaluer deux jeux de groupes spécifiques (voir tableaux III-12 à III-14).

	Groupe			
	c-(o)-(c)-(h)/2	c-(o)-(c)/2-(h)	o-(c)-(h)	o-(o)-(h)
$H_{298,\ sans\ iH}$	-7,87	-6,12	-38,57	-16,69
$S_{298,\ sans\ iH}$	10,04	-12,23	28,42	26,25
$H_{298,\ avec\ iH}$	-8,47	-6,24	-39,12	-16,87
$S_{298,\ avec\ iH}$	9,64	-13,50	28,23	24,76

Tableau III-12 : Nouveaux groupes de Benson pour les enthalpies (kcal/mol) et les entropies (en cal/(mol·K)) ajustés sur des molécules avec ou sans interactions hydrogène (iH).

Les résultats obtenus dans le tableau III-12 montrent que la prise en compte spécifique des interactions de type hydrogène conduit à des différences non négligeables pour certains groupes. Par exemple, le groupe o-(o)-(h) voit son entropie diminuer de 1,5 cal/(mol·K) lorsque des liaisons hydrogènes interviennent. Afin de vérifier la cohérence de ces nouveaux groupes, nous avons, de nouveau, calculé les différences entre les enthalpies et les entropies obtenus au niveau CBS-QB3 et celles déterminées à partir des méthodes d'additivité de groupes. Les tableaux III-13 et III-14 présentent les résultats obtenus pour des molécules présentant respectivement, peu d'interaction hydrogène et des interactions importantes.

Molécule	$H_{CBS-QB3}$ - H_{Benson}	$S_{CBS-QB3}$ - S_{Benson}
propan-1-ol	0,1	0,0
propan-2-ol	0,6	1,4
butan-1-ol	0,0	0,0
butan-2-ol	-0,1	-0,2
ethyl-1-hydroperoxyde	0,6	-1,4
propyl-1- hydroperoxyde	0,3	-0,9
propyl-2- hydroperoxyde	0,7	0,0
butyl-1- hydroperoxyde	0,1	0,0
butyl-2- hydroperoxyde	-0,1	-1,5
1-isobutyl-2-hydroperoxyde	-0,3	-0,2
pentyl-1- hydroperoxyde	-0,2	0,1
1-isopentyl-3-hydroperoxyde	0,0	0,1
hexyl-1- hydroperoxyde	-0,2	0,7
1-isohexyl-4-hydroperoxyde	-0,2	0,2
1-tertiohexyl-3-hydroperoxyde	0,4	0,0
heptyl-1- hydroperoxyde	-0,3	1,8

Tableau III-13 : Ecarts entre les enthalpies (en kcal/mol) et les entropies (en cal/(mol·K)) issues des calculs de chimie quantique et celles estimées à partir des nouveaux groupes de Benson ajustés sur les molécules présentant peu d'interaction hydrogène.

Molécule	$H_{CBS-QB3}$ - H_{Benson}	$S_{CBS-QB3}$ - S_{Benson}
1,2-dihydroperoxy-propane	0,9	0,9
1,3-dihydroperoxy-propane	0,2	-1,0
1,2-dihydroperoxy-butane	0,0	0,0
1,4-dihydroperoxy-butane	-3,5	-1,1
2,3-dihydroperoxy-butane	0,0	0,8
2,4-dihydroperoxy-butane	-1,1	-0,9
2-hydroxy-propanol	-0,5	-1,2
1-hydroxy-2-hydroperoxy-propane	0,8	0,6
2-hydroxy-1-hydroperoxy-propane	0,4	0,5
2-hydroxy-3- hydroperoxy-butane	-0,1	0,0
1-hydroxy-2- hydroperoxy-butane	0,1	0,3
2-hydroxy-1- hydroperoxy-butane	-0,7	0,2
3-hydroxy-1- hydroperoxy-butane	-0,8	-1,6
2-hydroxy-1- hydroperoxy-pentane	-0,7	0,5
1-hydroxy-2- hydroperoxy-pentane	0,1	0,7
2-hydroxy-3- hydroperoxy-pentane	0,6	-0,5
3-hydroxy-2- hydroperoxy-pentane	0,8	-0,4
2-hydroxy-1,3-dihydroperoxy-propane	0,3	0,0
2-hydroxy-1,3-dihydroperoxy-butane	-0,3	-1,4

Tableau III-14 : Ecarts entre les enthalpies (en kcal/mol) et les entropies (en cal/(mol·K)) issues des calculs de chimie quantique et celles estimées à partir des nouveaux groupes de Benson ajustés sur les molécules avec interaction hydrogène.

La séparation entre les groupes améliore la précision de la méthode de Benson : presque tous les écarts se situent en-dessous de la précision chimique (1 kcal/mol pour les enthalpies et 1,4 cal/(mol·K) à 700 K pour les entropies). La seule exception qui s'écarte largement de cette limite est l'enthalpie du 1,4-dihydroperoxy-butane avec un écart de 3,5 kcal/mol. Cette molécule ne diffère du 1,3-dihydroperoxy-propane que par un groupe c-(h)/2-(c)/2, mais la différence d'enthalpie de formation entre la molécule en C_4 et celle en C_3 est de -8,6 kcal/mol alors que la contribution associée au groupe c-(h)/2-(c)/2 est égale à -4,9 kcal/mol, soit un écart de 3,7 kcal/mol. Il semble donc que la prise en compte des interactions hydrogènes telle qu'elle a été faite dans le cadre de ce travail n'est pas suffisante pour permettre de rendre compte *a priori* de toutes les interactions qui peuvent exister dans ces structures complexes[11].

En fait, la construction de groupes de Benson tenant compte de l'ensemble des corrections (interactions hydrogène et gêne stérique) n'est pas accessible à partir de nos seules données. Il faudrait en effet quantifier et paramétrer l'intensité de chacun de ces phénomènes, ce qui nécessiterait de connaître leurs évolutions notamment en fonction du nombre d'atomes de carbone séparant les fonctions oxygénées et de la présence de ramifications sur la structure carbonée. Cependant, à quelques exceptions près (comme le radical 1,4-dihydroperoxy-butane), les fonctions oxygénées des molécules que nous avons étudiées ne sont séparées que de deux ou de trois atomes de carbone.

1.3.3.3. Evaluation de l'effet des interactions hydrogènes

Afin de quantifier l'effet des interactions hydrogènes, nous avons calculé l'enthalpie et l'entropie des molécules possédant plusieurs fonctions oxygénées à l'aide, soit des groupes de Benson ajustées sur ces molécules, soit des groupes de Benson ajustées sur les molécules présentant peu d'interaction hydrogène. La différence entre la propriété thermodynamique évaluée à l'aide des premiers groupes et celle calculée à partir des seconds fournit une estimation de la contribution des interactions hydrogènes. Les résultats sont donnés dans le tableau III-15.

[11] Par exemple, il serait utile d'étudier des molécules plus ramifiées que celles qui ont été considérées dans le cadre de ce travail.

Molécule	$H_{Benson, avec\ iH} - H_{Benson, sans\ iH}$	$S_{Benson, avec\ iH} - S_{Benson, sans\ iH}$
1,2-dihydroperoxy-propane	-1,1	-4,6
1,3-dihydroperoxy-propane	-1,6	-3,8
1,2-dihydroperoxy-butane	-1,1	-4,6
1,4-dihydroperoxy-butane	-1,6	-3,8
2,3-dihydroperoxy-butane	-0,6	-5,5
2,4-dihydroperoxy-butane	-1,1	-4,6
2-hydroxy-propanol	-1,8	-2,0
1-hydroxy-2-hydroperoxy-propane	-1,5	-3,3
2-hydroxy-1-hydroperoxy-propane	-1,5	-3,3
2-hydroxy-3- hydroperoxy-butane	-1,0	-4,2
1-hydroxy-2- hydroperoxy-butane	-1,5	-3,3
2-hydroxy-1- hydroperoxy-butane	-1,5	-3,3
3-hydroxy-1- hydroperoxy-butane	-1,5	-3,3
2-hydroxy-1- hydroperoxy-pentane	-1,5	-3,3
1-hydroxy-2- hydroperoxy-pentane	-1,5	-3,3
2-hydroxy-3- hydroperoxy-pentane	-1,0	-4,2
3-hydroxy-2- hydroperoxy-pentane	-1,0	-4,2
2-hydroxy-1,3-dihydroperoxy-propane	-2,2	-5,2
2-hydroxy-1,3-dihydroperoxy-butane	-1,2	-6,1

Tableau III-15 : Ecarts entre les enthalpies (en kcal/mol) et les entropies (en cal/(mol·K)) estimés à partir des groupes de Benson ajustés sur les molécules avec interaction hydrogène et celles estimées à partir des nouveaux groupes de Benson ajustés sur les molécules présentant peu d'interaction hydrogène.

L'analyse du tableau III-15 montre clairement une contribution importante des liaisons hydrogènes. En effet, ces interactions diminuent les enthalpies de formation des molécules, en moyenne de 1,3 kcal/mol, soit un facteur d'environ 2,6 à 700 K sur une constante de vitesse ou d'équilibre impliquant ces espèces. L'écart sur les entropies est encore plus marqué, les interactions hydrogènes conduisant à des entropies plus basses en moyenne de 4,0 cal/(mol·K), soit un facteur 7,6 sur une constante de vitesse ou d'équilibre. Ces calculs montrent que les interactions hydrogènes peuvent engendrer des effets importants. Cependant, bien que la diminution de l'enthalpie contribue à stabiliser la molécule (diminution de l'enthalpie libre), cet effet peut-être partiellement compensé par la diminution de l'entropie (augmentation de l'enthalpie libre).

Par ailleurs, l'effet des interactions hydrogènes étant relativement constant, tant pour l'enthalpie que pour l'entropie, il pourrait être possible dans la pratique de n'utiliser que les groupes de Benson évalués à partir des molécules développant des interactions hydrogènes de faible intensité. Il serait alors possible de corriger les valeurs des propriétés thermodynamiques calculées à partir de ces groupes, pour les molécules développant des interactions hydrogènes fortes, par une contribution égale aux écarts moyens entre les deux jeux de groupes (soit 1,3 kcal/mol pour l'enthalpie et 4,0 cal/(mol·K) pour l'entropie).

1.4. Energies de liaison

Les énergies de liaisons sont des données thermodynamiques très importantes qui permettent de déduire l'enthalpie de formation d'un radical connaissant celle de sa molécule-mère (chapitre I, paragraphe 5.2.). Dans cette partie, nous indiquons les valeurs d'énergies de liaison qu'il est possible d'évaluer à partir des calculs effectués et des molécules considérées dans ce travail : il s'agit de liaisons C-H, ou de liaisons O-H de fonctions alcool ou hydroperoxyde.

1.4.1. Liaison C-H

Les résultats des calculs d'énergie de liaison sont donnés dans les tableaux III-16 à III-19.

	RH	R•	EDL	< EDL>
I	$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2$•	101,1 (100,9) [100,9±0,5]	101,2
	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_2$•	101,2 (100,9) [100,7]	
II	$CH_3CH_2CH_3$	CH_3CH•CH_3	98,3 (98,5) [98,1±0,7]	98,4
	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	CH_3CH_2CH•CH_3	98,4 (98,7) [98,3±0,5]	

Tableau III-16 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) C-H d'un alcane. Le radical considéré est un radical alkyle primaire (I) ou secondaire (II). Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS, entre crochets : valeurs recommandées par Luo (2002).

	R(OH)H	R(OH)•	EDL	< EDL>
I	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	CH_2•$CH_2CH(OH)CH_3$	100,6 (100,9)	100,6
I β	$CH_3CH(OH)CH_3$	CH_2•$CH(OH)CH_3$	102,1 (100,9)	102,1
	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	$CH_3CH_2CH(OH)CH_2$•	102,0 (100,9)	
II β	$CH_3CH_2CH_2OH$	CH_3CH•CH_2OH	99,3 (98,7)	99,3
	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	CH_3CH•$CH(OH)CH_3$	99,1 (98,7)	
	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	CH_3CH_2CH•CH_2OH	99,6 (98,7)	

Tableau III-17 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) C-H d'un alcool. Le radical considéré est un radical hydroxyalkyle primaire (I) ou secondaire (II). β indique la présence d'une fonction oxygénée se trouve en β du point radicalaire. Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS.

	ROOH	•QOOH	EDL	< EDL>
I	$CH_3CH_2CH_2OOH$	$CH_2•CH_2CH_2OOH$	101,8 (100,9)	101,8
	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_3$	$CH_2•CH_2CH(OOH)CH_3$	102,2 (100,9)	
	$CH_3CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_2•CH_2CH_2CH_2OOH$	101,7 (100,9)	
	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_2•CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	101,6 (100,9)	
I β	CH_3CH_2OOH	$CH_2•CH_2OOH$	102,8 (100,9)	103,0
	$CH_3CH(OOH)CH_3$	$CH_2•CH(OOH)CH_3$	103,2 (100,2)	
	$CH_3CH(OOH)CH_2CH_3$	$CH_2•CH(OOH)CH_2CH_3$	103,1 (100,2)	
II	$CH_3CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH•CH_2CH_2OOH$	98,9 (98,7)	98,9
	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH•CH_2CH_2CH_2OOH$	98,9 (98,7)	
	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH•CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	98,8 (98,7)	
II β	$CH_3CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH•CH_2OOH$	99,6 (98,7)	99,7
	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_3$	$CH_3CH•CH(OOH)CH_3$	99,5 (98,7)	
	$CH_3CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH_2CH•CH_2OOH$	99,9 (98,7)	
III	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OOH$	$(CH_3)_2C•CH_2CH_2OOH$	96,5 (95,6)	96,7
	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2OOH$	$(CH_3)_2C•CH_2CH_2CH_2OOH$	96,9 (95,6)	
	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	$(CH_3)_2C•CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	96,7 (95,6)	
III β	$(CH_3)_2CHCH_2OOH$	$(CH_3)_2C•CH_2OOH$	97,4 (95,6)	97,4

Tableau III-18 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) C-H d'un hydroperoxyde. Le radical considéré est un radical hydroperoxyalkyle primaire (I), secondaire (II) ou tertiaire (III). β indique la présence d'une fonction oxygénée se trouve en β du point radicalaire. Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS.

	R(OH)OOH	•Q(OH)OOH	EDL	< EDL>
I	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_2OH$	$CH_2•CH_2CH(OOH)CH_2OH$	101,8 (100,9)	102,4
	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_2CH_3$	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_2CH_2•$	103,0 (100,9)	
I β	$CH_3CH(OOH)CH_2OH$	$CH_2•CH(OOH)CH_2OH$	103,1 (100,2)	102,9
	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_3$	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_2•$	102,9 (100,9)	
	$CH_3CH(OOH)CH(OH)CH_3$	$CH_2•CH(OOH)CH(OH)CH_3$	102,6 (100,2)	
	$CH_3CH(OOH)CH(OH)CH_3$	$CH_3CH(OOH)CH(OH)CH_2•$	102,8 (100,9)	
II β	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_2OH$	$CH_3CH•CH(OOH)CH_2OH$	99,1 (98,7)	99,8
	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_2CH_3$	$CH_2(OOH)CH(OH)CH•CH_3$	100,4 (98,7)	
II β OH	$CH_3CH(OOH)CH_2OH$	$CH_3CH(OOH)CH•OH$	95,4 (94,8)	95,5
	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_2OH$	$CH_3CH_2CH(OOH)CH•OH$	95,5 (94,8)	
III OH	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2OOH$	$CH_3C•(OH)CH_2CH_2OOH$	94,4 (93,0)	94,4
III β OH	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_3$	$CH_2(OOH)C•(OH)CH_3$	95,2 (93,0)	95,0
	$CH_3CH(OOH)CH(OH)CH_3$	$CH_3CH(OOH)C•(OH)CH_3$	94,4 (93,0)	
	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_2CH_3$	$CH_2(OOH)C•(OH)CH_2CH_3$	95,5 (93,0)	

Tableau III-19 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) C-H d'un hydroxyhydroperoxyde. Le radical considéré est un radical hydroxyhydroperoxyalkyle primaire (I), secondaire (II) ou tertiaire. OH indique la présence d'une fonction hydroxyle en α du point radicalaire. β indique la présence d'une fonction oxygénée se trouve en β du point radicalaire. Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS.

Les données calculées sont en accord avec les résultats expérimentaux de *Luo (2002)* pour les radicaux alkyles (tableau III-16). D'après nos calculs, la présence d'une fonction oxygénée en β du point radicalaire (tableaux III-17 à III-19) augmente l'énergie de liaison d'environ 1,5 kcal/mol, alors que la présence d'une fonction oxygénée en α (tableau III-19) la diminue d'environ 4 kcal/mol, par rapport aux radicaux alkyles. Par ailleurs, la fragilité de la liaison augmente en passant d'un atome d'hydrogène primaire[12] à un atome d'hydrogène secondaire et d'un atome d'hydrogène secondaire à un atome d'hydrogène tertiaire. Ce résultat est cohérent avec les énergies de liaison tabulées dans la littérature [*Luo (2002)*].

Le logiciel THERGAS estime les valeurs d'énergie de liaison à partir de celles d'un radical modèle. Pour les types de liaison considérés dans ce paragraphe, les modèles sont des alcanes à trois ou quatre atomes de carbone, sauf dans le cas de la présence d'une fonction hydroxyle en α du point radicalaire (tableau III-19) pour lequel le modèle est un radical hydroxyalkyle à deux ou trois atomes de carbone. Nous constatons des écarts parfois importants entre les énergies de liaison calculées et celles estimées à partir du logiciel THERGAS (jusqu'à 3 kcal/mol, soit un facteur 8,6 à 700 K sur les constantes de vitesse ou d'équilibre), les données estimées étant généralement plus faibles que celles calculées. Il pourrait donc être utile de considérer dans le logiciel THERGAS de nouveaux modèles sur la base des calculs effectués dans le cadre de ce travail afin d'améliorer la prédiction des énergies de liaison.

1.4.2. Liaison O-H impliquée dans une fonction hydroxyle

Des calculs similaires ont été réalisés pour déterminer les EDL de liaison O-H impliquée dans une fonction hydroxyde. Les résultats sont donnés dans les tableaux III-20 et III-21.

	ROH	RO•	EDL	< EDL>
I	$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH_2O$•	105,0 (103,4)	105,0
	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2O$•	105,0 (103,4)	
II	$CH_3CH(OH)CH_3$	$CH_3CH(O•)CH_3$	106,0 (104,7) [105,7±0,7]	105,9
	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	$CH_3CH_2CH(O•)CH_3$	105,8 (105,5)	

Tableau III-20 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) O-H impliquée dans la fonction hydroxyle d'un alcool. Le radical un radical alkoxyle primaire (I) ou secondaire (II). Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS, entre crochets : valeurs recommandées par Luo (2002).

[12] Un atome d'hydrogène primaire correspond à un atome d'hydrogène porté par un carbone primaire.

	R(OH)OH	R(OH)O•	EDL	< EDL>
I β	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	$CH_3CH(OH)CH_2O•$	105,8 (103,4)	105,8
II β	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	$CH_3CH(O•)CH_2OH$	106,7 (105,5)	106,7

Tableau III-21 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) O-H impliquée dans une fonction hydroxyle d'un dialcool. Le radical un radical hydroxyalkoxyle primaire (I) ou secondaire (II). β indique la présence d'une fonction oxygénée se trouve en β du point radicalaire. Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS.

Les valeurs des énergies de liaison présentées dans les tableaux III-20 et III-21 conduisent aux remarques suivantes :

- Dans le cas des radicaux alkoxyles issus des mono-alcools (Tableau III-20), les énergies de liaisons utilisées dans le logiciel THERGAS sont systématiquement plus basses que celles calculées théoriquement.
- L'énergie de liaison calculée pour le radical alkoxyle issu de l'*iso*-propanol est en très bon accord avec la valeur recommandé par Luo (*Luo (2002)*). Il convient de noter qu'aucune valeur n'est actuellement recommandée dans cet ouvrage pour les radicaux alkoxyles issus des alcools primaires en C_3 ou C_4. La valeur de 103,4 kcal/mol utilisée dans THERGAS est assez éloignée de la valeur obtenue par calcul (105,0 kcal/mol).
- La présence d'une autre fonction alcool (Tableau III-21) en β semble renforcer la liaison d'environ 0,8 kcal/mol.

1.4.3. Liaison O-H impliquée dans une fonction hydroperoxyle

Il existe peu de valeurs d'énergie de liaison dans la littérature pour des liaisons O-H associées à des fonctions hydroperoxydes. Cependant, il est très important de les connaitre avec précision car elles interviennent dans le calcul des enthalpies de formation des radicaux ROO• et •OOQOOH, qui jouent un rôle crucial dans les mécanismes de combustion de basses température. Les résultats des calculs d'énergie de liaison réalisés lors de cette étude sont donnés dans les tableaux III-22 à III-25.

	ROOH	ROO•	EDL	< EDL>
I	CH_3CH_2OOH	$CH_3CH_2OO•$	85,3 (87,2)	85,3
	$CH_3CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH_2CH_2OO•$	85,4 (87,2)	
	$CH_3CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OO•$	85,3 (87,2)	
	$(CH_3)_2CHCH_2OOH$	$(CH_3)_2CHCH_2OO•$	85,4 (87,2)	
	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OO•$	85,3 (87,2)	
	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OOH$	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OO•$	85,4 (87,2)	
	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OO•$	85,3 (87,2)	
	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2OOH$	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2OO•$	85,4 (87,2)	
	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2OOH$	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2OO•$	85,3 (87,2)	
II	$CH_3CH(OOH)CH_3$	$CH_3CH(OO•)CH_3$	85,0 (87,2)	85,0
	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_3$	$CH_3CH_2CH(OO•)CH_3$	84,9 (87,2)	

Tableau III-22 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) O-H impliquée dans la fonction hydroperoxyde d'un hydroperoxyde. Le radical est un radical alkylperoxyle primaire (I) ou secondaire (II). Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS.

	R(OH)OOH	R(OH)OO•	EDL	< EDL>
I	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2OO•$	86,8 (87,2)	86,8
I β	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_3$	$CH_2(OO•)CH(OH)CH_3$	86,7 (87,2)	86,7
	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_2CH_3$	$CH_2(OO•)CH(OH)CH_2CH_3$	86,7 (87,2)	
II	$CH_3CH(OOH)CH_2OH$	$CH_3CH(OO•)CH_2OH$	86,2 (87,2)	86,1
	$CH_3CH(OOH)CH(OH)CH_3$	$CH_3CH(OO•)CH(OH)CH_3$	86,1 (87,2)	
	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_2OH$	$CH_3CH_2CH(OO•)CH_2OH$	86,0 (87,2)	

Tableau III-23 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) O-H impliquée dans la fonction hydroperoxyde d'un hydroxyhydroperoxyde. Le radical est un radical hydroxyalkylperoxyle primaire (I) ou secondaire (II). β indique la présence d'une fonction oxygénée se trouve en β du point radicalaire. Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS.

	$R(OOH)_2$	R(OOH)OO•	EDL	< EDL>
I	$CH_2(OOH)CH_2CH_2OOH$	$CH_2(OO•)CH_2CH_2OOH$	88,0 (87,2)	88,2
	$CH_2(OOH)CH_2CH_2CH_2OOH$	$CH_2(OO•)CH_2CH_2CH_2OOH$	89,0 (87,2)	
	$CH_3CH(OOH)CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH(OOH)CH_2CH_2OO•$	87,6 (87,2)	
I β	$CH_3CH(OOH)CH_2OOH$	$CH_3CH(OOH)CH_2OO•$	86,9 (87,2)	86,8
	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_2OOH$	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_2OO•$	86,6 (87,2)	
II	$CH_3CH(OOH)CH_2CH_2OOH$	$CH_3CH(OO•)CH_2CH_2OOH$	86,9 (87,2)	86,9
II β	$CH_3CH(OOH)CH_2OOH$	$CH_3CH(OO•)CH_2OOH$	86,4 (87,2)	86,3
	$CH_3CH_2CH(OOH)CH_2OOH$	$CH_3CH_2CH(OO•)CH_2OOH$	86,3 (87,2)	
	$CH_3CH(OOH)CH(OOH)CH_3$	$CH_3CH(OO•)CH(OOH)CH_3$	86,3 (87,2)	

Tableau III-24 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) O-H impliquée dans la fonction hydroperoxyde d'un dihydroperoxyde. Le radical est un radical hydroperoxyalkylperoxyle primaire (I) ou secondaire (II). β indique la présence d'une fonction oxygénée se trouve en β du point radicalaire. Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS.

	$R(OH)(OOH)_2$	R(OH)(OOH)OO•	EDL	< EDL>
I β	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_2OOH$	$CH_2(OOH)CH(OH)CH_2OO•$	87,4	87,4
	$CH_3CH(OOH)CH(OH)CH_2OOH$	$CH_3CH(OOH)CH(OH)CH_2OO•$	87,3	
II β	$CH_2(OOH)CH(OH)CH(OOH)CH_3$	$CH_2(OOH)CH(OH)CH(OO•)CH_3$	85,9	85,9

Tableau III-25 : Energie de liaison (EDL, en kcal/mol) et EDL moyenne calculée (<EDL>, en kcal/mol) O-H impliquée dans la fonction hydroperoxyde d'un hydroxydihydroperoxyde. Le radical est un radical hydroxyhydroperoxyalkylperoxyle primaire (I) ou secondaire (II). β indique la présence d'une fonction oxygénée se trouve en β du point radicalaire. Entre parenthèses : valeurs issues de THERGAS.

L'analyse des résultats obtenus dans le tableau III-22 montre que l'énergie de liaison calculée pour les hydroperoxydes est environ 2 kcal/mol plus faible que le modèle THERGAS. La présence de fonctions hydroxyle ou hydroperoxyde supplémentaires (Tableaux III-23 et III-24) conduit à une augmentation plus ou moins importante de l'EDL. En fait, la présence d'une fonction oxygénée en β ne semble pas avoir d'effet dans le cas de radicaux R(OH)OO• (tableau III-23) et semble affaiblir la liaison O-H d'environ 1 kcal/mol dans le cas de radicaux R(OOH)OO• (tableau III-24)[13]. Une explication pourrait être que les interactions hydrogènes sont plus marquées lorsque les fonctions hydroperoxydes sont éloignées de trois ou quatre atomes de carbone au lieu de deux. Par ailleurs, les modèles d'EDL utilisés par THERGAS pour les radicaux décrits dans les tableaux III-22 à III-25, sont le radical éthylperoxyle dans le cas d'une fonction peroxyle primaire et le radical 1-hydroxy-1-éthylperoxyle dans le cas d'une fonction peroxyle secondaire. Cependant, la valeur utilisée est la même quelque soit le radical considéré (87,2 kcal/mol).

[13] Sous réserve de l'analyse sur un plus grand nombre de cas.

En conclusion, les calculs d'énergie de liaison réalisés dans cette étude montrent des écarts parfois importants entre les valeurs obtenues au niveau de calcul CBS-QB3 et les valeurs utilisées dans le logiciel THERGAS. Il serait donc intéressant d'utiliser ces nouvelles données pour mettre à jour les modèles d'énergie de liaison de ce logiciel.

2. Evaluation des constantes de vitesse de réactions élémentaires du mécanisme primaire

Dans la partie 1. de ce chapitre, nous avons présenté les résultats des calculs de propriétés thermodynamiques d'espèces intervenant dans les mécanismes de combustion des alcanes et des alcènes à basse température. Dans EXGAS, en ce qui concerne les réactions et les données cinétiques qui leurs sont associées, nous avons vu (chapitre I, paragraphe 5.1.) que le mécanisme primaire est écrit de façon exhaustive alors que dans le mécanisme secondaire, certaines espèces sont globalisées et les séquences de réactions élémentaires sont remplacées par une réaction unique décrivant la décomposition d'une espèce en de petits produits. Nous allons maintenant présenter dans cette partie les résultats des calculs de constantes de vitesse du mécanisme primaire de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température. Le mécanisme secondaire (ainsi que la base de réactions C_0-C_2 décrivant la réactivité des petites espèces) sera décrit dans la partie suivante de ce chapitre. Nous commencerons par traiter le cas des alcanes, puis celui des alcènes. Dans chaque cas, nous fournirons sur la base de nos calculs de chimie quantique de nouvelles corrélations pour les réactions d'isomérisation de radicaux alkylperoxyles et de formation d'éthers cycliques, puis nous présenterons les calculs des constantes de vitesse de réactions spécifiques. Enfin, un certain nombre de constantes de vitesse relatives à des réactions sans barrière et donc non calculables à partir de l'approche décrite dans le chapitre II seront évaluées sur la base de résultats disponibles dans la littérature.

Toutes les constantes de vitesse ont été écrites sous la forme d'une loi d'Arrhenius modifiée à trois paramètres. Le domaine de température sur lequel le calcul des paramètres est effectué doit être le plus réduit possible (afin de permettre une bonne précision) tout en couvrant l'ensemble des températures d'intérêt. Dans le cadre de ce travail, les constantes de vitesse ont été déterminées entre 500 et 1200 K, les réactions que nous avons étudiées n'ayant pas d'effet cinétique important au-delà de 1000 K.

2.1. Cas des alcanes

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la détermination de constantes de vitesse du mécanisme primaire de combustion des alcanes à basse température. Nous présenterons tout d'abord, pour les systèmes R• + O_2, les diagrammes d'énergie faisant intervenir les principales réactions d'isomérisation de radicaux ROO• et de formation d'éthers cycliques, puis les nouvelles corrélations qui ont été établies pour ces types de réaction. Nous présenterons ensuite les calculs des constantes de vitesse de réactions spécifiques importantes pour l'étude de la combustion du propane et du *n*-butane, que ce soit au niveau de la réactivité ou de la formation de certains polluants mineurs.

2.1.1. Diagrammes d'énergie dans le cas du propane et du *n*-butane

Nous présentons ici les diagrammes d'énergie à 0 K associées aux réactions d'isomérisation de radicaux ROO• et de formation d'éthers cycliques impliquées dans les systèmes $C_3H_7 + O_2$ (Figure III-2 pour le radical primaire et figure III-3 pour le radical secondaire) et $C_4H_9 + O_2$ (Figure III-4 pour le radical primaire et figure III-5 pour le radical secondaire). Nous avons considéré les réactions les plus faciles, c'est-à-dire les isomérisations de radicaux ROO• impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5, 6 ou 7 atomes, et les formations d'éthers cycliques à 3 (oxirane), 4 (oxetane) ou 5 (oxolane) atomes qui en découlent.

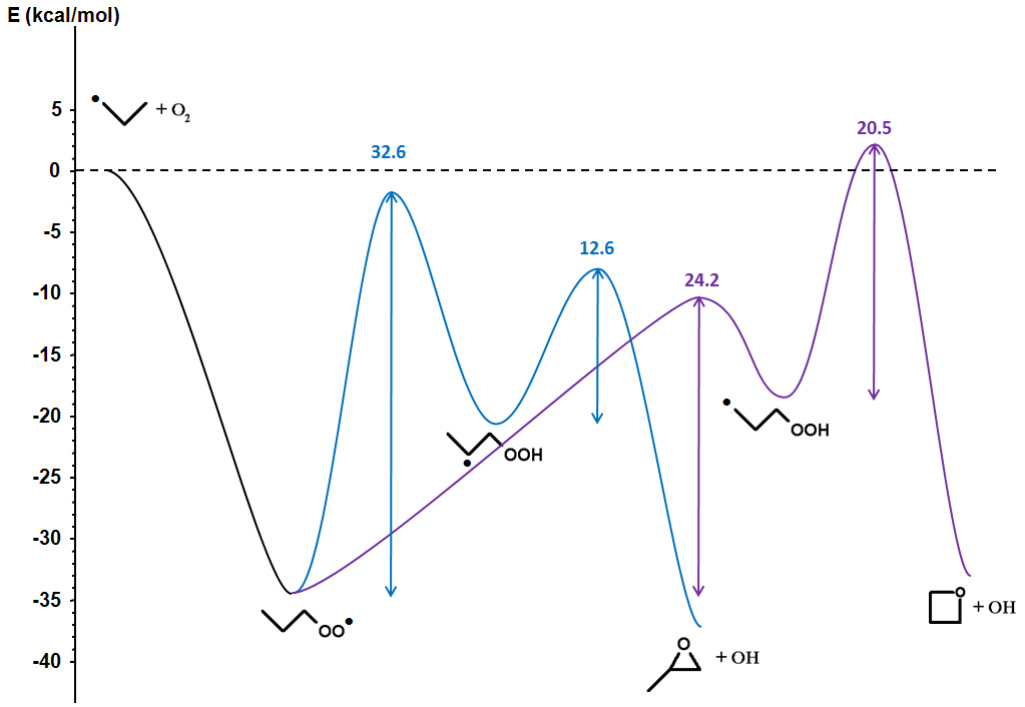


Figure III-2 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• et de formation d'éthers cycliques associées au système 1-$C_3H_7 + O_2$. Courbe bleu = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'oxirane ; Courbe violette = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes puis formation d'oxétane.

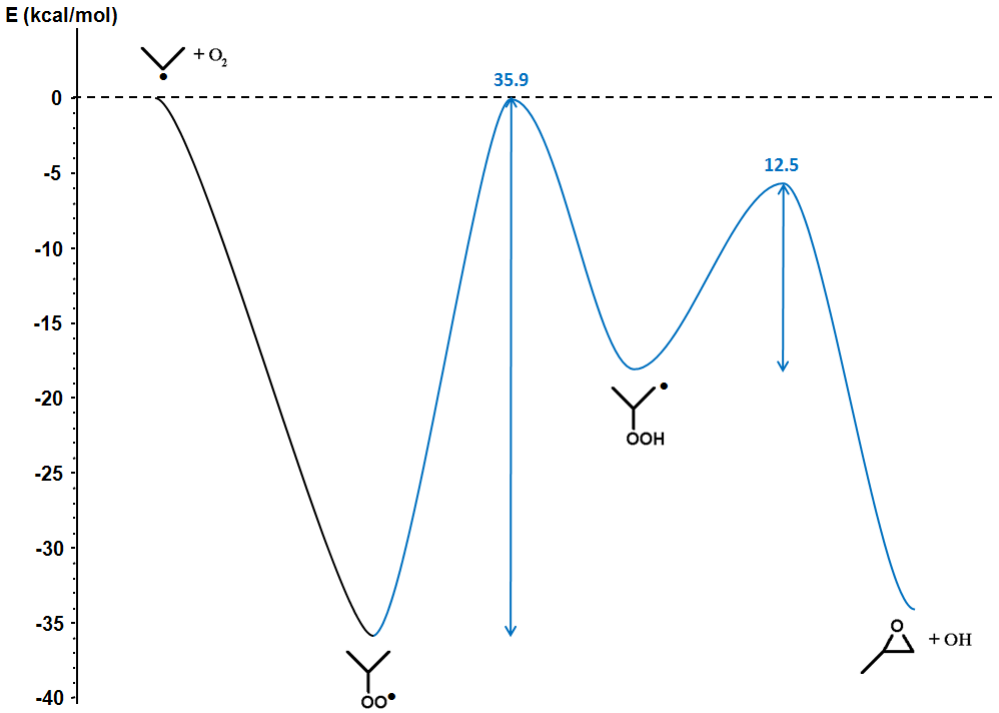


Figure III-3 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• et de formation d'éthers cycliques associées au système 2-C_3H_7 + O_2. Courbe bleu = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'oxirane.

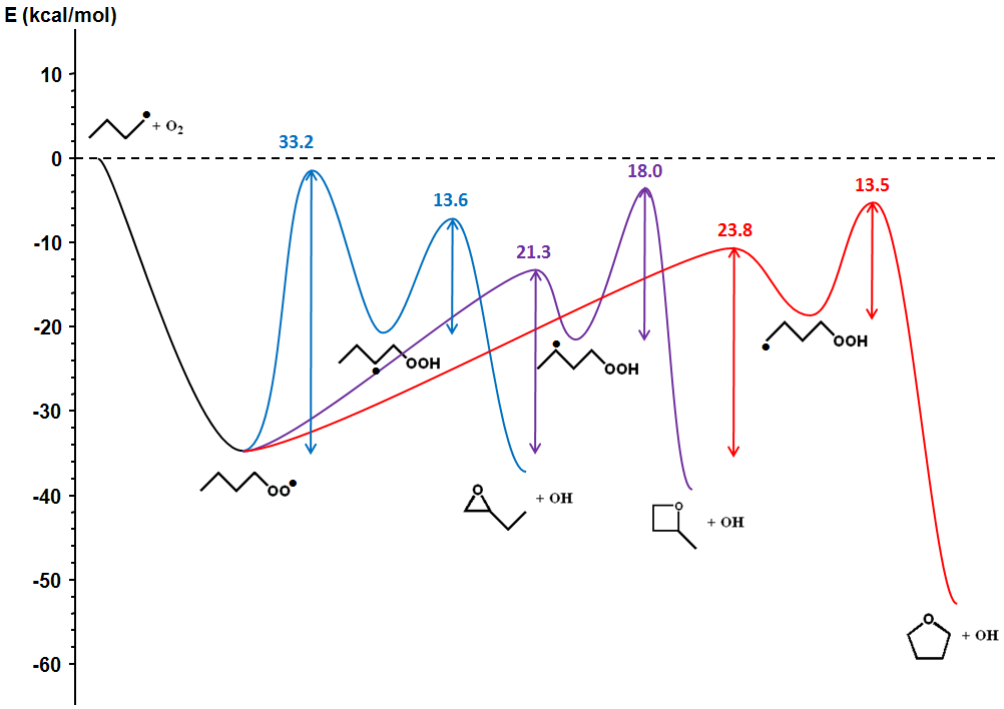


Figure III-4 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• et de formation d'éthers cycliques associées au système 1-C_4H_9 + O_2. Courbe bleu = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'oxirane ; Courbe violette = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes puis formation d'oxétane ; courbe rouge = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 7 atomes puis formation d'oxolane.

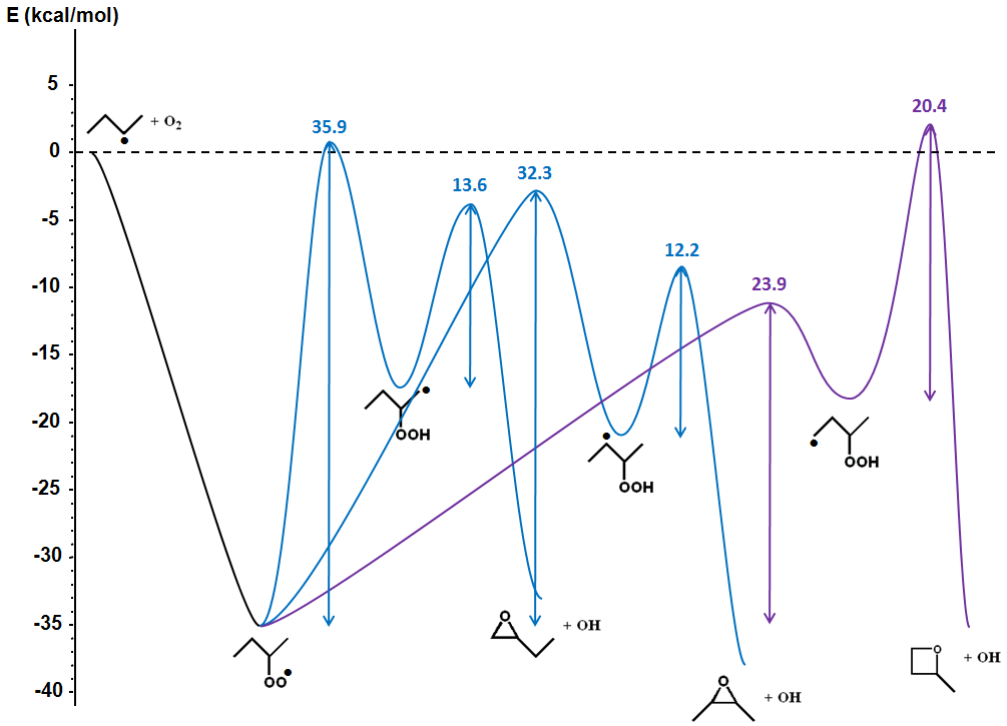


Figure III-5 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• et de formation d'éthers cycliques associées au système 2-C_4H_9 + O_2. Courbes bleus = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'oxirane ; Courbe violette = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes puis formation d'oxétane.

Nous constatons en règle générale que la majeure partie des réactions considérées sont facilement accessibles avec des barrières d'énergie inférieures ou égales à l'énergie libérée lors de l'addition du radical alkyle sur l'oxygène. Ces réactions sont donc exothermiques par rapport aux réactifs d'entrée, ce qui montre qu'elles sont bien favorisées par une température de combustion basse.

Ces diagrammes permettent d'identifier certaines tendances : les isomérisations de radicaux ROO• impliquant un état de transition à 6 atomes de carbone (courbes violettes) sont plus faciles que celles impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 7 atomes (courbe rouge), elles-mêmes étant plus faciles que celles impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes. Parmi les barrières des réactions de formation d'éthers cycliques, les plus élevées sont celles impliquant la formation d'oxétanes. L'examen des figures III-2 à III-5 montre que les étapes déterminantes d'un point de vue énergétique varient selon la nature de l'isomérisation et de l'éther cyclique. Ainsi, dans le cas de la formation des oxiranes, l'étape limitante est la réaction d'isomérisation du radical ROO•, alors qu'il s'agit de la décomposition du radical •QOOH dans le cas de la formation des oxétanes ou de l'oxolane.

2.1.2. Corrélations pour l'oxydation des alcanes à basse température

Nous commençons par présenter les nouvelles corrélations qui ont été établies pour le calcul des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• et de formation d'éthers cycliques. Le principe des corrélations structure-réactivité a été décrit au paragraphe 5.2. du chapitre I. Nous avons vu que les corrélations utilisées actuellement dans

le logiciel EXGAS se basent sur un certain nombre de données de référence. Certaines de ces données, notamment pour les réactions d'isomérisation de radicaux ROO•, sont sujettes à caution (chapitre I, paragraphe 6.2.). L'objectif de cette partie de notre travail est de construire des corrélations basées sur des données de référence calculées à partir des calculs théoriques et de la méthodologie présentée au chapitre II. Les réactions calculées ont été choisies de manière à traiter toutes les isomérisations de radicaux ROO• et toutes les formations d'éther cyclique possibles et à en déduire l'ensemble des paramètres cinétiques pour construire la corrélation, en choisissant systématiquement la réaction faisant intervenir le moins d'atomes lourds possibles afin de limiter les temps et les capacités de calcul requis.

2.1.2.1. Corrélations pour les réactions d'isomérisation de radicaux ROO•

Les isomérisations de radicaux ROO• sont des réactions très importantes car elles permettent d'aller vers les agents de branchement (chapitre I, paragraphe 3.1.). Les premières valeurs expérimentales de constantes de vitesse pour une série de réactions d'isomérisation de radicaux alkylperoxyles pour former des radicaux hydroperoxyalkyles ont été proposées par *Baldwin et al. (1982)* à partir d'études de l'addition de différents alcanes à des mélanges H_2 + O_2. Pilling et ses collaborateurs [*Hughes et al. (1992)* ; *Robertson et al. (1997)*] ont étudié par la suite, l'isomérisation de radicaux neopentylperoxyles entre 660 et 750 K en utilisant la technique de photolyse rapide par laser / fluorescence induite par laser et ont amélioré les valeurs de *Baldwin et al. (1982)*.

► Construction d'une nouvelle corrélation pour les réactions d'isomérisation de radicaux ROO•

La corrélation actuellement utilisée par EXGAS a été présentée au paragraphe 5.2.2. du chapitre I. Les énergies d'activation des réactions d'isomérisation sont estimées en sommant deux contributions, l'une (E_H) liée au type d'hydrogène transféré (primaire, secondaire ou tertiaire), et l'autre (E_{TS}) à la taille de la partie cyclique de l'état de transition :

$$E_a = E_H + E_{TS} \tag{3.2}$$

La valeur de E_{TS}, dans le cas des isomérisations faisant intervenir un état de transition à 6 centres, est basée sur les travaux de Pilling et ses collaborateurs [*Hughes et al. (1992)* ; *Robertson et al. (1997)*]. Le facteur pré-exponentiel est quant à lui estimé grâce à la relation de O'Neal [*Brocard et al. (1983)*], déduite d'une approche simplifiée de la théorie du complexe activée :

$$A(s^{-1}) = e^1 \frac{k_B T}{h} \times rpd \times exp\left(\frac{\Delta n^{\neq}_{i\,rot} \times \sigma}{R}\right) \tag{3.3}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, h la constante de Planck, rpd (« reaction path degeneracy ») le nombre d'atomes d'hydrogène transférables, $\Delta n^{\neq}_{i\,rot}$ la variation du nombre de rotations internes entre l'état de transition et le réactif et σ (3,5 cal/mol/K) une constante représentant la contribution d'entropie moyenne à l'entropie d'activation pour une rotation interne ajoutée ou supprimée.

$\Delta n_{i\,rot}^{\neq}$ ne dépend que de la taille de la partie cyclique de l'état de transition. Ainsi, la corrélation actuellement utilisée suppose que les influences de chacun des deux paramètres structuraux (type d'hydrogène et taille du cycle de l'état de transition) sont indépendantes. L'énergie d'activation est écrite sous la forme de la somme des contributions de chacun des deux paramètres, et le facteur pré-exponentiel ne dépend, du point de vue des paramètres structuraux, que de la taille du cycle de l'état de transition.

Pour construire notre corrélation, nous avons considéré ces deux même paramètres, en nous intéressant aux isomérisations de radicaux ROO• les plus importantes, faisant intervenir un état de transition comportant une partie cyclique de 5, 6, 7 ou 8 atomes. Les nouvelles corrélations se basent ainsi sur 12 réactions de référence et sont présentées dans le tableau III-26.

		$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction de référence	Type	A	n	E	k	k/k_{EXGAS}
$CH_3CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_2\bullet CH_2OOH$	5 - I	$9{,}13\cdot10^{-4}$	4,58	26,9	$3{,}96\cdot10^{1}$	1,4
$CH_3CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_3CH\bullet CH_2OOH$	5 - II	$2{,}54\cdot10^{-1}$	3,69	24,8	$1{,}45\cdot10^{2}$	0,87
$(CH_3)_2CHCH_2OO\bullet \leftrightarrows (CH_3)_2C\bullet CH_2OOH$	5 - III	$1{,}20\cdot10^{1}$	3,10	22,5	$7{,}45\cdot10^{2}$	1,0
$CH_3CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_2\bullet CH_2CH_2OOH$	6 - I	$1{,}41\cdot10^{4}$	2,20	19,8	$1{,}78\cdot10^{4}$	23
$CH_3CH_2CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_3CH\bullet CH_2CH_2OOH$	6 - II	$6{,}36\cdot10^{4}$	1,83	17,2	$4{,}58\cdot10^{4}$	10
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows (CH_3)_2C\bullet CH_2CH_2OOH$	6 - III	$1{,}29\cdot10^{5}$	1,67	14,6	$2{,}00\cdot10^{5}$	11
$CH_3CH_2CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_2\bullet CH_2CH_2CH_2OOH$	7 - I	$2{,}62\cdot10^{3}$	2,17	19,1	$4{,}25\cdot10^{3}$	2,6
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_3CH\bullet CH_2CH_2CH_2OOH$	7 - II	$2{,}00\cdot10^{4}$	1,71	16,1	$1{,}36\cdot10^{4}$	1,5
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows (CH_3)_2C\bullet CH_2CH_2CH_2OOH$	7 - III	$1{,}55\cdot10^{5}$	1,37	13,6	$7{,}19\cdot10^{4}$	1,8
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_2\bullet CH_2CH_2CH_2OOH$	8 - I	$1{,}38\cdot10^{3}$	2,01	19,5	$5{,}71\cdot10^{2}$	1,0
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows CH_3CH\bullet CH_2CH_2CH_2OOH$	8 - II	$4{,}20\cdot10^{3}$	1,60	16,6	$1{,}01\cdot10^{3}$	0,31
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2OO\bullet \leftrightarrows (CH_3)_2C\bullet CH_2CH_2CH_2OOH$	8 - III	$1{,}73\cdot10^{4}$	1,31	13,7	$4{,}84\cdot10^{3}$	0,34

Tableau III-26 : Nouvelles corrélations pour l'estimation des constantes de vitesse des isomérisations de radicaux ROO• dans le cas des alcanes. Les facteurs pré-exponentiels sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K. Le chiffre arabe du type indique la taille du cycle de l'état de transition et le chiffre romain indique la nature de l'atome d'hydrogène transféré.

Le tableau III-26 permet de constater que l'accord entre les valeurs calculées et celles obtenues à partir de la corrélation du logiciel EXGAS est raisonnable, sauf dans le cas des constantes de vitesse faisant intervenir un état de transition à 6 centres. Pour ces réactions, les constantes de vitesse calculées sont plus élevées d'un ordre de grandeur. Ce résultat est important à souligner car les isomérisations à 6 centres sont les plus faciles (figures III-2 à III-5) et conduisent aux valeurs de constantes de vitesse les plus élevées (tableau III-26). Par ailleurs, nous avons montré au paragraphe 6.2. du chapitre I, que les constantes de vitesse utilisées dans EXGAS pour ces réactions d'isomérisation à 6 centres étaient sujettes à caution, ce qui peut expliquer les écarts observés.

La comparaison entre les constantes de vitesse mentionnées dans le tableau III-26 est donnée dans la figure III-6 en fonction de la température.

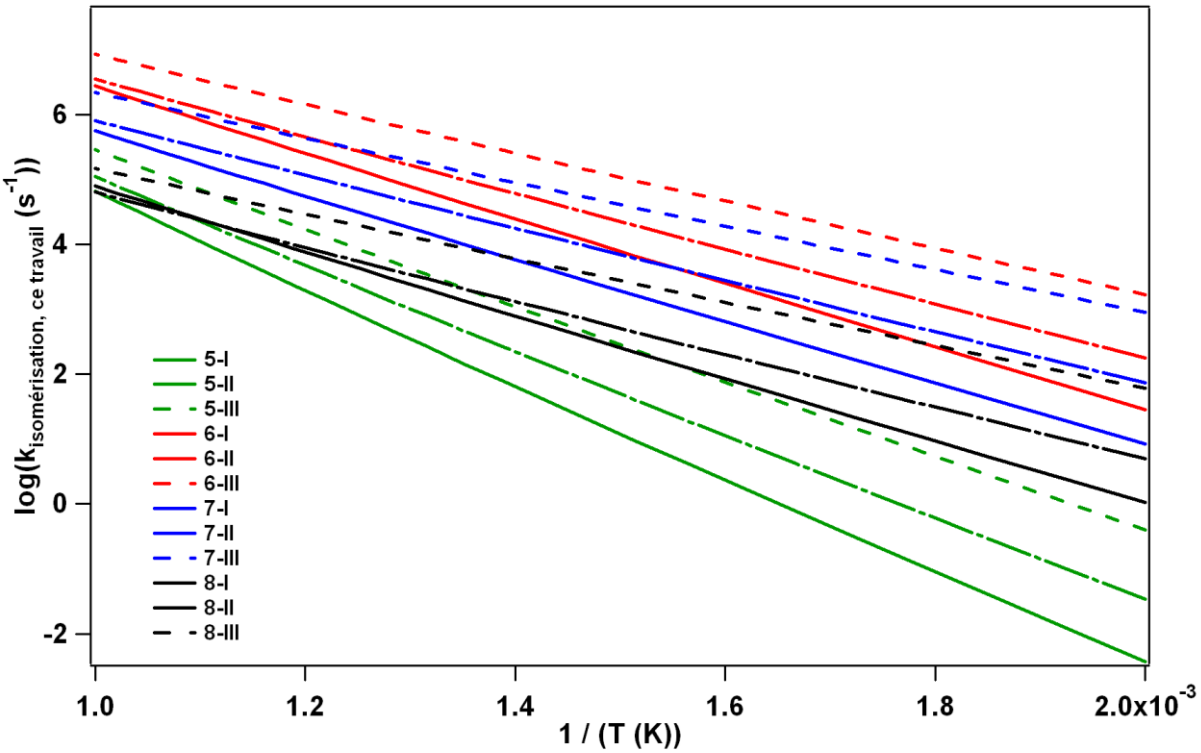


Figure III-6 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse prise en compte dans la nouvelle corrélation, pour les réactions d'isomérisation de radicaux ROO• entre 500 et 1000 K.

Les constantes de vitesse des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• impliquant un atome hydrogène transféré tertiaire sont toujours plus élevées que celles faisant intervenir un atome d'hydrogène secondaire, elles-mêmes toujours plus élevées que celles faisant intervenir un atome d'hydrogène primaire, pour une même taille du cycle de l'état de transition[14]. De même, la taille du cycle intervenant dans l'état de transition à un effet très important sur la constante de vitesse. Nous avons déjà mentionné que les cycles des états de transition à 6 atomes conduisent aux constantes de vitesse les plus élevées. Viennent ensuite les réactions mettant en jeu des états de transition à 7, 8, puis 5 centres (figure III-6). Ces tendances sont conformes à celles qui ont été établies à partir des diagrammes d'énergie (paragraphe 2.1.1.). La seule exception concerne les températures les plus élevées pour lesquelles les constantes de vitesse faisant intervenir un état de transition avec une partie cyclique à 5 atomes deviennent plus rapides que celles faisant intervenir un état de transition cyclique à 8 atomes (à partir de 1030 K dans le cas d'un atome d'hydrogène transféré primaire, 920 K dans le cas d'un atome d'hydrogène secondaire et 900 K dans le cas d'un atome d'hydrogène tertiaire).

► Comparaison avec des études théoriques de la littérature

En 1998, *Chan et al. (1998)* furent les premiers à utiliser des calculs de chimie quantique pour déduire des constantes de vitesse d'une grande série de réactions d'isomérisation de radicaux ROO•. Leurs calculs, effectués au niveau de théorie BHandHLYP/6-311G**, ont conduit à l'estimation des constantes de vitesses pour des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• impliquant un atome d'hydrogène transféré

[14] Ces observations sont cohérentes par rapport à celles du paragraphe 1.4.1. mettant en évidence la plus grande fragilité des liaisons C-H en passant d'un atome d'hydrogène primaire à un atome d'hydrogène secondaire puis tertiaire.

primaire, secondaire ou tertiaire et un état de transition comportant entre 4 et 8 centres. Le niveau de calcul utilisé n'a cependant pas permis de parvenir à des résultats quantitativement fiables. Depuis, de nombreux auteurs se sont tournés vers l'étude théorique des réactions d'isomérisation de radicaux ROO•. *DeSain et al. (2001b)* ont utilisé la méthode QCISD(T) pour déterminer les surfaces d'énergie potentielle des systèmes $C_3H_7 + O_2$ et $C_4H_9 + O_2$, calculant ainsi les barrières d'activation des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• impliquées dans l'oxydation des radicaux C_3H_7 et C_4H_9. *Zhu et al. (2007)* ont évalué les paramètres thermodynamiques et cinétiques associés aux isomérisations de radicaux ROO• impliquant des états de transition comportant entre 4 et 8 centres pour les radicaux C_4H_9 et C_5H_{11}, au niveau de théorie CBS-QB3. Les barrières d'activations calculées au niveau de théorie CBS-QB3 ont été comparées à celles calculées aux niveaux de théorie B3LYP/6-311++G(2d,p) et BHandHLYP/6-311G(d,p) : il s'avère que le niveau de théorie B3LYP fournit des résultats proches de ceux de la méthode CBS-QB3 (écart de moins d'1 kcal/mol), alors que le niveau de théorie BHandHLYP conduit à une surestimation des barrières de 6 à 8 kcal/mol. *Asatryan et al. (2010)* ont étudié les surfaces d'énergie potentielle des systèmes $CH_2CH•CH_2CH_2CH_3 + O_2$ et $CH_2CH•CH_2CH(OOH)CH_3 + O_2$ au niveau de théorie CBS-QB3 pour les radicaux pentyles. Des constantes de vitesse de processus d'isomérisation de radicaux ROO• ont ainsi pu être déterminées à ce niveau de théorie.

Sharma et al. (2010) ont calculé selon une démarche systématique les constantes de vitesse de réactions d'isomérisation de radicaux ROO• au niveau de théorie CBS-QB3, avec une étude approfondie du traitement des rotors, pour une série de radicaux alkylperoxyles et hydroperoxyalkylperoxyles impliquant des atomes d'hydrogène primaires, secondaires et tertiaires et des états de transition comportant de 4 à 8 centres. Très récemment, les réactions d'isomérisation des radicaux alkylperoxyles et hydroperoxyalkylperoxyles ont été étudiées à partir d'une démarche systématique au niveau de théorie CBS-QB3 par *Miyoshi (2011)* qui a établit une corrélation à partir des résultats de ses calculs. *Villano et al. (2011)* ont de même étudié de façon systématique les réactions d'isomérisation d'une série de radicaux alkylperoxyles au niveau de théorie CBS-QB3 et ont construit une corrélation sur la base de ces résultats.

Les figures III-7 à III-9 montrent, pour les réactions d'isomérisation de radicaux ROO• faisant intervenir un état de transition à 6 centres, la comparaison des constantes de vitesse calculées dans le cadre de ce travail avec celles évaluées à partir des corrélations utilisées dans EXGAS ainsi que celles répertoriées récemment dans la littérature [*Sharma et al. (2010)*, *Miyoshi (2011)* et *Villano et al. (2011)*]. A noter, que les valeurs de constantes de vitesse de *Miyoshi (2011)* et de *Villano et al. (2011)* sont celles issus de leurs calculs de chimie quantique, et non celles issues des corrélations qu'ils ont construites sur la base de leurs calculs.

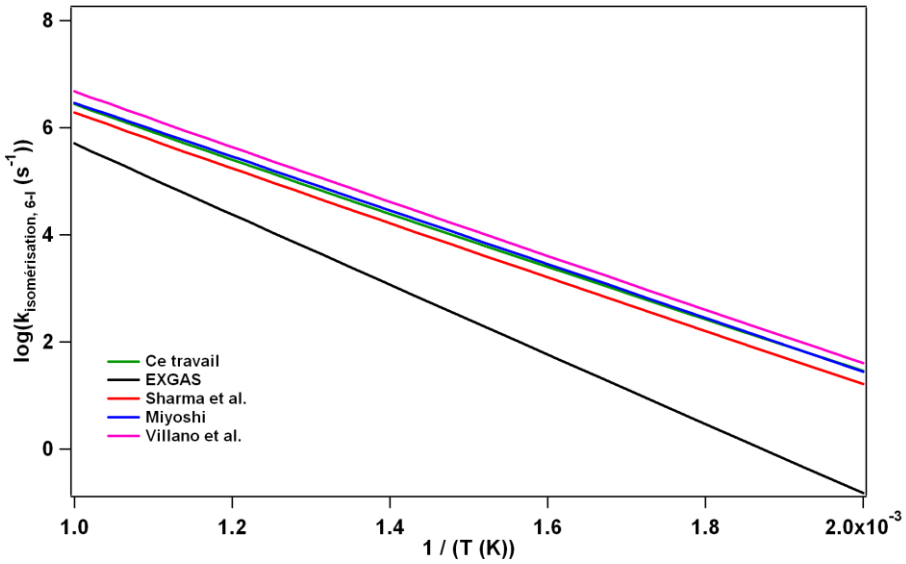


Figure III-7: Comparaison pour la réaction d'isomérisation de radicaux ROO• faisant intervenir un état de transition avec une partie cyclique à 6 atomes et un atome d'hydrogène transféré primaire des constantes de vitesse calculées dans le cadre de ce travail, estimée par le logiciel EXGAS ou calculées par Sharma et al. (2010), Miyoshi (2011) *et* Villano et al. (2011).

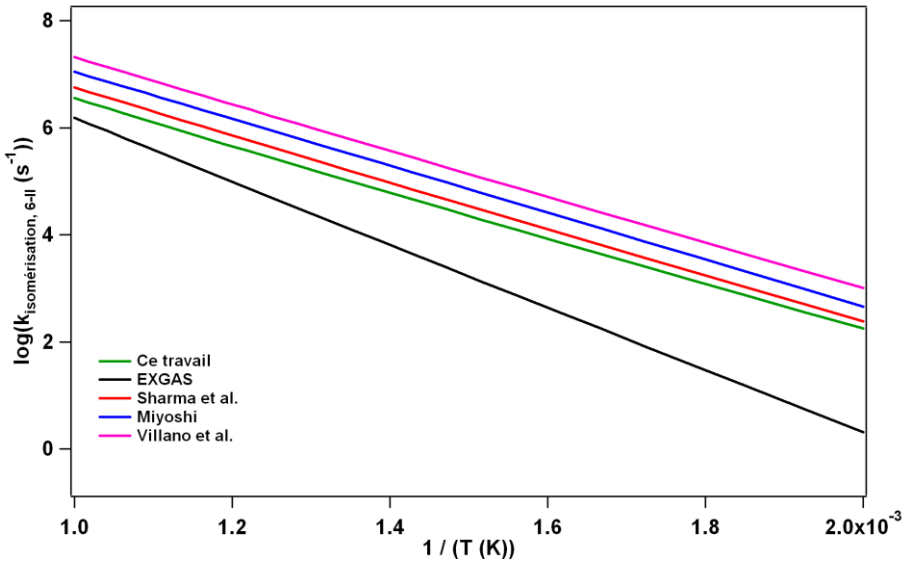


Figure III-8 : Comparaison pour la réaction d'isomérisation de radicaux ROO• faisant intervenir un état de transition avec une partie cyclique à 6 atomes et un atome d'hydrogène transféré secondaire des constantes de vitesse calculées dans le cadre de ce travail, estimée par le logiciel EXGAS ou calculées par Sharma et al. (2010), Miyoshi (2011) *et* Villano et al. (2011).

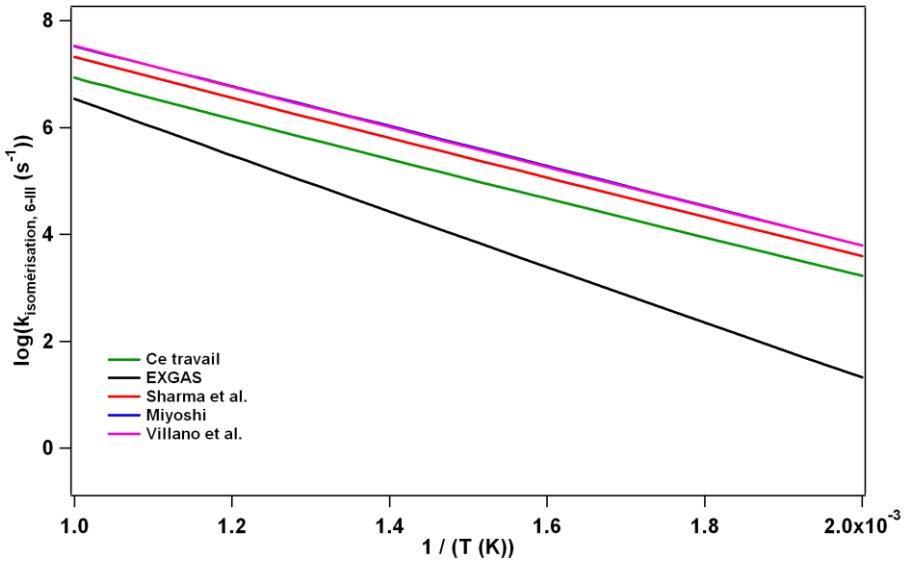


Figure III-9 : Comparaison pour la réaction d'isomérisation de radicaux ROO• faisant intervenir un état de transition avec une partie cyclique à 6 atomes et un atome d'hydrogène transféré tertiaire des constantes de vitesse calculées dans le cadre de ce travail, estimée par le logiciel EXGAS ou calculées par Sharma et al. (2010)*,* Miyoshi (2011) *et* Villano et al. (2011)*.*

L'ensemble des constantes calculées présentées dans les figures III-7 et III-9 sont supérieures à celles prédites par les corrélations du logiciel EXGAS, avec un écart maximal dépassant ou s'approchant de deux ordres de grandeur[15]. Les figures III-7 à III-9 confirment ainsi les observations mentionnées lors de la comparaison entre les constantes de vitesse à 700 K des réactions d'isomérisations à 6 centres calculées dans le cadre de ce travail et évaluées à partir des corrélations utilisées par EXGAS. Ces comparaisons faisaient état d'une sous-évaluation importante des constantes de vitesse prédites par les corrélations actuelles d'EXGAS par rapport aux constantes de vitesse calculées. Ce résultat est la conséquence directe de l'utilisation dans EXGAS des valeurs de Pilling et ses collaborateurs [*Hughes et al. (1992)* ; *Robertson et al. (1997)*] pour les énergies d'activations des isomérisations à 6 centres.

Cependant, on observe des écarts parfois non négligeables (rapport entre la constante la plus élevée et la constante la plus faible d'environ 2, 4 ou 5 dans le cas du transfert respectivement d'un atome d'hydrogène primaire, secondaire ou tertiaire) entre les différents calculs théoriques. L'examen des figures III-7 à III-9 montrent que les pentes des droites $log(k) = f(1/T)$ sont sensiblement les mêmes, ce qui tend à prouver que les barrières d'énergie obtenues sont similaires. Les différences observées sont principalement dues :

1) Au traitement des rotors

Sharma et al. (2010) ont résolu l'équation de Schrödinger à une dimension (méthode 1D-HR) pour traiter les rotors empêchés des radicaux alkylperoxyles et hydroperoxyalkyles. Cette méthode est plus précise que celle retenue dans le cadre de ce travail utilisant les tables de Pitzer et Gwinn pour prendre en compte des rotors non-symétriques ou lié à des $\bullet CH_2$, même s'il s'agit d'une procédure plus complexe à mettre en œuvre. *Miyoshi (2011)* considère,

[15] L'écart maximal entre les constantes calculées dans le cadre de ce travail et celles prédites par EXGAS est d'un facteur 192, 87 et 81 dans le cas respectivement d'un hydrogène transféré primaire, secondaire et tertiaire.

quant à lui, l'ensemble des conformères (pour les espèces comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone) dans la fonction de partition et traite les rotors internes en les considérants comme des oscillateurs harmoniques. *Villano et al. (2011)* ont traité les rotors empêchés (rotors avec une barrière inférieure à 12 kcal/mol, les autres étant considérés comme des rotations harmoniques) par la méthode 1D-HR, de façon similaire à *Sharma et al. (2010)*.

Le traitement des rotors empêchés des états de transition pourrait également expliquer les écarts entre les résultats obtenus par les différents auteurs. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de « geler » toutes les rotations impliquées dans la coordonnée de réaction et de réaliser des scans relaxés pour les rotations internes restantes ; les autres auteurs n'ont pas donné d'information explicite sur ce point particulier.

2) A La prise en compte de l'effet tunnel

Sharma et al. (2010) ont utilisé l'approximation de Wigner pour prendre en compte l'effet tunnel. Cette méthode est moins précise que la méthode d'Eckart unidimensionnelle que nous avons utilisée dans ce travail. La méthode d'Eckart 1D a également été utilisée par *Miyoshi (2011)* et par *Villano et al. (2011)*. Dans le cas des isomérisations à 6 centres, le rapport entre le coefficient de transmission calculé par la méthode d'Eckart 1-D et celui calculée par la méthode de Wigner varie de 1,4 à 500 K à 1,1 à 1200 K.

3) Au choix de la conformation de plus basse énergie

Sharma et al. (2010) ont considéré des conformations de radicaux alkylperoxyles pour lesquelles la fonction peroxyle se situe dans le plan de la chaîne alkyle, alors que dans le cas des conformations que nous avons considérées, plus stables d'environ 0,4 kcal/mol, les atomes d'oxygène se situent à l'extérieur du plan de la chaîne alkyle (figure III-10).

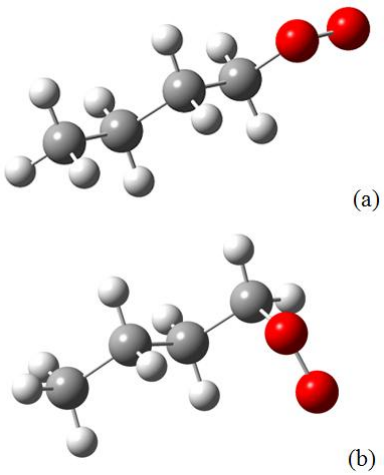


Figure III-10 : Conformères du radical 1-butylperoxyle retenus par Sharma et al. (2010) *(a) ou dans le cadre de ce travail (b).*

Le choix entre des conformations d'énergie proche (quelques dixièmes de kcal/mol) n'a pas un effet important en termes d'enthalpie, mais peut avoir des conséquences notables en termes d'entropie. Nous avons ainsi pu remarquer lors de notre étude que les calculs de constante de vitesse de réactions d'isomérisation de radicaux ROO• à partir de deux conformations proches en énergie (de l'ordre de 0,5 kcal/mol, soit un facteur 1,4 à 700 K) pouvaient conduire à des valeurs différant entre elles d'un facteur 7 à 700 K.

2.1.2.2. Corrélations pour les réactions de formation d'éthers cycliques à partir de radicaux •QOOH

Dans cette partie, nous présenterons la corrélation établie dans le cadre de ce travail pour les réactions de formation d'éthers cycliques, puis nous comparerons ces prédictions avec celles de la corrélation actuellement utilisée dans le logiciel EXGAS. Nous comparerons ensuite les résultats du calcul de grandeurs de référence de notre corrélation avec des calculs similaires disponibles dans la littérature.

Les réactions de formations d'éthers cycliques sont importantes à double titre : d'une part elles sont des voies parallèles à celles menant aux agents de branchement et ont donc une influence sur la réactivité, et d'autre part elles mènent à la formation de polluants mineurs qui ne peuvent être prédite de façon fiable que par la connaissance de la cinétique des réactions menant à leur production.

► Construction d'une nouvelle corrélation pour les réactions de formation d'éthers cycliques

La mesure directe de la constante de vitesse de ce processus n'est disponible que pour la formation d'un éther cyclique à 4 centres (oxétane) durant l'oxydation du néo-pentane [*Baldwin et al. (1982)*]. Les données de référence supplémentaires nécessaires à l'élaboration de la corrélation actuellement utilisée par EXGAS ont donc été déterminées par des estimations. Cette corrélation (tableau III-27) fait intervenir comme unique paramètre le nombre d'atomes dans le cycle de l'éther.

Nombre d'atomes dans le cycle	A (s^{-1})	E (kcal/mol)
3	$3{,}0 \cdot 10^{11}$	16,50
4	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	15,25
5	$2{,}1 \cdot 10^{9}$	6,50
6	$1{,}5 \cdot 10^{8}$	1,80

*Tableau III-27 : Corrélation actuellement utilisée par EXGAS pour la prédiction des constantes de vitesses des réactions de formation d'éthers cycliques [*Buda et al. (2005)*]*.

Le tableau III-27 montre que la corrélation prédit une diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la taille du cycle. Dans ce travail, nous avons voulu tester l'influence d'un paramètre supplémentaire, à savoir le type du radical réactif (primaire, secondaire ou tertiaire). Pour construire la corrélation, nous avons considéré les 12 radicaux hydroperoxyalkyles résultant des 12 réactions de référence considérées pour les réactions d'isomérisation de radicaux ROO• (tableau III-26), et nous les avons fait réagir selon la réaction de formation d'éthers cycliques qui leur est associée. Les 12 réactions de référence ainsi obtenues permettent d'associer une constante de vitesse à chaque combinaison de paramètres pour les éthers comprenant un cycle de 3 (oxirane), 4 (oxétane), 5 (oxolane) ou 6 (oxane) atomes, et pour des radicaux hydroperoxyalkyles primaire, secondaire ou tertiaire. Les nouvelles corrélations sont présentées dans le tableau III-28.

		$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction de référence	Type	A	n	E	k	k/k_{EXGAS}
$CH_2•CH_2OOH$ → oxirane + •OH	3 - I	$1{,}24 \cdot 10^{11}$	0,51	14,5	$1{,}03 \cdot 10^{8}$	49
$CH_3CH•CH_2OOH$ → 2-methyl-oxirane + •OH	3 - II	$3{,}30 \cdot 10^{10}$	0,49	12,6	$9{,}33 \cdot 10^{7}$	44
$(CH_3)_2C•CH_2OOH$ → 2,2-dimethyl-oxirane + •OH	3 - III	$1{,}21 \cdot 10^{11}$	0,47	10,9	$1{,}02 \cdot 10^{9}$	481
$CH_2•CH_2CH_2OOH$ → oxétane + •OH	4 - I	$3{,}05 \cdot 10^{10}$	0,33	20,2	$1{,}37 \cdot 10^{5}$	0,32
$CH_3CH•CH_2CH_2OOH$ → 2-methyl-oxétane + •OH	4 - II	$1{,}20 \cdot 10^{10}$	0,30	17,7	$2{,}50 \cdot 10^{5}$	0,58
$(CH_3)_2C•CH_2CH_2OOH$ → 2,2-dimethyl-oxétane + •OH	4 - III	$6{,}58 \cdot 10^{9}$	0,51	15,4	$2{,}79 \cdot 10^{6}$	6,45
$CH_2•CH_2CH_2CH_2OOH$ → oxolane + •OH	5 - I	$2{,}26 \cdot 10^{9}$	0,35	12,8	$2{,}32 \cdot 10^{6}$	0,12
$CH_3CH•CH_2CH_2CH_2OOH$ → 2-methyl-oxolane + •OH	5 - II	$1{,}57 \cdot 10^{9}$	0,27	10,8	$3{,}92 \cdot 10^{6}$	0,20
$(CH_3)_2C•CH_2CH_2CH_2OOH$ → 2,2-dimethyl-oxolane + •OH	5 - III	$8{,}89 \cdot 10^{8}$	0,35	9,0	$1{,}36 \cdot 10^{7}$	0,70
$CH_2•CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$ → oxane + •OH	6 - I	$6{,}68 \cdot 10^{8}$	0,15	15,3	$2{,}84 \cdot 10^{4}$	1/1450
$CH_3CH•CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$ → 2-methyl-oxane + •OH	6 - II	$2{,}02 \cdot 10^{8}$	0,11	13,4	$2{,}80 \cdot 10^{4}$	1/1469
$(CH_3)_2C•CH_2CH_2CH_2CH_2OOH$ → 2,2-dimethyl-oxane + •OH	6 - III	$4{,}99 \cdot 10^{7}$	0,29	11,0	$1{,}30 \cdot 10^{5}$	1/317

Tableau III-28 : Nouvelles corrélations pour l'estimation des constantes de vitesse des formations d'éthers cycliques dans le cas des alcanes. Les facteurs pré-exponentiels sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K. Le chiffre arabe du type indique la taille du cycle de l'éther et le chiffre romain indique la nature du radical réactif.

Le tableau III-28 permet de constater un écart généralement très important entre les valeurs calculées et celles issues de la corrélation utilisée par EXGAS : les constantes de vitesse calculées pour la formation d'oxirane sont largement supérieures aux valeurs d'EXGAS, alors que les constantes de vitesse calculées pour la formation d'oxane sont quant à elles largement inférieures. Les constantes de formation d'oxétane et d'oxolane restent du même ordre de grandeur. Les valeurs calculées dans ces cas sont généralement plus faibles que les valeurs d'EXGAS, exception faite de la réaction de formation du 2,2-dimethyl-oxétane. Par ailleurs, alors que les constantes de vitesse évaluées par EXGAS sont les mêmes quel que soit le type du radical, les calculs effectués montrent l'importance de tenir compte de la nature du radical. Ainsi, si les constantes de vitesses calculées dans le cas d'un radical primaire ou d'un radical secondaire sont proches pour un nombre donné d'atomes dans l'éther formé, les constantes de vitesse calculées dans le cas d'un radical tertiaire sont plus élevées par rapport aux constantes de vitesse d'un radical primaire ou d'un radical secondaire, parfois de plus d'un ordre de grandeur (cas des formations d'oxiranes et d'oxétanes). La cause de ces observations reste actuellement inexpliquée.

La comparaison des données de référence calculée est donnée dans la figure III-11.

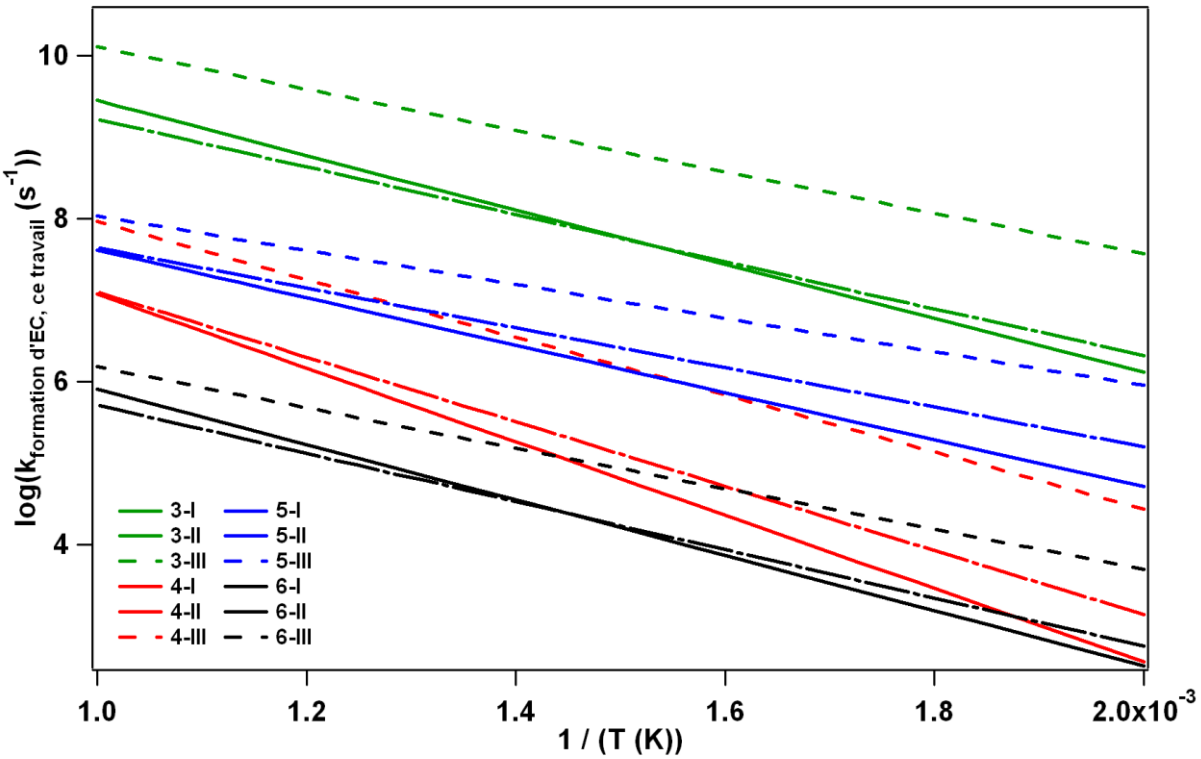


Figure III-11 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des données de référence pour la nouvelle corrélation des réactions de formation d'éthers cycliques.

La figure III-11 met en évidence que pour une taille donnée de l'éther cyclique, les constantes de vitesses associées à un radical primaire ou secondaire sont proches : quelque soit la taille du cycle, il existe une température entre 500 et 1000 K pour laquelle les deux constantes de vitesse sont égales, et le rapport entre les deux constantes reste faible, avec un écart maximum de 3,8 pour la formation d'oxétane à 500 K. Pour une taille donnée de l'éther, les constantes de vitesse associées à un radical réactif tertiaire sont cependant largement supérieures, comme cela avait été mis en évidence précédemment. Pour un type de radical donné, les réactions les plus faciles sont celles conduisant à la formation d'oxirane, suivies des réactions de formation d'oxolane, d'oxetane (en accord avec les considérations énergétiques du paragraphe 2.1.1.), puis d'oxane.

D'un point de vue théorique, les calculs des états de transitions liés à la formation d'éthers cycliques présentent une forte contamination de spin (valeurs de $<S^2>$ proches de 1,3, voir annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)* pour l'explication de cette notion), ce qui pourrait réduire la précision des résultats obtenus. En effet, bien que la méthode CBS-QB3 inclue une correction des effets de la contamination (chapitre II, paragraphe 2.2.), elle n'a été validée que pour des contaminations faibles et l'extrapolation à des contaminations plus importantes est sujette à caution. Dans notre cas, cette correction conduit à une diminution de l'énergie d'environ 3 kcal/mol.
Pour estimer l'impact de la contamination, nous avons eu recours à la méthode de Ziegler [*Ziegler et al. (1977)* ; *Cramer et al. (1995)*]. Dans le cadre de cette méthode, nous considérons que la fonction d'onde que nous avons calculée, et qui devrait correspondre à un état doublet, est contaminée par un état quadruplet. L'énergie associée à cette fonction d'onde contaminée est alors écrite comme une moyenne pondérée entre l'énergie du doublet non contaminée (la valeur recherchée) et celle du quadruplet non contaminée :

$$E_{doublet\ contaminé} = x \cdot E_{doublet} + (1 - x) \cdot E_{quadruplet} \quad (3.4)$$

Le facteur de pondération, x, est calculé en supposant celui-ci identique à celui associé aux valeurs de S^2 correspondantes :

$$S^2_{doublet\ contaminé} = x \cdot S^2_{doublet} + (1 - x) \cdot S^2_{quadruplet} \quad (3.5)$$

Les valeurs de S^2 sont respectivement de 0,75 et de 3,75 pour un doublet et un quadruplet. Il est alors possible de calculer la valeur de ce facteur de pondération à partir de la valeur de $S^2_{doublet\ contaminé}$. Le calcul de l'énergie de la structure contaminée (calculs précédents) et de cette même structure dans l'état quadruplet permet alors de calculer l'énergie du doublet, puis la correction à apporter à la valeur contaminée pour parvenir à celle du doublet non-contaminée[16]. Cette méthode conduit cependant à des corrections à apporter d'environ -15 kcal/mol. Sachant que la correction liée à la contamination de spin appliquée dans la méthode CBS-QB3 est d'environ -3 kcal/mol, cela signifierait qu'il faudrait diminuer les valeurs d'énergies calculées d'environ 12 kcal/mol, ce qui conduirait à des énergies d'activation très faibles voire négatives. La méthode de Ziegler ne semble donc pas donner de résultats satisfaisants dans ce cas précis.

Très récemment, une étude a été réalisée au laboratoire concernant le problème de la contamination de spin, sur un système plus simple : $C_2H_5 + O_2$ [*Verdicchio et al. (2012)*]. Cette étude a consisté à utiliser une méthode multi-déterminantale (CAS-PT2) pour calculer des barrières d'activation et notamment celle associée à la formation de l'éther cyclique à 3 centres. Les géométries et les calculs de fréquences ont été réalisés avec différentes bases au niveau CAS-PT2 et les calculs d'énergie ont été obtenus par une méthode d'extrapolation de la base [*Halkier et al. (1998)*]. Les résultats ont montré un très bon accord entre les barrières d'énergies calculées aux niveaux de théorie CBS-QB3 et CAS-PT2 pour des structures non contaminées comme les réactions d'isomérisation et ont relevé une différence d'énergie de 2 à 4 kcal/mol dans le cas de la formation de l'éther cyclique (la valeur CAS-PT2 étant plus faible que la valeur CBS-QB3). Cet écart semble plus réaliste que celui obtenu par la méthode de Ziegler et s'appuie sur des considérations théoriques plus poussées. Nous verrons dans le chapitre IV l'effet d'une diminution de l'énergie d'activation sur la formation des éthers cycliques dans le cas de l'oxydation du *n*-butane.

► Comparaison avec des études théoriques de la littérature

La première de ces études théoriques des réactions de formation d'éthers cycliques a été réalisée par *Chan et al. (1999)* (méthode BH&HLYP) qui ont observés que les énergies d'activation ne diminuaient pas systématiquement avec l'augmentation de la taille du cycle. De plus, les calculs de *Chan et al. (1999)* ont été les premiers à mettre en évidence la nécessité de tenir compte, comme paramètre supplémentaire, de la nature du radical (primaire, secondaire ou tertiaire) impliqué dans la réaction de formation d'éthers cycliques. Des calculs ont également été réalisés par *DeSain et al. (2001b)* en utilisant une méthode QCISD(T) et par *Wijaya et al. (2003)* au niveau de théorie CBS-QB3 qui confirment les résultats de *Chan et al. (1999)*, mais avec des énergies plus basses de 2 kcal/mol. En utilisant la même méthode que pour les isomérisations de radicaux ROO•, *Miyoshi (2011)* et *Villano et al. (2012)* ont également réalisé des calculs pour les formations d'éthers cycliques d'une série de radicaux hydroperoxyalkyles en notant le problème de la contamination de spin mais sans apporter de réponse. Les figures III-12 à III-14 indiquent dans le cas des réactions de formation d'oxirane

[16] Les états de transition calculés dans l'état quadruplet présentent une contamination très faible ($S^2 \approx 3{,}80$).

(réactions de formation d'éthers cycliques les plus faciles) la comparaison des constantes de vitesse calculées dans le cadre de ce travail avec celles évaluées par EXGAS. Dans ces figures, sont aussi présentées les comparaisons avec des valeurs de la littérature [*Sharma et al. (2010)*, *Miyoshi (2011)* et *Villano et al. (2012)]*. Comme dans le cas des réactions d'isomérisation de radicaux ROO•, les valeurs de constante de vitesse de *Miyoshi (2011)* et de *Villano et al. (2012)* sont celles directement associées aux réactions de référence que nous avons étudiées, et non aux constantes de vitesse prédites par leurs corrélations.

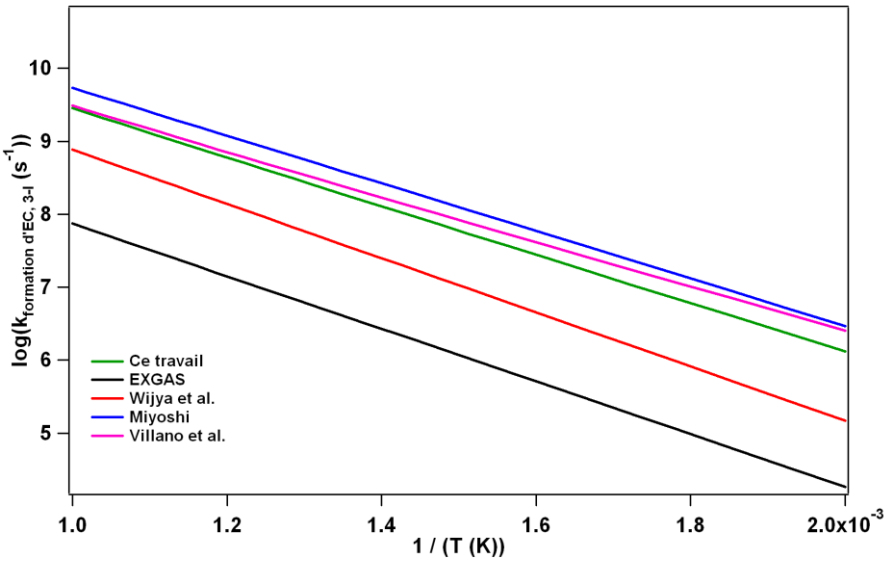


Figure III-12 : Comparaison entre les constantes de vitesse calculées dans ce travail et celles de la littérature pour la réaction de formation d'oxiranes à partir d'un radical réactif primaire.

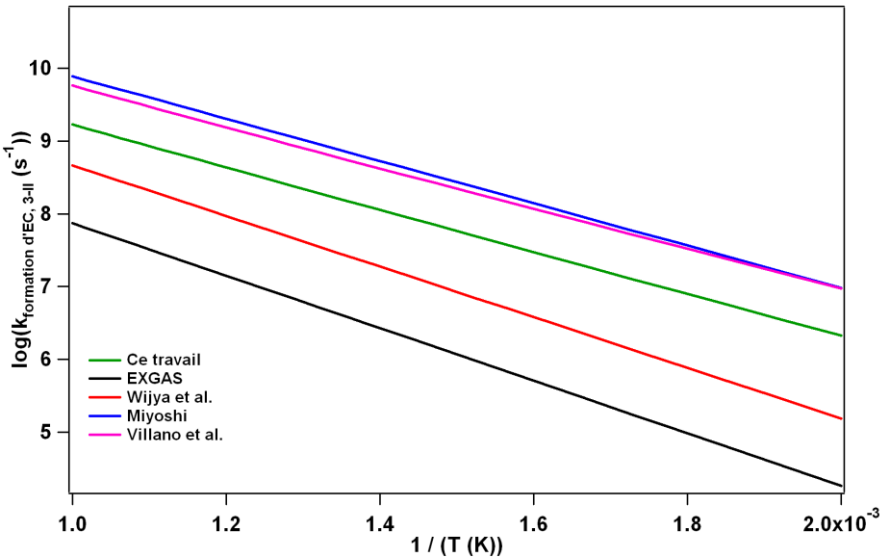


Figure III-13 : Comparaison entre les constantes de vitesse calculées dans ce travail et celles de la littérature pour la réaction de formation d'oxiranes à partir d'un radical réactif secondaire.

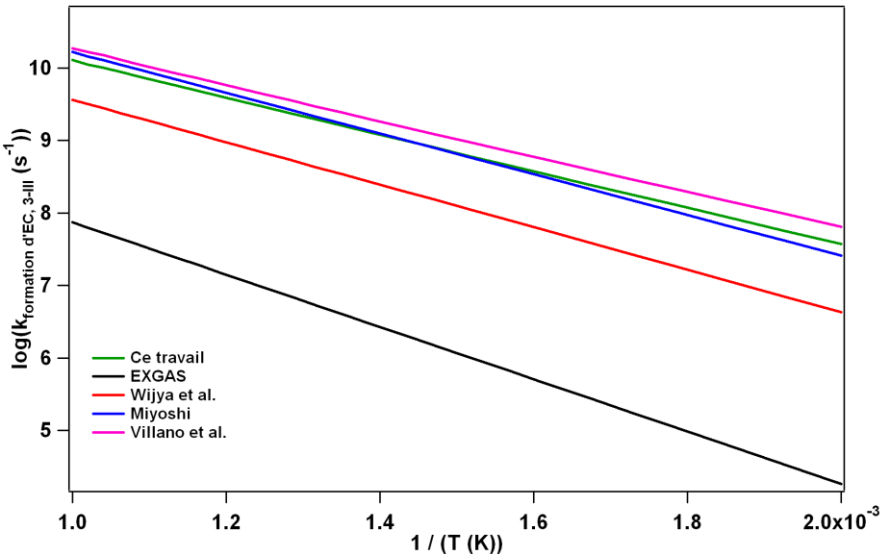


Figure III-14 : Comparaison entre les constantes de vitesse calculées dans ce travail et celles de la littérature pour la réaction de formation d'oxiranes à partir d'un radical réactif tertiaire.

Comme dans le cas des réactions d'isomérisation de radicaux ROO•, les pentes des constantes calculées par les différents auteurs sont similaires. Les valeurs calculées sont systématiquement plus élevées que les valeurs issues de la corrélation utilisée par EXGAS. L'accord entre les valeurs calculées est raisonnable, bien que les calculs de *Wijaya et al. (2003)* se distinguent nettement des autres calculs. *Wijaya et al.(2003)* ont utilisé une version ancienne (Gaussian 98) du logiciel Gaussian, alors que les autres ont utilisé les versions Gaussian 03 ou Gaussian 09. Dans l'ancienne version, il existait des erreurs dans l'implémentation de la méthode CBS-QB3 qui peuvent expliquer les valeurs faibles de constantes de vitesse obtenues. Par ailleurs, comme dans le cas des isomérisations de radicaux ROO•, le traitement des rotors et la détermination du conformère de plus basse énergie peuvent expliquer les écarts obtenus entre les différents auteurs.

2.1.3. Etude de voies réactionnelles spécifiques du mécanisme primaire

Après avoir présenté les corrélations que nous avons établies pour les réactions d'isomérisation des radicaux ROO• et de formation d'éthers cycliques, nous allons maintenant décrire les résultats de calculs d'un certain nombre de voies réactionnelles spécifiques à la combustion du propane et du *n*-butane, importantes pour la modélisation de la réactivité et/ou la formation de certains produits mineurs.

2.1.3.1. Formation de butanal

Nous avons vu que le mécanisme EXGAS du *n*-butane conduit à une surestimation importante de la production de butanal (chapitre I, paragraphe 6.1.). Ce produit se forme principalement par l'isomérisation du radical 1-hydroperoxy-4-butyle conduisant au radical 1-hydroperoxy-1-butyle : ce α-QOOH est instable et se décompose en butanal et OH (figure III-15).

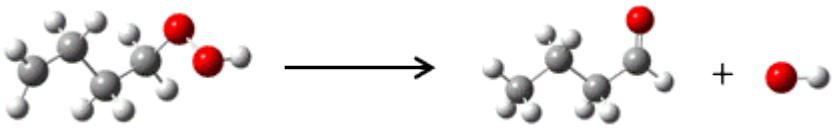


Figure III-15 : Réaction de formation de butanal.

Le calcul conduit à une constante de vitesse de $k(s^{-1}) = 244T^{2.66}\exp(-15600/RT)$ (R en cal/(mol·K)) pour cette décomposition, ce qui correspond à une vitesse 55 fois plus faible que dans le mécanisme d'EXGAS.

2.1.3.2. Isomérisations liées aux radicaux •OOQOOH

La seconde addition d'oxygène conduit à des radicaux •OOQOOH qui peuvent aussi réagir par isomérisation. Dans ce cadre de ce travail, nous n'avons pas étudié ces réactions de manière aussi détaillée que les réactions d'isomérisation des radicaux ROO•. En effet, les structures impliquées dans ces réactions possède un nombre d'atomes lourds plus élevés et mettent en jeu des interactions hydrogènes, ce qui engendre des temps de calculs importants et rend difficile la recherche du conformère d'énergie minimale.

Afin de limiter le nombre de calculs, seuls les deux radicaux •OOQOOH les plus importants impliqués dans le mécanisme de combustion du *n*-butane à basse température ont été considérés, c'est-à-dire ceux provenant des isomérisations des radicaux ROO• impliquant un état de transition à 6 centres. Cela correspond aux radicaux 1-hydroperoxy-3-butylperoxyle et 2-hydroperoxy-4-butylperoxyle. Les réactions considérées (équilibre entre ces deux radicaux, et formations de ketohydroperoxyde ou d'aldohydroperoxyde) sont présentées sur la figure III-16.

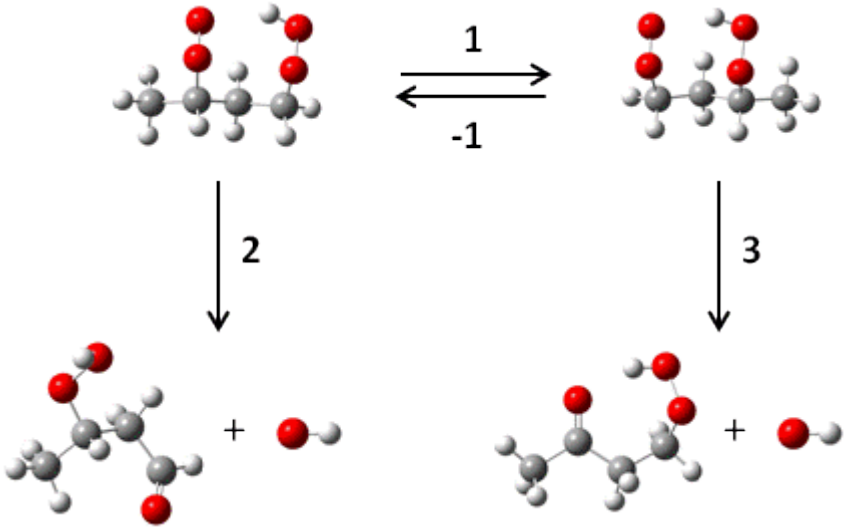


Figure III-16 : Réactions d'isomérisations associées aux radicaux •OOQOOH

Les constantes de vitesse correspondantes sont données dans le tableau III-29. Dans le cas de la réaction d'isomérisation entre les deux radicaux •OOQOOH, un écart important (près de 3 ordres de grandeur) est constaté entre la constante de vitesse calculée et celle évaluée par EXGAS ; les écarts sont moins importants pour les constantes de vitesse des réactions de décomposition, avec toutefois un facteur 5 dans le cas de la formation de l'aldohydroperoxyde.

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction	A	n	E	k	k/k_{EXGAS}
1	$8{,}58 \cdot 10^4$	1,06	6,8	$6{,}81 \cdot 10^5$	847
2	$2{,}35 \cdot 10^4$	1,97	16,1	$8{,}81 \cdot 10^4$	5
3	$7{,}03 \cdot 10^8$	0,607	18,2	$7{,}96 \cdot 10^4$	1

Tableau III-29 : Constantes de vitesse des réactions d'isomérisations associées aux radicaux •OOQOOH. La numérotation est celle de la figure III-16. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en s^{-1}.

2.1.3.3. β-scissions

Les réactions de β-scissions des radicaux hydroperoxyalkyles sont des voies concurrentes à celles conduisant aux agents de branchement ou à la formation d'éthers cycliques et doivent donc être également étudiées dans un souci de cohérence. Les constantes de vitesse de trois β-scissions ont ainsi été calculées pour les trois radicaux produits par des isomérisations de radicaux ROO• faisant intervenir un état de transition comportant un cycle à 6 atomes. Il s'agit des radicaux 1-hydroperoxy-3-propyle radical, 1-hydroperoxy-3-butyle et 2-hydroperoxy-4-butyle. Ces réactions conduisent à la formation d'un alcène et d'un radical α-QOOH. Ce dernier est instable et conduit directement à la formation d'un aldéhyde et un radical hydroxyle.

Les constantes de vitesse correspondantes sont données dans le tableau III-30. L'écart entre les constantes de vitesse calculées et celle évaluées par EXGAS est modéré (moins d'un facteur 5).

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction	A	n	E	k	k/k_{EXGAS}
$CH_2•CH_2CH_2OOH \rightarrow C_2H_4 + HCHO + •OH$	$6{,}82 \cdot 10^{11}$	0,55	28,1	$4{,}21 \cdot 10^4$	1,9
$CH_3CH•CH_2CH_2OOH \rightarrow C_3H_6 + HCHO + •OH$	$2{,}62 \cdot 10^{11}$	0,56	28,2	$1{,}61 \cdot 10^4$	0,7
$CH_2•CH_2CH(OOH)CH_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_3CHO + •OH$	$2{,}03 \cdot 10^{12}$	0,41	26,3	$1{,}83 \cdot 10^5$	4,1

Tableau III-30 : Constante de vitesse des réactions de β-scission. Les facteurs pré-exponentiels sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K.

2.1.4. Utilisation de données de la littérature pour les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation

Jusqu'ici, nous avons présenté des résultats de calculs effectués à partir de la méthodologie exposée dans le chapitre II. Certaines constantes de vitesse, comme les réactions sans barrière sont cependant difficilement calculables par la démarche retenue dans ce travail. C'est par exemple le cas des réactions d'addition et d'oxydation des radicaux alkyles présentées dans le chapitre I (paragraphe 3.1.) et rappelées ci-dessous (figure III-17). Le radical alkyle peut réagir avec l'oxygène soit par oxydation directe (arrachage d'un atome d'hydrogène) pour former l'alcène conjugué et le radical HO_2•, soit s'additionner sur l'oxygène pour produire un radical alkylperoxyle chimiquement activé. Ce radical activé peut soit se stabiliser en radical alkylperoxyle par collision avec d'autres espèces du milieu, soit réagir par élimination de HO_2• pour former un alcène. Par ailleurs, le radical alkylperoxyle stabilisé peut également s'oxyder en passant par la formation d'un radical excité par activation thermique.

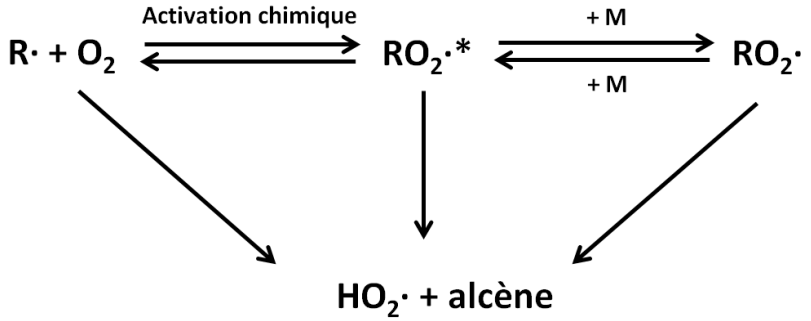


Figure III-17 : Réactions d'oxydation des radicaux alkyles.

Nous verrons dans le chapitre IV, consacré aux simulations basées sur des modèles intégrant les estimations de constantes de vitesse issues de ce travail, que la prédiction de la réactivité est sensible à la cinétique de ces réactions : il est donc important de pouvoir connaître avec précision leurs constantes de vitesse. Or, les corrélations utilisées par EXGAS pour estimer ces constantes reposent sur des corrélations empiriques qui ne tiennent pas compte du schéma complexe de la figure III-17.
Pour parvenir à une meilleure prise en compte de ces réactions dans les modèles, nous avons utilisé des résultats de calculs théoriques. Après avoir présenté ces résultats, nous indiquerons comment nous les avons utilisés pour construire de nouvelles corrélations structure-réactivité.

2.1.4.1. Données de la littérature

Les valeurs des constantes que nous avons utilisées sont issues des travaux de *DeSain et al. (2003)* qui ont pris en compte les effets de pression en résolvant l'équation maîtresse pour les réactions de $C_2H_5 + O_2$, *n*-$C_3H_7 + O_2$ et *i*-$C_3H_7 + O_2$. Les points stationnaires des espèces en C_3 ont été calculés au niveau de théorie QCISD(T). Les domaines de pression et température pris en compte dans ces calculs vont de 30 à 7600 Torr et de 300 à 2000 K. Les constantes de vitesse calculées ont été validées à partir de résultats expérimentaux de mesure des profils des radicaux •OH et HO_2• produits lors de la combustion de l'éthane et du propane entre 296 et 700 K.

Les constantes de vitesse obtenues par *DeSain et al. (2003)* pour le processus d'oxydation sont présentées dans les tableaux III-31 à III-34. Pour reproduire avec précision les constantes de vitesse calculées et prendre en compte les effets de la pression, il s'est avéré nécessaire d'exprimer les constantes de vitesse sous la forme de la somme de deux formules d'Arrhenius à trois paramètres.

● Réaction de formation de ROO• : R• + O_2 → ROO• (voir figure III-17)

	$k = A_1(T(K)/298)^{n_1}\exp((-E_1/R)/T) + A_2(T(K)/298)^{n_2}\exp((-E_2/R)/T)$						
	A_1	n_1	E_1/R	A_2	n_2	E_2/R	k
$k^{1\ atm}_{radical\ 1-C3H7}$	$8{,}55\cdot10^{18}$	-13,1	4380	$3{,}37\cdot10^{27}$	-20,0	12900	$1{,}50\cdot10^{12}$
$k^{10\ atm}_{radical\ 1-C3H7}$	$3{,}44\cdot10^{17}$	-9,89	3430	$7{,}95\cdot10^{27}$	-18,7	14200	$1{,}98\cdot10^{12}$
$k^{1\ atm}_{radical\ 2-C3H7}$	$1{,}63\cdot10^{21}$	-16,7	5510	$1{,}66\cdot10^{27}$	-20,8	11300	$3{,}52\cdot10^{12}$
$k^{10\ atm}_{radical\ 2-C3H7}$	$1{,}98\cdot10^{20}$	-14,1	4880	$1{,}32\cdot10^{28}$	-20,2	12600	$7{,}59\cdot10^{12}$

Tableau III-31 : Constantes de vitesse des réactions d'addition d'oxygène. Les facteurs pré-exponentiels sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et les énergies réduites en K. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

Le rapport entre les constantes de vitesse à 1 atm et à 10 atm varie de 1,0 à 550 K à 0,6 à 800 K pour le radical 1-C_3H_7, et de 0,7 à 550 K à 0,3 à 800 K pour le radical 2-C_3H_7. Ceci s'explique par le fait que plus la pression diminue et la température augmente, plus les phénomènes de stabilisation sont difficiles et défavorisent la formation de ROO•.

● Réaction d'élimination de HO_2• faisant intervenir ROO•* : R• + O_2 → alcène + HO_2•

	$k = A_1(T(K)/298)^{n_1}\exp((-E_1/R)/T) + A_2(T(K)/298)^{n_2}\exp((-E_2/R)/T)$						
	A_1	n_1	E_1/R	A_2	n_2	E_2/R	k
$k^{1\ atm}_{radical\ 1-C3H7}$	$1{,}42\cdot10^{14}$	-2,63	4520	$6{,}20\cdot10^{35}$	-56,2	19000	$2{,}36\cdot10^{10}$
$k^{10\ atm}_{radical\ 1-C3H7}$	$5{,}65\cdot10^{8}$	2,84	1050	$9{,}82\cdot10^{18}$	-7,34	10500	$7{,}12\cdot10^{9}$
$k^{1\ atm}_{radical\ 2-C3H7}$	$7{,}65\cdot10^{13}$	-2,60	2680	$1{,}01\cdot10^{35}$	-18,3	39000	$1{,}81\cdot10^{11}$
$k^{10\ atm}_{radical\ 2-C3H7}$	$7{,}65\cdot10^{10}$	1,19	1270	$9{,}94\cdot10^{19}$	-9,56	9150	$9{,}40\cdot10^{10}$

Tableau III-32 : Constantes de vitesse des réactions d'oxydation des radicaux alkyles faisant intervenir une espèce chimiquement activée. Les facteurs pré-exponentiels sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et les énergies réduites en K. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

Le rapport entre les constantes de vitesse à 1 atm et à 10 atm varie de 7,4 à 550 K à 2,3 à 800 K pour le radical 1-C_3H_7, et de 3,6 à 550 K à 1,5 à 800 K pour le radical 2-C_3H_7. Ces réactions mettent en jeu des espèces chimiquement activées ROO•* et sont donc favorisées par une diminution de la pression et une augmentation de la température. Ce résultat est cohérent avec les explications précédentes concernant la formation de l'espèce stabilisée ROO•.

● Réaction d'oxydation directe : R• + O_2 → alcène + HO_2•

	$k = A_1(T(K)/298)^{n_1}\exp((-E_1/R)/T) + A_2(T(K)/298)^{n_2}\exp((-E_2/R)/T)$						
	A_1	n_1	E_1/R	A_2	n_2	E_2/R	k
$k_{radical\ 1-C3H7}$	$1{,}32\cdot10^{5}$	5,66	3050	$1{,}32\cdot10^{9}$	3,32	6470	$2{,}39\cdot10^{6}$
$k_{radical\ 2-C3H7}$	$4{,}56\cdot10^{6}$	4,63	2480	$5{,}19\cdot10^{9}$	3,23	5330	$4{,}73\cdot10^{7}$

Tableau III-33 : Constantes de vitesse des réactions d'oxydation directe des radicaux alkyles. Les facteurs pré-exponentiels sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et les énergies réduites en K. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

Les constantes de vitesse de ces réactions sont plus faibles de plusieurs ordres de grandeurs que celles faisant intervenir un radical alkylperoxyle activé et ne devraient donc pas avoir d'importance cinétique dans les mécanismes de combustion.

● Réaction d'élimination de HO_2 à partir de ROO• : ROO• → alcène + HO_2•

	$k = A_1(T(K)/298)^{n_1}\exp((-E_1/R)/T) + A_2(T(K)/298)^{n_2}\exp((-E_2/R)/T)$						
	A_1	n_1	E_1/R	A_2	n_2	E_2/R	k
$k^{1\ atm}_{radical\ 1-propylperoxyle}$	$9{,}76\cdot10^{13}$	-4,41	16200	$2{,}48\cdot10^{25}$	-17,1	26400	$6{,}72\cdot10^{2}$
$k^{10\ atm}_{radical\ 1-propylperoxyle}$	$2{,}17\cdot10^{13}$	-2,89	15700	$3{,}30\cdot10^{23}$	-13,5	25400	$9{,}00\cdot10^{2}$
$k^{1\ atm}_{radical\ 2-propylperoxyle}$	$1{,}04\cdot10^{16}$	-6,57	17800	$3{,}52\cdot10^{28}$	-21,4	28400	$1{,}32\cdot10^{3}$
$k^{10\ atm}_{radical\ 2-propylperoxyle}$	$5{,}57\cdot10^{19}$	-9,43	20900	$2{,}29\cdot10^{34}$	-47,3	30400	$1{,}91\cdot10^{3}$

Tableau III-34 : Constantes de vitesse des réactions d'oxydation des radicaux alkylperoxyles. Les facteurs pré-exponentiels sont en s^{-1} et les énergies réduites en K. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en s^{-1}.

Le rapport des constantes de vitesse à 1 atm et à 10 atm varie de 0,9 à 550 K à 0,6 à 800 K pour le radical 1-propylperoxyle, et de 0,8 à 550 K à 0,6 à 800 K pour le radical 2-propylperoxyle.

Il est difficile de comparer entre elles les constantes de vitesse des réactions d'oxydation calculées par *DeSain et al. (2003)* avec celles issues des corrélations utilisées par EXGAS car dans ce denier cas, la corrélation ne tient pas compte de la complexité des voies réactionnelles présentée à la figure III-17. La comparaison est cependant possible dans le cas des réactions d'addition : en se basant sur les constantes de vitesses calculées à haute pression (10 bar) à 700 K, les valeurs calculées par *DeSain et al. (2003)* sont plus élevées d'un facteur d'environ 2,5 pour le radical 1-C_3H_7 et 5,8 pour le radical 2-C_3H_7, ce qui représente des écarts importants compte-tenu de la sensibilité de ces réactions.

Ces données calculées nous ont servi de référence pour construire de nouvelles corrélations pour le calcul des données cinétiques des réactions d'addition et d'oxydation.

2.1.4.2. Construction d'une nouvelle corrélation pour les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation

DeSain et al. (2003) fournissent des valeurs de constantes de vitesse dans le cas des réactions *n*-C_3H_7 + O_2 et *i*-C_3H_7 + O_2. Deux démarches ont été suivies pour construire les corrélations :

→ dans le cas des réactions d'addition, nous avons fait dépendre la constante de vitesse de la nature du radical (primaire, secondaire ou tertiaire) : les constantes de vitesse du système *n*-C_3H_7 + O_2 ont donc été utilisées comme référence dans le cas d'un radical primaire, et celles du système *i*-C_3H_7 + O_2 dans le cas d'un radical secondaire. Etant donné les résultats disponibles dans la littérature, nous n'avons pas pu déterminer de valeur dans le cas d'un radical tertiaire : nous avons ainsi utilisé à nouveau les valeurs de constantes de vitesse des réactions du système *i*-C_3H_7 + O_2 pour ces radicaux. Une étude plus poussée serait nécessaire pour déterminer de façon plus précise ces valeurs. Notons également qu'une corrélation unique a été construite pour prédire les données cinétiques associées à la première ou la seconde addition sur l'oxygène. Ce point sera discuté dans le paragraphe 1.1.2. du chapitre IV.

→ dans le cas des réactions d'oxydation, nous avons fait dépendre la constante de vitesse du nombre et du type (primaire, secondaire ou tertiaire) des atomes d'hydrogène en β de l'atome de carbone portant le point radicalaire (atome d'hydrogène arraché). Nous avons pour cela utilisé le fait que dans le cas des réactions du système *n*-C_3H_7 + O_2, il y a les contributions de 2 atomes d'hydrogène secondaires, alors que dans le cas des réactions du système *i*-C_3H_7 + O_2, il y a les contributions de 6 atomes d'hydrogène primaires. De façon similaire à ce qui a été fait dans le cas des réactions d'addition, nous avons utilisé les valeurs associées à un atome d'hydrogène secondaire pour évaluer celles associées à un atome d'hydrogène tertiaire.

Cela conduit aux constantes de vitesse suivantes présentées dans les tableaux III-35 à III-38.

● Réaction de formation de ROO• : R• + O_2 → ROO•

	$k = A_1T(K)^{n_1}\exp(-E_1/(R\cdot T)) + A_2T(K)^{n_2}\exp(-E_2/(R\cdot T))$						
	A_1	n_1	E_1	A_2	n_2	E_2	k
$k^{1\ atm}_{radical\ primaire}$	$2{,}21\cdot10^{51}$	-13,1	8,7	$1{,}03\cdot10^{77}$	-20,0	25,6	$1{,}51\cdot10^{12}$
$k^{10\ atm}_{radical\ primaire}$	$1{,}01\cdot10^{42}$	-9,89	6,8	$1{,}47\cdot10^{74}$	-18,7	28,2	$1{,}97\cdot10^{12}$
$k^{1\ atm}_{radical\ secondaire\ ou\ tertiaire}$	$3{,}39\cdot10^{62}$	-16,7	10,9	$4{,}82\cdot10^{78}$	-20,8	22,5	$3{,}52\cdot10^{12}$
$k^{10\ atm}_{radical\ secondaire\ ou\ tertiaire}$	$1{,}52\cdot10^{55}$	-14,1	9,7	$1{,}26\cdot10^{78}$	-20,2	25,0	$7{,}58\cdot10^{12}$

Tableau III-35 : Constantes de vitesse des réactions d'addition d'oxygène. Les facteurs pré-exponentiels sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

● Réaction d'élimination de HO_2 faisant intervenir ROO•* : R• + O_2 → alcène + HO_2•

	$k = A_1T(K)^{n_1}\exp(-E_1/(R\cdot T)) + A_2T(K)^{n_2}\exp(-E_2/(R\cdot T))$						
	A_1	n_1	E_1	A_2	n_2	E_2	k
$k^{1\ atm}_{hydrogène\ primaire}$	$3{,}45\cdot10^{19}$	-2,60	5325	$3{,}18\cdot10^{79}$	-18,3	77493	$3{,}01\cdot10^{10}$
$k^{10\ atm}_{hydrogène\ primaire}$	$1{,}45\cdot10^{7}$	1,19	2523	$7{,}45\cdot10^{42}$	-9,56	18181	$1{,}57\cdot10^{10}$
$k^{1\ atm}_{hydrogène\ secondaire\ ou\ tertiaire}$	$2{,}29\cdot10^{20}$	-2,63	8981	$3{,}49\cdot10^{174}$	-56,2	37753	$1{,}18\cdot10^{10}$
$k^{10\ atm}_{hydrogène\ secondaire\ ou\ tertiaire}$	$2{,}66\cdot10^{1}$	2,84	2086	$7{,}10\cdot10^{36}$	-7,34	20864	$3{,}55\cdot10^{9}$

Tableau III-36 : Constantes de vitesse par atome d'hydrogène arrachable des réactions d'oxydations des radicaux alkyles faisant intervenir une espèce chimiquement activée. Les facteurs pré-exponentiels sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

● Réaction d'oxydation directe : R• + O_2 → alcène + HO_2•

	$k = A_1T(K)^{n_1}\exp(-E_1/(R\cdot T)) + A_2T(K)^{n_2}\exp(-E_2/(R\cdot T))$						
	A_1	n_1	E_1	A_2	n_2	E_2	k
$k_{hydrogène\ primaire}$	$2{,}67\cdot10^{-6}$	4,63	4928	$8{,}82\cdot10^{0}$	3,23	10591	$7{,}88\cdot10^{6}$
$k_{hydrogène\ secondaire\ ou\ tertiaire}$	$6{,}55\cdot10^{-10}$	5,66	6060	$4{,}03\cdot10^{0}$	3,32	12856	$1{,}19\cdot10^{6}$

Tableau III-37 : Constantes de vitesse par atome d'hydrogène arrachable des réactions d'oxydation directe des radicaux alkyles. Les facteurs pré-exponentiels sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

● Réaction d'élimination de HO_2 à partir de ROO• : ROO• → alcène + HO_2•

	$k = A_1T(K)^{n_1}\exp(-E_1/(R\cdot T)) + A_2T(K)^{n_2}\exp(-E_2/(R\cdot T))$						
	A_1	n_1	E_1	A_2	n_2	E_2	k
$k^{1\ atm}_{hydrogène\ primaire}$	$3{,}12\cdot10^{31}$	-6,57	35369	$5{,}20\cdot10^{80}$	-21,4	56431	$2{,}20\cdot10^{2}$
$k^{10\ atm}_{hydrogène\ primaire}$	$2{,}00\cdot10^{42}$	-9,43	41528	$4{,}10\cdot10^{150}$	-47,3	60405	$3{,}20\cdot10^{2}$
$k^{1\ atm}_{hydrogène\ secondaire\ ou\ tertiaire}$	$3{,}98\cdot10^{24}$	-4,41	32189	$2{,}53\cdot10^{67}$	-17,1	52457	$3{,}36\cdot10^{2}$
$k^{10\ atm}_{hydrogène\ secondaire\ ou\ tertiaire}$	$1{,}54\cdot10^{20}$	-2,89	31196	$4{,}17\cdot10^{56}$	-13,5	50470	$4{,}50\cdot10^{2}$

Tableau III-38 : Constantes de vitesse par atome d'hydrogène arrachable des réactions d'oxydation des radicaux alkylperoxyles. Les facteurs pré-exponentiels sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K et sont exprimées en s^{-1}.

2.2. Cas des alcènes

Après nous être intéressés dans le paragraphe précédent à la détermination de constantes de vitesse du mécanisme primaire des alcanes à basse température, nous allons dans ce paragraphe mener une étude similaire dans le cas des alcènes. Nous présenterons tout d'abord, pour les systèmes R(OH)• + O_2 (résultant de l'addition du radical •OH sur la double liaison), des diagrammes d'énergie faisant intervenir les principales réactions d'isomérisation des radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques, puis les nouvelles corrélations qui ont été établies pour ces types de réaction. Nous présenterons ensuite les calculs des réactions spécifiques importantes pour l'étude de la combustion du propène et des butènes, que ce soit au niveau de la réactivité ou de la formation de certains polluants mineurs. Nous proposerons enfin des corrélations pour des réactions sans barrière et/ou chimiquement activée basées sur les données de la littérature.

2.2.1. Diagrammes d'énergie dans le cas du propène et des butènes

Nous avons vu au paragraphe 3.2. du chapitre I qu'un alcène peut subir une métathèse ou une addition du radical hydroxyle pour former un radical R(OH)•. La chimie qui découle de ce dernier cas est assez proche de celles des alcanes, avec quelques réactions spécifiques comme les réactions de Waddington [*Prabhu et al. (1996)*]. Les processus d'isomérisations des radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques interviennent donc de façon analogue à la chimie basse température des alcanes, à la différence près que dans le cas des alcènes, une fonction hydroxyle supplémentaire intervient dans la structure.

Nous présentons ici les diagrammes d'énergie à 0 K associées aux réactions d'isomérisation des radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques impliqués dans les systèmes $C_3H_6OH + O_2$ (Figure III-19 et figure III-20) et $C_4H_8OH + O_2$ (Figure III-21 à III-24). Nous avons considéré les réactions les plus faciles, c'est-à-dire les isomérisations de radicaux R(OH)OO• impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5, 6 ou 7 atomes, et respectivement les formations d'éthers cycliques à 3 (hydroxy-oxirane), 4 (hydroxy-oxetane) ou 5 (hydroxy-oxolane) atomes qui en découlent. Nous avons également tenu compte des réactions de Waddington, spécifiques aux alcènes, en calculant les énergies des espèces (radicaux et état de transition) associées à l'étape limitante de ce processus. Rappelons que les réactions de Waddington consistent en une isomérisation à 6 centres transférant l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle du radical hydroxyalkylperoxyle à la fonction peroxyle, suivie par une décomposition facile du radical hydroperoxyalkoxyle pour former des aldéhydes et un radical hydroxyle (figure III-18).

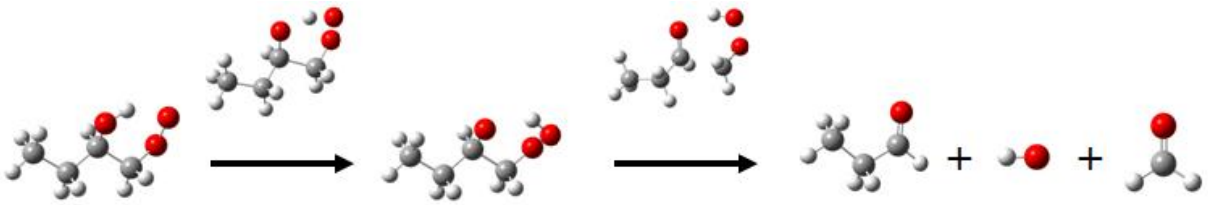


Figure III-18 : Exemple d'une réaction de Waddington.

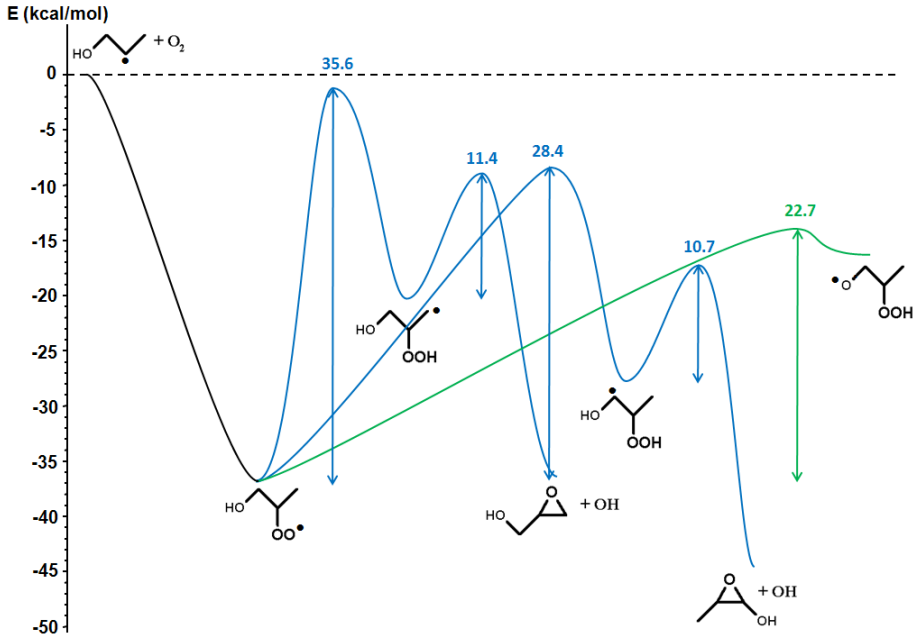


Figure III-19 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques associées aux réactions avec l'oxygène du radical 1-hydroxy-2-propyle. Courbes bleues = isomérisations impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'hydroxy-oxiranes ; Courbe verte = réaction de Waddington.

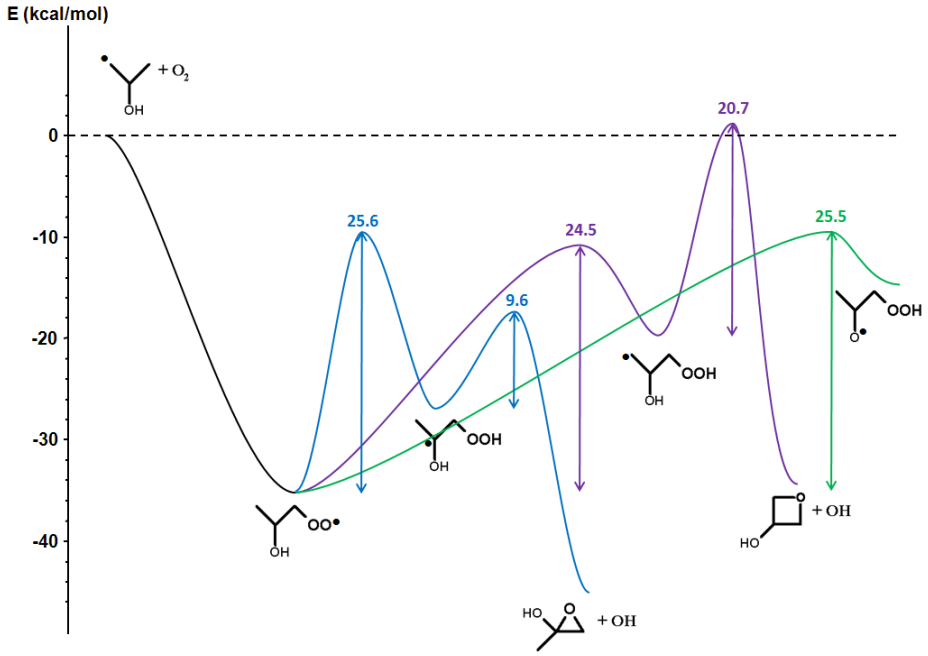


Figure III-20 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques associées aux réactions avec l'oxygène du radical 2-hydroxy-1-propyle. Courbe bleu = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'hydroxy-oxirane ; Courbe violette = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes puis formation d'hydroxy-oxétane ; Courbe verte = réaction de Waddington.

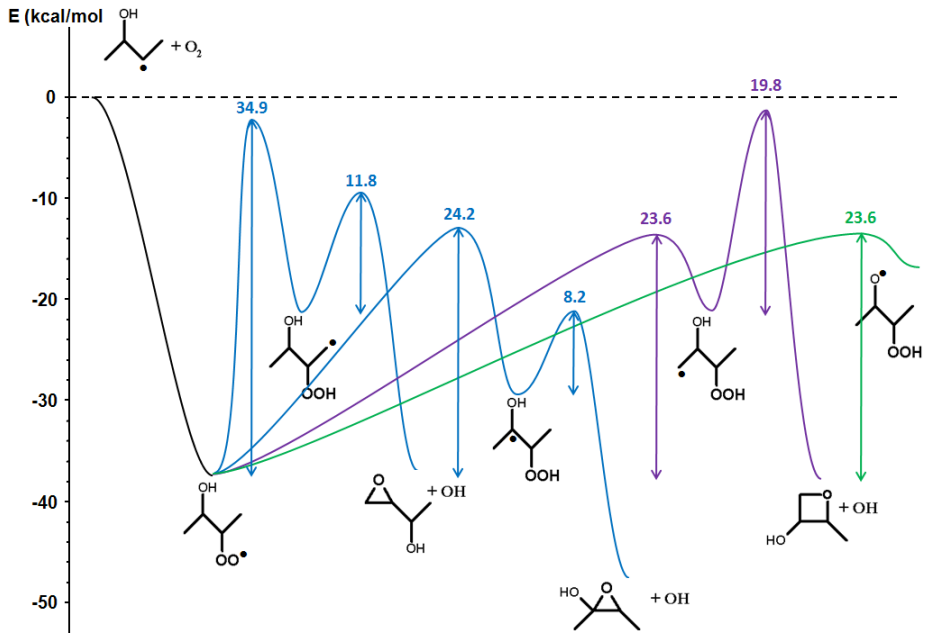


Figure III-21 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques associées aux réactions avec l'oxygène du radical 2-hydroxy-3-butyle. Courbe bleu = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'hydroxy-oxirane ; Courbe violette = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes puis formation d'hydroxy-oxétane ; Courbe verte = réaction de Waddington.

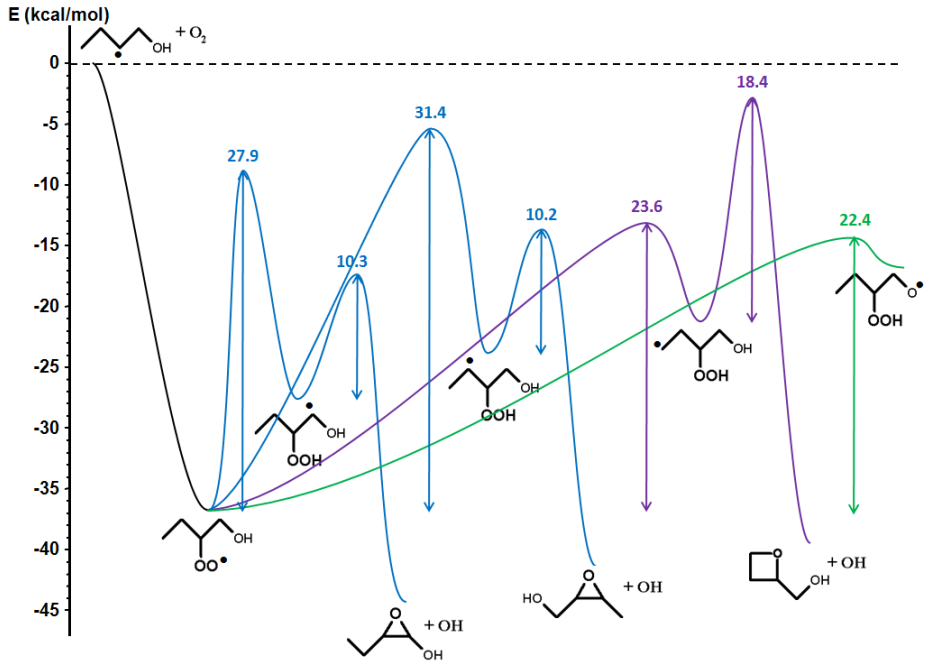


Figure III-22 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques associées aux réactions avec l'oxygène du radical 1-hydroxy-2-butyle. Courbes bleues = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'hydroxy-oxirane ; Courbe violette = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes puis formation d'hydroxy-oxétane ; Courbe verte = réaction de Waddington.

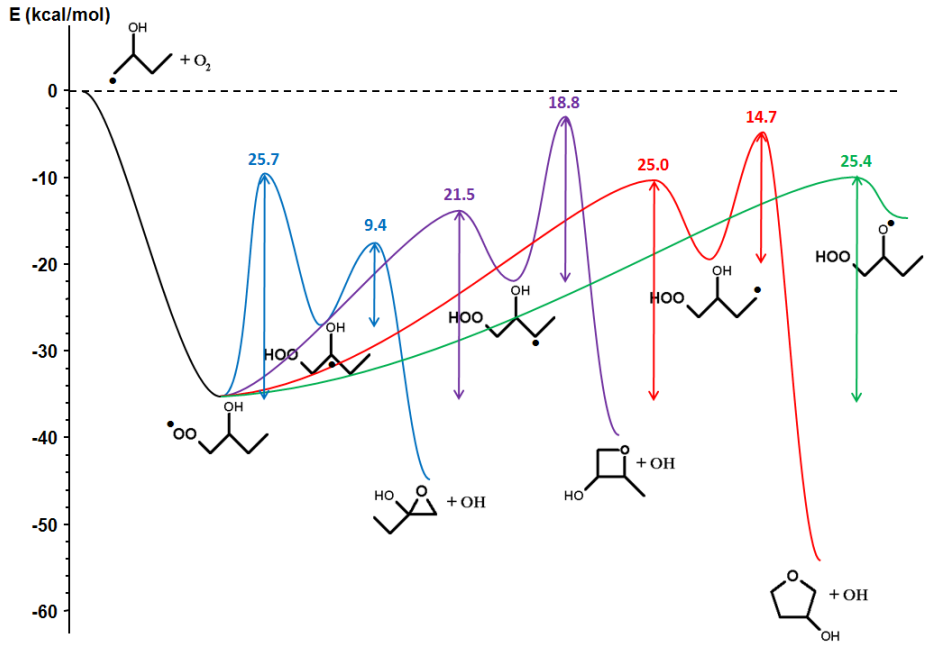


Figure III-23 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques associées aux réactions avec l'oxygène du radical 2-hydroxy-1-butyle. Courbe bleu = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 5 atomes puis formation d'hydroxy-oxirane ; Courbe violette = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes puis formation d'hydroxy-oxétane ; Courbe rouge = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 7 atomes puis formation d'hydroxy-oxolane ; Courbe verte = réaction de Waddington.

Ces diagrammes d'énergie sont très similaires à ceux obtenus dans le cas des réactions d'additions des radicaux alkyles sur O_2. Notamment, les barrières mises en jeu sont en-dessous ou très proches de l'énergie d'entrée des réactifs. Ces réactions sont donc exothermiques et favorisées à basse température. Par ailleurs, on peut constater que :

► Les isomérisations à 5 centres sont plus difficiles que celles à 7 ou 6 centres (dans le cas de l'arrachage d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone).

► Les formations d'oxétane sont plus difficiles que les formations d'oxolane ou d'oxirane.

► Dans le cas de la formation d'un oxirane, la réaction d'isomérisation du radical R(OH)OO• est l'étape limitante alors qu'il s'agit de la réaction de décomposition du radical •Q(OH)OOH dans le cas de la formation d'un oxétane ou d'un oxolane.

D'autre part, un effet important du groupement hydroxyle est observé lorsqu'il est situé en α de la liaison C-H transférée lors de l'isomérisation du radical R(OH)OO•. Par exemple, le radical 1-hydroxy-2-butylperoxyle (figure III-22) peut subir deux isomérisations de type 5-II mais une seule comporte une fonction hydroxyle en α de la liaison C-H coupée. La barrière d'activation de cette dernière est alors plus basse de 3,5 kcal/mol. A titre de comparaison, la corrélation actuellement utilisée par EXGAS tient compte de cet effet en retranchant 2 kcal/mol à l'énergie d'activation. Cet effet du groupe hydroxyle ne se retrouve cependant pas dans le cas des réactions de formation d'éthers cycliques ; les barrières d'activation des décompositions des radicaux •Q(OH)OOH, produits par les deux isomérisations précédemment considérées, étant quasiment égales.

En ce qui concerne les réactions de Waddington :

► Les barrières d'activation sont toujours compétitives avec les autres isomérisations à 6 centres, hormis dans le cas du radical 2-hydroxy-1-butyle (figure III-23) où la formation du radical 2-hydroxy-1-hydroperoxy-3-butyle est largement favorisé par rapport à la réaction de Waddington (écart de 4 kcal/mol).

► Les barrières d'énergie des réactions impliquant un radical R(OH)OO• comprenant une fonction hydroxyle primaire et une fonction peroxyle secondaire (figures III-19 et III-22) sont proches (énergies de 22,7 et 22,4 kcal/mol), tout comme celles des réactions impliquant un radical R(OH)OO• comprenant une fonction hydroxyle secondaire et une fonction peroxyle primaire (figures III-20 et III-23, énergies de 25,5 et 25,4 kcal/mol). Des différences d'énergies importantes existent cependant entre ces deux types de réaction de Waddington, la réaction impliquant des fonctions hydroxyle et peroxyle secondaires se situant quant à elle à la moyenne arithmétique entre les deux (figure III-21, énergie de 23,6 kcal/mol). Les chemins réactionnels de ces réactions semblant très proches, ces différences sont difficiles à interpréter.

Les radicaux R(OH)• présentés dans les figures III-19 à III-23 peuvent également réagir par le transfert interne d'un atome d'hydrogène alkylique. La plupart de ces réactions font intervenir des états de transition à 3 ou 4 centres et sont donc négligeable à basse température. L'isomérisation du radical 2-hydroxy-1-butyle en un radical 3-hydroxy-1-butyle impliquant un état de transition à 5 centres est en revanche possible. Nous présentons donc le diagramme d'énergie simplifié (ne faisant intervenir que l'isomérisation la plus facile impliquant un état de transition cyclique à 6 atomes) associé aux réactions avec O_2 de ce radical (figure III-24). L'isomérisation présentée sur cette figure est particulièrement facile puisqu'elle implique le transfert d'un atome d'hydrogène tertiaire situé au pied d'un atome de carbone portant une fonction oxygénée, ce que confirme la valeur de la barrière correspondante (18,7 kcal/mol), la plus faible de l'ensemble des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• étudiées dans ce travail.

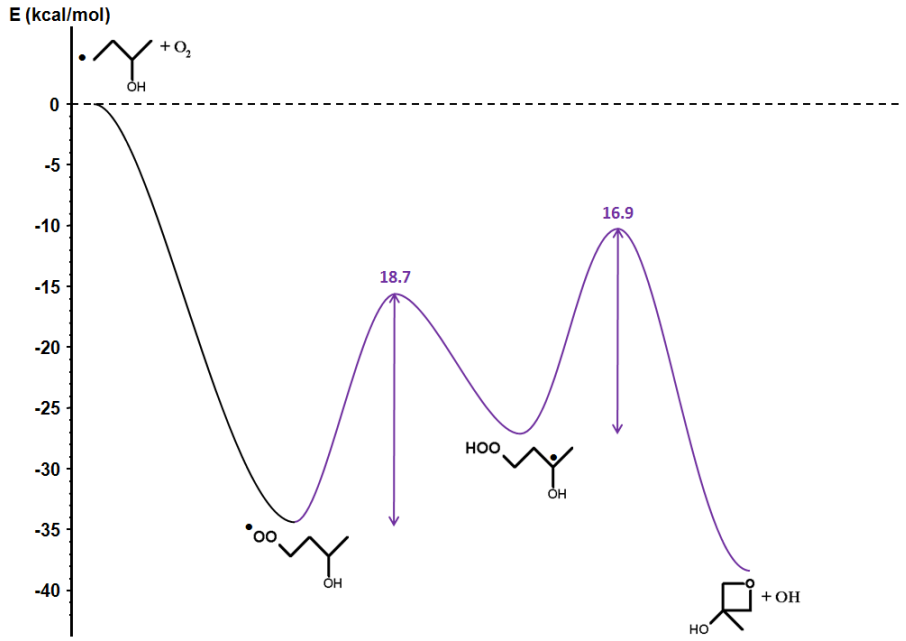


Figure III-24 : Diagramme d'énergie à 0 K des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques associées au système 3-hydroxy-1-butyle + O_2 ; Courbe violette = isomérisation impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes puis formation d'hydroxy-oxétane.

2.2.2. Corrélations pour l'oxydation des alcènes à basse température

Après avoir présenté les diagrammes d'énergie, nous allons maintenant décrire le travail réalisé pour établir les corrélations des réactions importantes du mécanisme primaire de combustion des alcènes à basse température.
La fonction hydroxyle présente dans les radicaux R(OH)OO• est susceptible d'interagir avec les fonctions peroxyle ou hydroperoxyle, notamment par des interactions de type hydrogène. Or, les corrélations utilisées par EXGAS pour déterminer les constantes de vitesse des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques ne tiennent pas compte de tels phénomènes. Nous avons donc voulu évaluer leurs effets sur les constantes de vitesse en calculant des données de références supplémentaires. Par ailleurs, nous avons également réévalué les constantes de vitesse des réactions de Waddington. Il est important de noter qu'il existe peu d'informations concernant ces réactions dans la littérature. En effet, un état de l'art montre que si des études théoriques existent pour la réactivité du radical β-hydroxyéthyle [*Kuwata et al. (2007)* ; *Zádor et al. (2009a)* ; *Mandado et al. (2005)* ; *Olivella et Solé (2004)* ; *Peeters (1999)*], la littérature est très réduite pour des espèces portant un nombre d'atomes de carbone plus important [*Zádor et al. (2011)*]. Une exception est l'article de *Sun et al. (2007)* qui ont étudié les réactions avec l'oxygène des radicaux issues de l'addition du radical hydroxyle sur l'*iso*-butène. Les auteurs ont calculé la surface d'énergie potentielle de ce système au niveau de théorie CBS-Q. Les constantes de vitesse des réactions associées (y compris les réactions de Waddington) ont été évaluées en fonction de la température et de la pression par une analyse QRRK. Le calcul de ces réactions est donc particulièrement important pour améliorer notre connaissance de la chimie de la combustion des alcènes à basse température.

2.2.2.1. Corrélations pour les réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO•

Dans ce paragraphe, nous présenterons les corrélations établies pour les réactions d'isomérisation des radicaux hydroxyalkylperoxyles en radicaux hydroxyhydroperoxyalkyles, ainsi que pour les réactions de Waddington. Les prédictions de ces corrélations seront comparées à celles de la corrélation établie dans le cadre de ce travail pour les alcanes.

► Isomérisations des radicaux R(OH)OO• en radicaux •Q(OH)OOH

Les calculs effectués correspondent principalement à ceux des isomérisations de radicaux R(OH)OO• intervenant dans les mécanismes détaillés du propène, du 1-butène et du 2-butène. Des calculs supplémentaires de réactions intervenant dans les mécanismes du 1-pentène et du 2-pentène ont été effectués pour augmenter le nombre de paramètres balayés. En effet, nous avons dû introduire des paramètres supplémentaires à notre corrélation pour tenir compte de la complexité des structures étudiées. Si les deux paramètres utilisés pour la corrélation des isomérisations dans le cas des alcanes (type d'hydrogène transféré et taille de la partie cyclique de l'état de transition) interviennent également dans cette corrélation, deux paramètres supplémentaires ont été introduits :

- Le premier peut prendre la valeur rH ou rA selon que la fonction, respectivement, peroxyle ou hydroxyle se trouve la plus proche du point radicalaire formé. D'après les conventions de la figure III-25, le paramètre rH ou rA sera donc attribué lorsque l'atome d'hydrogène arraché appartient respectivement au groupe M_1 ou M_2.

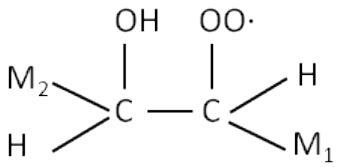


Figure III-25 : Schéma d'un radical R(OH)OO•.

Le phénomène qui nous a conduit à tenir compte de ce paramètre est que dans le cas d'une isomérisation de type rA (état de transition (b) de la figure III-26), la formation de l'état de transition nécessite de rompre l'interaction de type hydrogène développée entre les fonctions hydroxyle et peroxyle du radical R(OH)OO•, alors que cette interaction est au moins partiellement conservée dans le cas d'une isomérisation de type rH (état de transition (a) de la figure III-26).

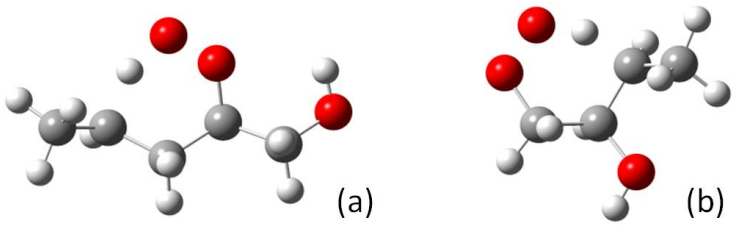


Figure III-26 : Etats de transition associés à une isomérisation de type 6-II-rH (a) ou 6-II-rA (b).

- Le second paramètre peut prendre les valeurs Me0, MeH ou MeA selon que, respectivement, aucun groupe méthyle, un groupe méthyle du côté de la fonction peroxyle ou un groupe méthyle du côté de la fonction hydroxyle est présent en plus de la structure minimale permettant de décrire l'isomérisation à partir des trois premiers paramètres de la corrélation. A titre d'exemple, la réaction $CH_3CH(OH)CH_2(OO•)$ ⇆ $CH_3C•(OH)CH_2(OOH)$ met en jeu une réaction d'isomérisation à 5 centres et transfère un H tertiaire. Le radical $CH_3CH(OH)CH_2(OO•)$ correspond à la structure minimale permettant d'étudier ce type d'isomérisation et le paramètre Me0 sera donc pris en compte. En revanche la réaction $CH_3CH_2CH(OH)CH_2(OO•)$ ⇆ $CH_3CH_2C•(OH)CH_2(OOH)$ qui met en jeu le même processus d'isomérisation possède un groupe méthyle supplémentaire du coté de la fonction hydroxyle par rapport à la structure minimale. Dans ce cas, on prendra en compte le paramètre MeA dans la corrélation. Les paramètres MeH et MeA indique donc respectivement que le groupe M_1 ou M_2 (figure III-25) présente un atome de carbone de plus que la plus petite structure pouvant réagir selon une isomérisation caractérisée par un jeu donné des trois premiers paramètres.
- Par ailleurs, une étoile (*) indique qu'une fonction hydroxyle se trouve en α de la liaison C-H coupée. Dans l'exemple précédent ($CH_3CH(OH)CH_2(OO•)$ ⇆ $CH_3C•(OH)CH_2(OOH)$), ce paramètre doit être pris en compte.

Nous avons vu (paragraphe 2.2.1.) que cet effet est pris en compte dans les corrélations d'EXGAS par une réduction de l'énergie d'activation de 2 kcal/mol.

Le tableau III-39 donne une synthèse des corrélations obtenues. Il compare également les constantes de vitesse issues de ces corrélations avec celles calculées dans le cas des réactions d'isomérisation des radicaux ROO• (cas des alcanes). Les figures III-27 à III-33 permettent de les comparer sur l'ensemble de la gamme de température.

		$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction	Type	A	n	E	k	k/k_{alcane}
$CH_2(OH)CH(OO\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_2(OH)CH(OOH)CH_2\bullet$	5 - I - rH - Me0	$1{,}54 \cdot 10^{-3}$	4,53	26,4	$6{,}47 \cdot 10^{1}$	1,6
$CH_3CH(OH)CH(OO\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3CH(OH)CH(OOH)CH_2\bullet$	5 - I - rH - MeA	$5{,}85 \cdot 10^{-3}$	4,39	26,1	$1{,}32 \cdot 10^{2}$	3,3
$CH_2(OH)CH(OO\bullet)CH_2CH_3 \leftrightarrows CH_2(OH)CH(OOH)CH\bullet CH_3$	5 - II - rH - Me0	$1{,}55 \cdot 10^{0}$	3,49	24,0	$4{,}27 \cdot 10^{2}$	3,0
$CH_3CH(OH)CH(OO\bullet)CH_2CH_3 \leftrightarrows CH_3CH(OH)CH(OOH)CH\bullet CH_3$	5 - II - rH - MeA	$1{,}42 \cdot 10^{1}$	3,20	23,7	$6{,}92 \cdot 10^{2}$	4,8
$CH_2(OH)CH(OO\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH\bullet(OH)CH(OOH)CH_3$	5 - II - rA - Me0 (*)	$5{,}25 \cdot 10^{1}$	2,99	22,2	$2{,}01 \cdot 10^{3}$	14
$CH_2(OH)CH(OO\bullet)CH_2CH_3 \leftrightarrows CH\bullet(OH)CH(OOH)CH_2CH_3$	5 - II - rA - MeH (*)	$3{,}24 \cdot 10^{2}$	2,73	21,9	$2{,}80 \cdot 10^{3}$	19
$CH_3CH(OH)CH_2(OO\bullet) \leftrightarrows CH_3C\bullet(OH)CH_2(OOH)$	5 - III - rA - Me0 (*)	$9{,}63 \cdot 10^{2}$	2,52	20,2	$7{,}07 \cdot 10^{3}$	9,5
$CH_3CH(OH)CH(OO\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3C\bullet(OH)CH(OOH)CH_3$	5 - III - rA - MeH (*)	$3{,}17 \cdot 10^{4}$	2,14	19, 4	$3{,}48 \cdot 10^{4}$	47
$CH_3CH_2CH(OH)CH_2(OO\bullet) \leftrightarrows CH_3CH_2C\bullet(OH)CH_2(OOH)$	5 - III - rA - MeA (*)	$1{,}24 \cdot 10^{3}$	2,49	20,4	$6{,}48 \cdot 10^{3}$	8,7
$CH_2(OH)CH(OO\bullet)CH_2CH_3 \leftrightarrows CH_2(OH)CH(OOH)CH_2CH_2\bullet$	6 - I - rH - Me0	$9{,}13 \cdot 10^{4}$	2,03	19,5	$4{,}55 \cdot 10^{4}$	2,6
$CH_3CH(OH)CH_2(OO\bullet) \leftrightarrows CH_2\bullet CH(OH)CH_2(OOH)$	6 - I - rA - Me0	$2{,}41 \cdot 10^{4}$	2,17	20,2	$1{,}76 \cdot 10^{4}$	1,0
$CH_3CH(OH)CH(OO\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_2\bullet CH(OH)CH(OOH)CH_3$	6 - I - rA - MeH	$5{,}88 \cdot 10^{5}$	1,82	19,9	$5{,}29 \cdot 10^{4}$	3,0
$CH_2(OH)CH(OO\bullet)CH_2CH_2CH_3 \leftrightarrows CH_2(OH)CH(OOH)CH_2CH\bullet CH_3$	6 - II - rH - Me0	$4{,}11 \cdot 10^{5}$	1,69	16,9	$1{,}39 \cdot 10^{5}$	3,0
$CH_3CH_2CH(OH)CH_2(OO\bullet) \leftrightarrows CH_3CH\bullet CH(OH)CH_2(OOH)$	6 - II - rA - Me0	$2{,}47 \cdot 10^{5}$	1,70	17, 7	$5{,}03 \cdot 10^{4}$	1,1
$CH_3CH_2CH(OH)CH(OO\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3CH\bullet CH(OH)CH(OOH)CH_3$	6 - II - rA - MeH	$7{,}12 \cdot 10^{5}$	1,58	16,9	$1{,}18 \cdot 10^{5}$	2,6
$CH_3CH_2CH(OH)CH_2(OO\bullet) \leftrightarrows CH_2\bullet CH_2CH(OH)CH_2(OOH)$	7 - I - rA - Me0	$1{,}65 \cdot 10^{3}$	2,23	20,1	$1{,}94 \cdot 10^{3}$	0,46
$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_2(OO\bullet) \leftrightarrows CH_3CH\bullet CH_2CH(OH)CH_2(OOH)$	7 - II - rA - Me0	$1{,}67 \cdot 10^{6}$	1,28	19,4	$6{,}12 \cdot 10^{3}$	0,45

Tableau III-39 : Nouvelles corrélations pour l'estimation des constantes de vitesse des isomérisations de radicaux R(OH)OO•. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K. Chaque couleur désigne un jeu de paramètres spécifique. k_{alcane} désigne la constante de vitesse de la réaction d'isomérisation de radicaux ROO• dans le cas des alcanes. Le chiffre arabe du type indique la taille du cycle de l'état de transition et le chiffre romain indique la nature de l'atome d'hydrogène transféré.

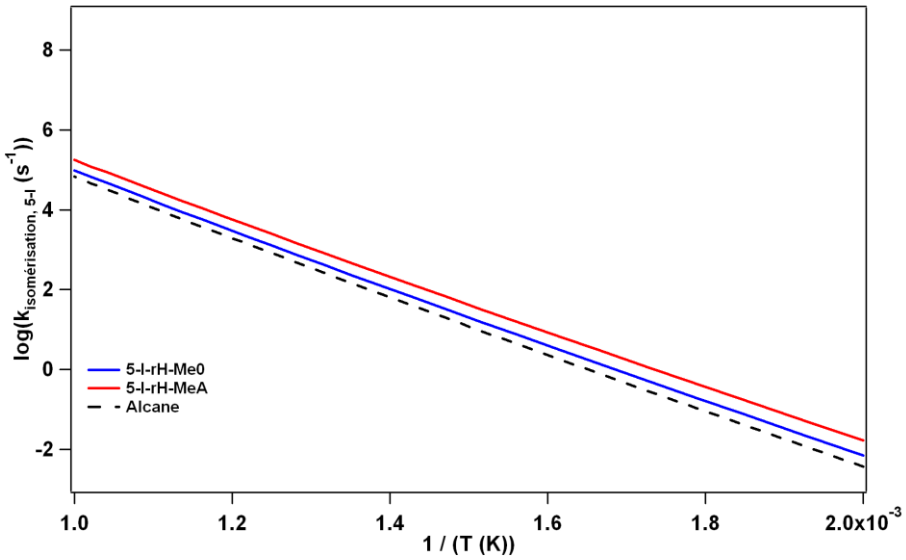


Figure III-27 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions d'isomérisation de type 5-I.

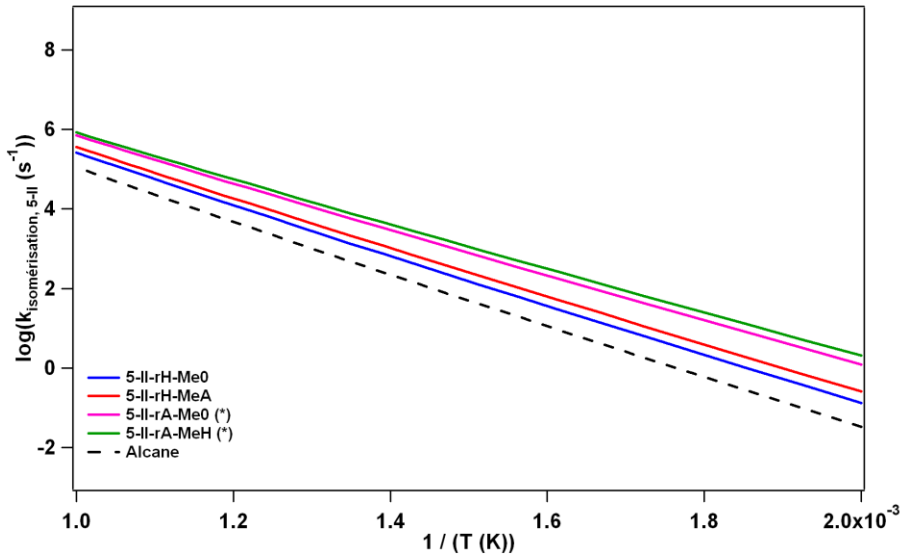


Figure III-28 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions d'isomérisation de type 5-II.

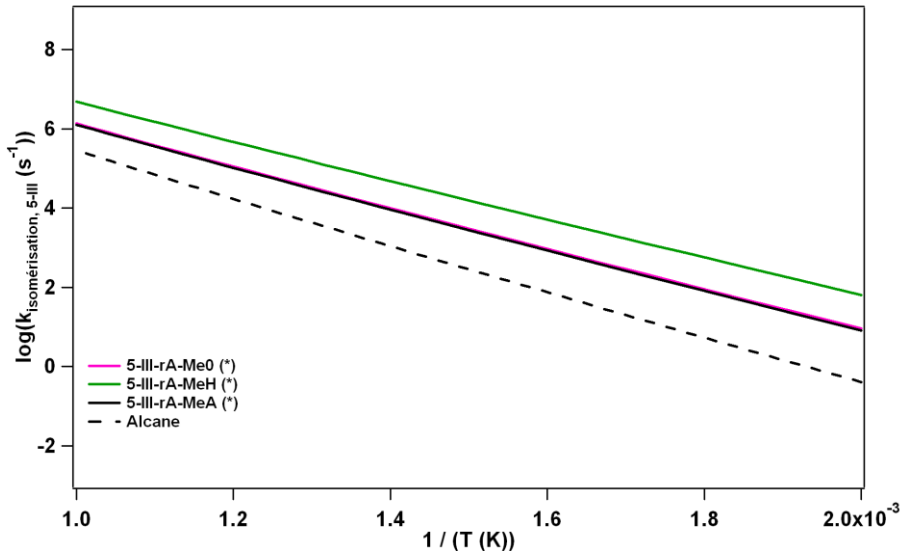


Figure III-29 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions d'isomérisation de type 5-III.

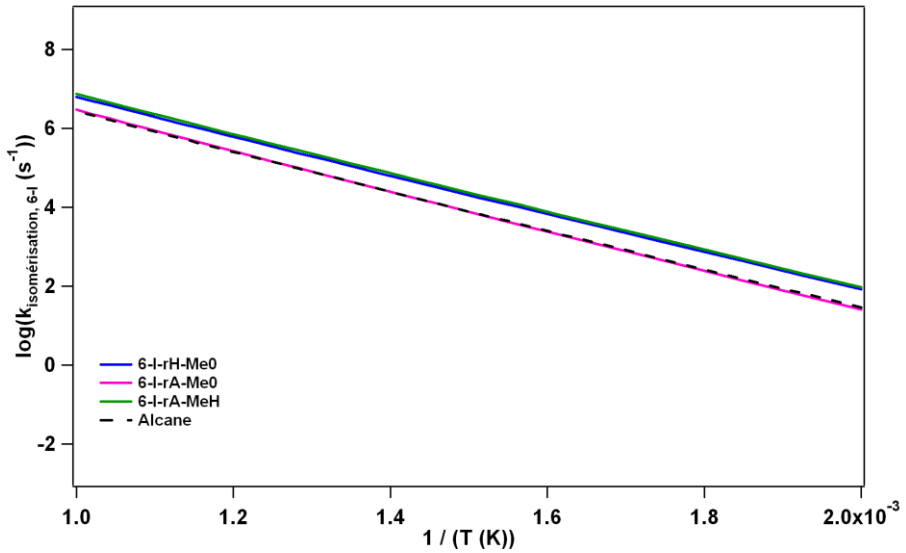


Figure III-30 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions d'isomérisation de type 6-I.

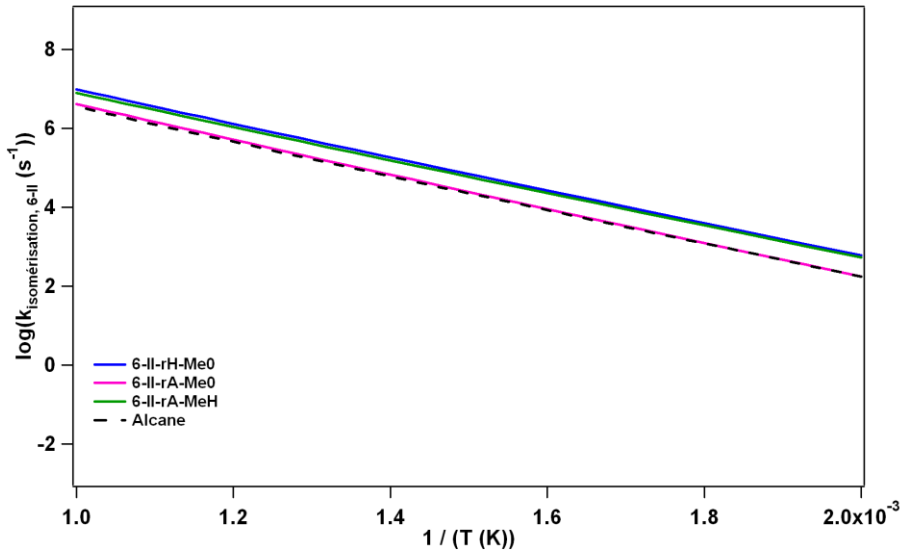


Figure III-31 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions d'isomérisation de type 6-II.

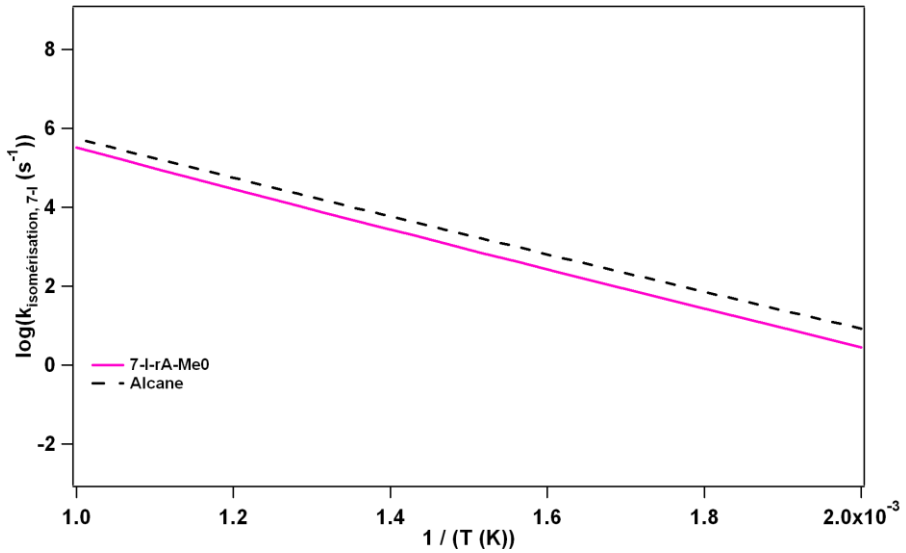


Figure III-32 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions d'isomérisation de type 7-I.

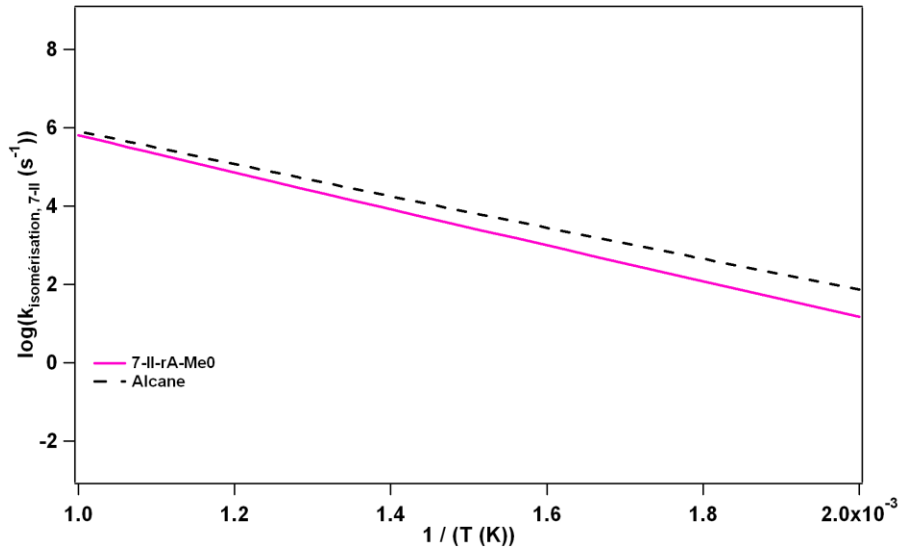


Figure III-33 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de pour la nouvelle corrélation des réactions d'isomérisation de type 7-II.

Les figures III-27 à III-33 montrent que les constantes de vitesse obtenues à partir des corrélations du tableau III-39 sont généralement plus élevées que celles obtenues lors des isomérisations des radicaux ROO• (sauf dans le cas des réactions faisant intervenir un état de transition à 7 atomes) ce qui renforce l'utilisation de corrélations différentes entre alcanes et alcènes, les corrélations des alcanes ne donnant qu'un ordre de grandeur pour les isomérisations des radicaux R(OH)OO•.

Par ailleurs plusieurs autres remarques peuvent être faites à partir des résultats obtenus:

- Pour des réactions ne différant que par le paramètre *r*, les réactions de type rH semblent plus faciles que celles de type rA (figures III-30 et III-31) ; cela pourrait être dû, notamment, au fait que pour ces dernières réactions, il est nécessaire de casser les interactions hydrogènes présentes dans le radical R(OH)OO• (figure III-26) ;

- Des différences significatives sont observées entre des constantes de vitesse de réactions ne différant que par le paramètre Me. Ainsi, les isomérisations de type rA-MeH et rH-MeA sont respectivement plus faciles que les isomérisations rA-Me0 et rH-Me0. Cet effet reste cependant peu marqué dans la plupart des cas traités et pourrait s'expliquer, en autre, par des effets inductifs liés à l'ajout de groupements méthyles dans la structure.

- L'effet du paramètre * (présence d'un groupement hydroxyle en α de la liaison C-H coupée) semble particulièrement important et responsable des plus grands écarts observés (pouvant dépasser deux ordres de grandeur) par rapport à la corrélation établie dans le cas des alcanes (figures III-28 et III-29). En négligeant l'influence des paramètres r et Me, nous avons évalué l'impact du paramètre * en comparant les constantes de vitesse de type 5-II (figure III-28) : l'effet de ce paramètre serait d'abaisser l'énergie d'activation d'environ 2 kcal/mol, soit au final une valeur très proche de celle considérée dans la corrélation d'EXGAS.

Notons cependant que ces analyses ont été réalisées sur un petit nombre de structures au vue du nombre de paramètres pris en compte dans la corrélation et il faudrait confirmer ou infirmer les tendances observées en calculant les constantes de vitesse d'un plus grand nombre de réactions. Ceci fait l'objet du travail de la thèse de M. Juan Carlos Lizardo, actuellement en cours au laboratoire, qui poursuit l'étude exploratoire présentée ici.

► Réactions de Waddington

Le calcul des réactions de Waddington impliquées dans les mécanismes du propène et des butènes conduit aux constantes de vitesse suivantes, présentées dans le tableau III-40 et la figure III-34.

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction	A	n	E	k	k/k_{EXGAS}
$CH_2(OH)CH(OO\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_2(O\bullet)CH(OOH)CH_3$	$2{,}92 \cdot 10^9$	0,45	21,5	$1{,}07 \cdot 10^4$	15
$CH_2(OO\bullet)CH(OH)CH_3 \leftrightarrows CH_2(OOH)CH(O\bullet)CH_3$	$1{,}53 \cdot 10^9$	0,54	24,5	$1{,}24 \cdot 10^3$	1,8
$CH_3CH(OH)CH(OO\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3CH(O\bullet)CH(OOH)CH_3$	$4{,}68 \cdot 10^{10}$	0,20	22,9	$1{,}19 \cdot 10^4$	17
$CH_2(OH)CH(OO\bullet)CH_2CH_3 \leftrightarrows CH_2(O\bullet)CH(OOH)CH_2CH_3$	$6{,}14 \cdot 10^9$	0,38	21,5	$1{,}47 \cdot 10^4$	21
$CH_2(OO\bullet)CH(OH)CH_2CH_3 \leftrightarrows CH_2(OOH)CH(O\bullet)CH_2CH_3$	$5{,}73 \cdot 10^8$	0,65	24,2	$1{,}16 \cdot 10^3$	1,7

Tableau III-40 : Constantes de vitesse des réactions de Waddington. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K.

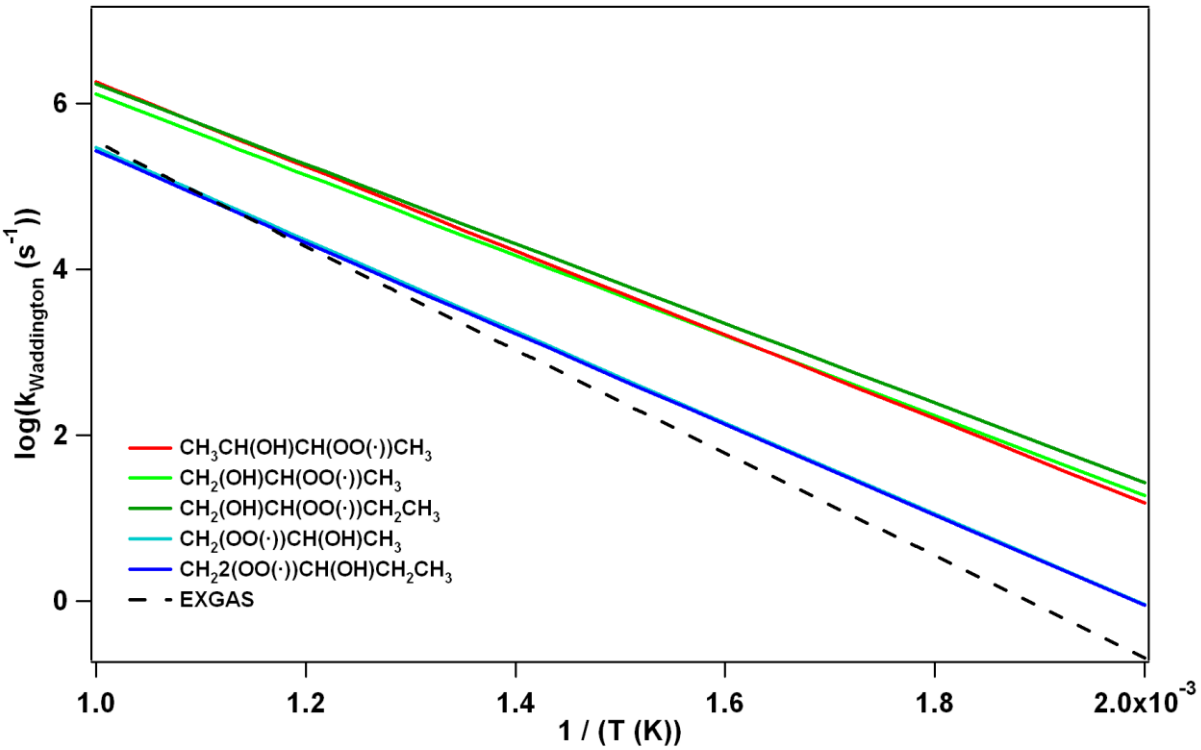


Figure III-34 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de Waddington (la légende indique le produit de l'étape limitante d'isomérisation).

L'examen des résultats montre une différence très nette entre les constantes de vitesse selon que la fonction peroxyle est primaire ou secondaire ; une fonction peroxyle primaire conduisant à des constantes de vitesse beaucoup plus faible. Par ailleurs, dans le cas d'une fonction peroxyle secondaire, le caractère primaire ou secondaire de la fonction hydroxyle ne semble pas avoir d'influence au final, bien que les enthalpies d'activation ne soient pas les mêmes (paragraphe 2.2.1.).

Selon les cas, la réaction de Waddington peut représenter une part faible ou importante des isomérisations d'un radical R(OH)OO• donné, comme le montrent le tableau III-41.

		k	%
$CH_2(OH)CH(OO•)CH_3$	5 - I - rH - Me0	$6{,}47\cdot10^{1}$	1
	5 - II - rA - Me0 (*)	$2{,}01\cdot10^{3}$	16
	Waddington	$\mathbf{1{,}07\cdot10^{4}}$	**84**
$CH_2(OO•)CH(OH)CH_3$	5 - III - rA - Me0 (*)	$7{,}07\cdot10^{3}$	27
	6 - I - rA - Me0	$\mathbf{1{,}76\cdot10^{4}}$	**68**
	Waddington	$1{,}24\cdot10^{3}$	5
$CH_3CH(OH)CH(OO•)CH_3$	5 - I - rH - MeA	$1{,}32\cdot10^{2}$	0
	5 - III - rA - MeH (*)	$3{,}48\cdot10^{4}$	35
	6 - I - rA - MeH	$\mathbf{5{,}29\cdot10^{4}}$	**53**
	Waddington	$1{,}19\cdot10^{4}$	12
$CH_2(OH)CH(OO•)CH_2CH_3$	5 - II - rA - MeH (*)	$2{,}80\cdot10^{3}$	4
	5 - II - rH - Me0	$4{,}27\cdot10^{2}$	1
	6 - I - rH - Me0	$\mathbf{4{,}55\cdot10^{4}}$	**72**
	Waddington	$1{,}47\cdot10^{4}$	23
$CH_2(OO•)CH(OH)CH_2CH_3$	5 - III - rA - MeA (*)	$6{,}48\cdot10^{3}$	11
	6 - II - rA - Me0	$\mathbf{5{,}03\cdot10^{4}}$	**84**
	7 - I - rA - Me0	$1{,}94\cdot10^{3}$	3
	Waddington	$1{,}16\cdot10^{3}$	2

Tableau III-41 : Pour un radical donné, ratio (en %) entre les constantes de vitesse des réactions d'isomérisation des radicaux R(OH)OO• et calculé à 700K.

Le diagramme d'énergie présenté dans la figure III-19 montre que la réaction de Waddington est favorisée dans le cas du radical 1-hydroxy-2-propyle, ce que confirment les calculs de constantes de vitesse présentés dans cette partie (tableau III-41). La conclusion qu'il est possible de tirer du diagramme d'énergie de la figure III-23 selon laquelle la réaction de Waddington est défavorisée dans le cas du radical 2-hydroxy-1-butyle se trouve elle aussi confirmée par les calculs des constantes de vitesse (tableau III-41).
Cependant, le tableau III-41 montre que l'isomérisation à six centres d'un radical R(OH)OO• en un radical •Q(OH)OOH est bien plus facile que la réaction de Waddington, plus que n'aurait pu le suggérer l'analyse des barrières d'énergie (figures III-20 à III-22). Par exemple, dans le cas du radical 1-hydroxy-2-butylperoxyle l'isomérisation en un radical •Q(OH)OOH impliquant un état de transition à 6 centres présente une énergie d'activation supérieure de 1,2 kcal/mol (soit un facteur 2,4 à 700 K) par rapport à celle de la réaction de Waddington (figure III-22), alors qu'au final, la constante de vitesse de la première réaction est bien supérieure (facteur 3,1 à 700 K) à celle de la seconde. La réaction de Waddington est donc défavorisée du point de vue entropique par rapport aux réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• en radicaux •Q(OH)OOH. La justification précise de cette observation n'est pas évidente et nécessiterait une étude plus approfondie des contributions à l'entropie des différentes rotations internes dans chaque cas de figure.

2.2.2.2. Corrélations pour la formation d'éthers cycliques à partir de radicaux •Q(OH)OOH

Nous présentons maintenant la corrélation établie pour calculer les constantes de vitesse des réactions de formation d'éthers cycliques. Les paramètres utilisées pour cette corrélation sont similaires à ceux utilisés dans le cas de la corrélation des constantes de vitesse

des réactions d'isomérisations des radicaux R(OH)OO• en radicaux •Q(OH)OOH. (paragraphe 2.2.2.1.).

Le tableau III-42 récapitule le résultat des calculs des données de référence et la corrélation qui en découle. Il compare également les constantes de vitesse calculées à partir de cette corrélation avec celles issues de la corrélation pour la formation d'éthers cycliques dans le cas des alcanes. Les figures III-35 à III-41 permettent de comparer les résultats sur l'ensemble de la gamme de température.

		$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction	Type	A	n	E	k	k/k_{alcane}
$CH_2(OH)CH(OOH)CH_2\bullet$ → EC(OH) + •OH	3 - I - rH - Me0	$3{,}98 \cdot 10^{10}$	0,46	11,0	$3{,}04 \cdot 10^{8}$	3,0
$CH_3CH(OH)CH(OOH)CH_2\bullet$ → EC(OH) + •OH	3 - I - rH - MeA	$5{,}60 \cdot 10^{10}$	0,45	11,5	$2{,}81 \cdot 10^{8}$	2,7
$CH_2(OH)CH(OOH)CH\bullet CH_3$ → EC(OH) + •OH	3 - II - rH - Me0	$8{,}53 \cdot 10^{10}$	0,31	10,3	$4{,}02 \cdot 10^{8}$	4,3
$CH_3CH(OH)CH(OOH)CH\bullet CH_3$ → EC(OH) + •OH	3 - II - rH - MeA	$2{,}33 \cdot 10^{12}$	-0,12	8,8	$1{,}86 \cdot 10^{9}$	20
$CH\bullet(OH)CH(OOH)CH_3$ → EC(OH) + •OH	3 - II - rA - Me0 (*)	$2{,}51 \cdot 10^{12}$	0,07	11,2	$1{,}21 \cdot 10^{9}$	13
$CH\bullet(OH)CH(OOH)CH_2CH_3$ → EC(OH) + •OH	3 - II - rA - MeH (*)	$2{,}82 \cdot 10^{12}$	0,02	10,8	$1{,}34 \cdot 10^{9}$	14
$CH_3C\bullet(OH)CH_2(OOH)$ → EC(OH) + •OH	3 - III - rA - Me0 (*)	$1{,}69 \cdot 10^{13}$	-0,10	10,5	$4{,}77 \cdot 10^{9}$	4,7
$CH_3C\bullet(OH)CH(OOH)CH_3$ → EC(OH) + •OH	3 - III - rA - MeH (*)	$2{,}44 \cdot 10^{12}$	-0,10	9,1	$1{,}76 \cdot 10^{9}$	1,7
$CH_3CH_2C\bullet(OH)CH_2(OOH)$ → EC(OH) + •OH	3 - III - rA - MeA (*)	$7{,}59 \cdot 10^{12}$	-0,14	10,1	$2{,}26 \cdot 10^{9}$	2,2
$CH_2(OH)CH(OOH)CH_2CH_2\bullet$ → EC(OH) + •OH	4 - I - rH - Me0	$7{,}04 \cdot 10^{09}$	0,44	17,8	$3{,}44 \cdot 10^{5}$	2,5
$CH_2\bullet CH(OH)CH_2(OOH)$ → EC(OH) + •OH	4 - I - rA - Me0	$2{,}35 \cdot 10^{12}$	-0,19	20,7	$2{,}23 \cdot 10^{5}$	1,6
$CH_2\bullet CH(OH)CH(OOH)CH_3$ → EC(OH) + •OH	4 - I - rA - MeH	$1{,}45 \cdot 10^{12}$	-0,08	19,9	$5{,}05 \cdot 10^{5}$	3,7
$CH_2(OH)CH(OOH)CH_2CH\bullet CH_3$ → EC(OH) + •OH	4 - II - rH - Me0	$1{,}50 \cdot 10^{10}$	0,24	15,7	$8{,}62 \cdot 10^{5}$	3,4
$CH_3CH\bullet CH(OH)CH_2(OOH)$ → EC(OH) + •OH	4 - II - rA - Me0	$3{,}16 \cdot 10^{12}$	-0,26	19,3	$5{,}46 \cdot 10^{5}$	2,2
$CH_3CH\bullet CH(OH)CH(OOH)CH_3$ → EC(OH) + •OH	4 - II - rA - MeH	$5{,}35 \cdot 10^{12}$	-0,28	18,0	$2{,}12 \cdot 10^{6}$	8,5
$CH_2\bullet CH_2CH(OH)CH_2(OOH)$ → EC(OH) + •OH	5 - I - rA - Me0	$5{,}27 \cdot 10^{10}$	0,02	14,4	$1{,}87 \cdot 10^{6}$	0,81
$CH_3CH\bullet CH_2CH(OH)CH_2(OOH)$ → EC(OH) + •OH	5 - II - rA - Me0	$4{,}18 \cdot 10^{12}$	-0,53	13,7	$6{,}63 \cdot 10^{6}$	1,7

Tableau III-42 : Nouvelle corrélation pour l'estimation des constantes de vitesse des formations d'éthers cycliques dans le cas des alcènes. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K. Chaque couleur désigne un jeu spécifique des nouveaux paramètres qui ont été introduits. Le chiffre arabe du type indique la taille du cycle de l'éther et le chiffre romain indique la nature du radical réactif.

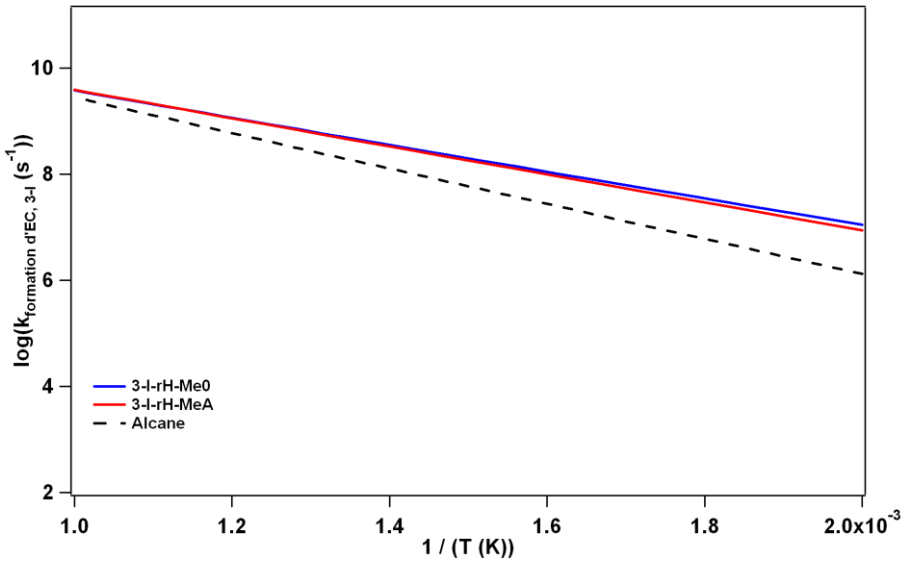


Figure III-35 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions de formation d'éthers cycliques de type 3-I.

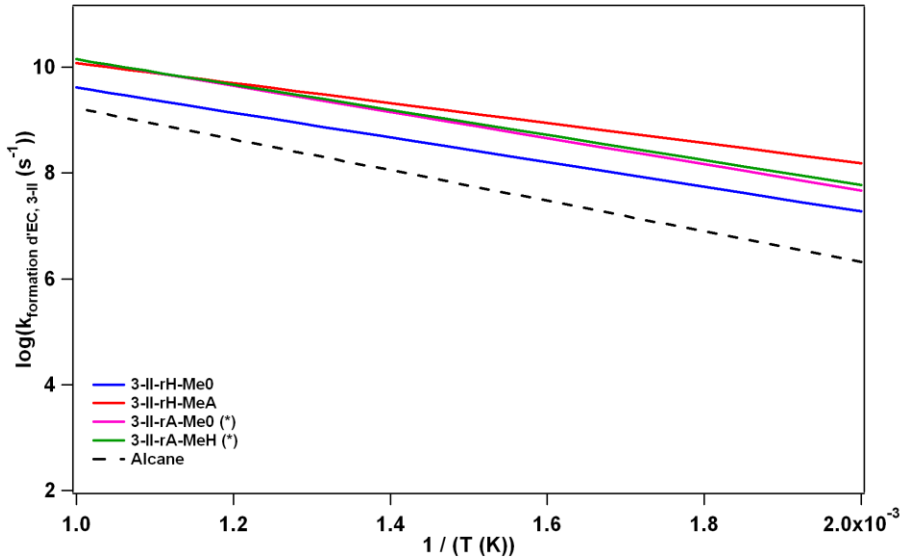


Figure III-36 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions de formation d'éthers cycliques de type 3-II.

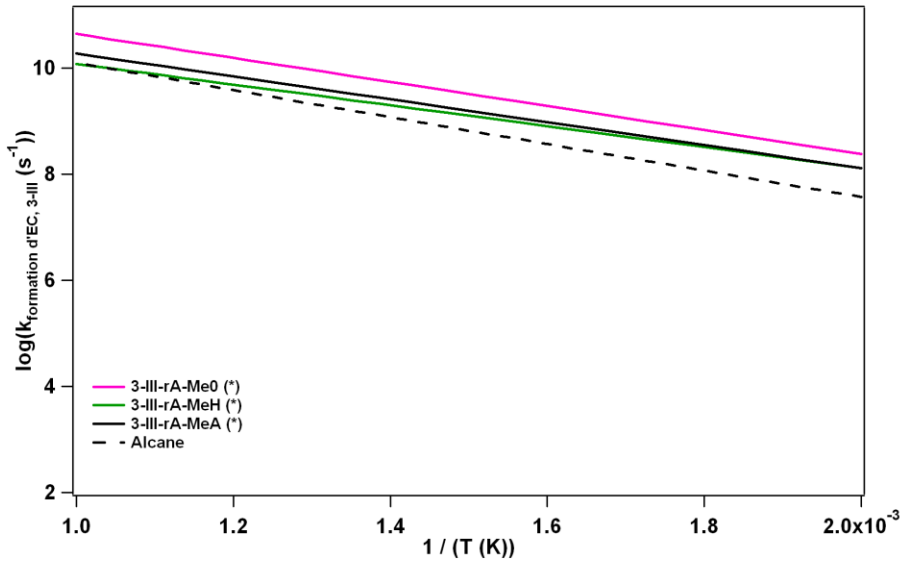


Figure III-37: Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des données de référence pour la nouvelle corrélation des réactions de formation d'éthers cycliques de type 3-III.

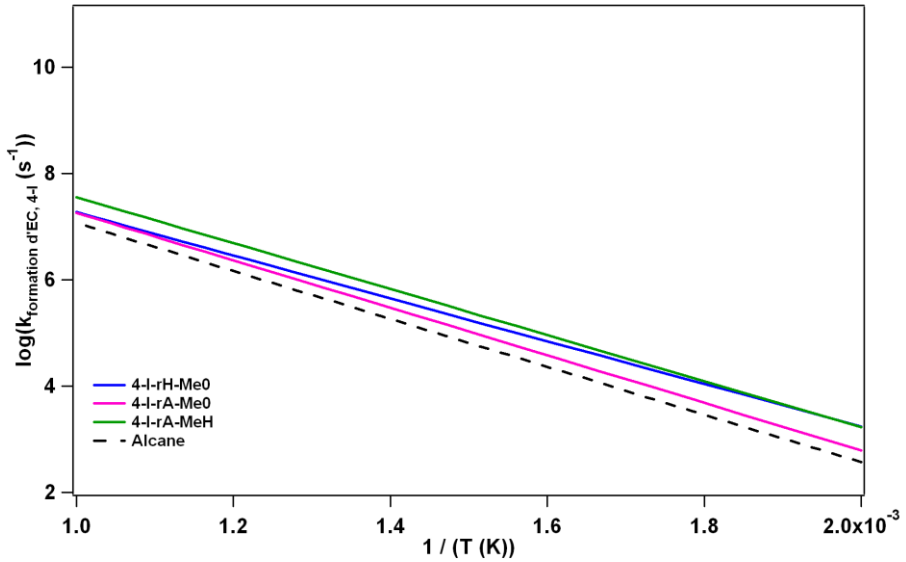


Figure III-38 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions de formation d'éthers cycliques de type 4-I.

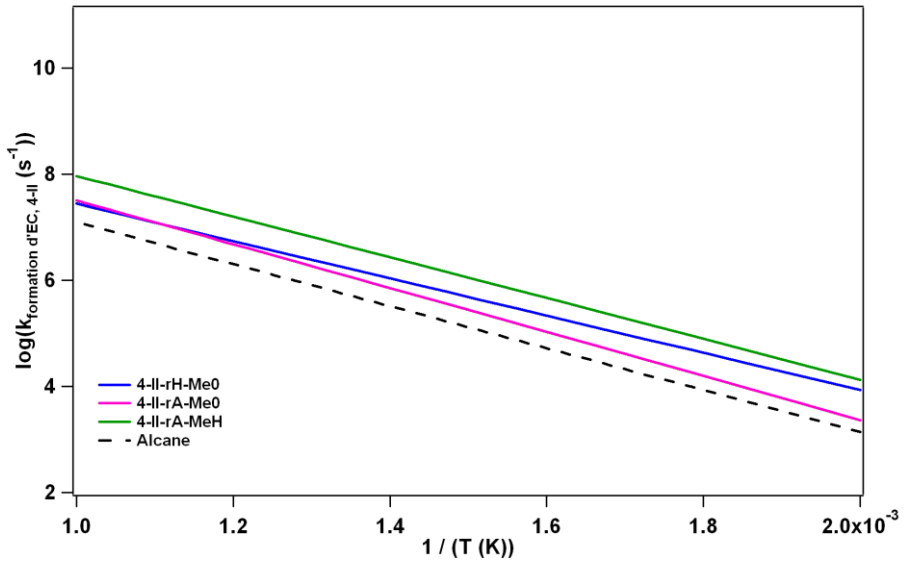


Figure III-39 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions de formation d'éthers cycliques de type 4-II.

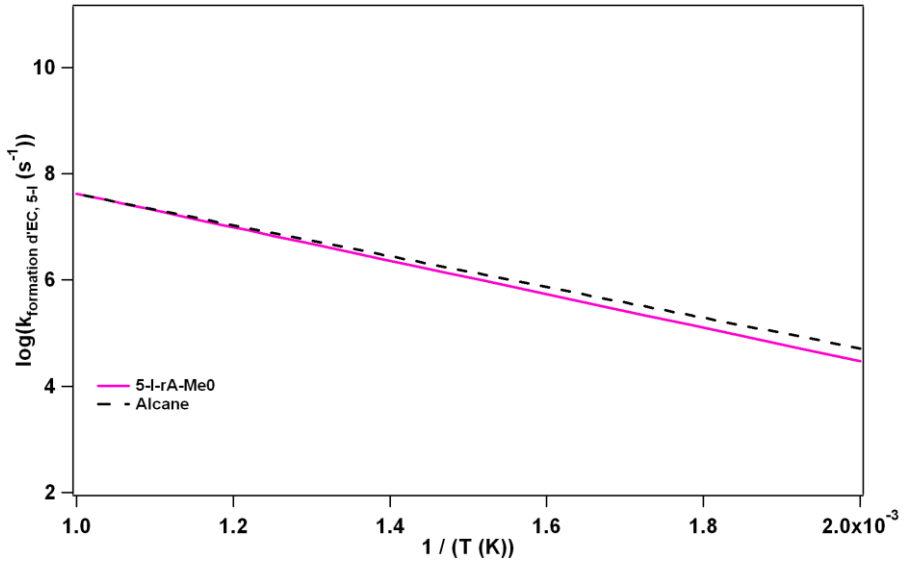


Figure III-40 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions de formation d'éthers cycliques de type 5-I.

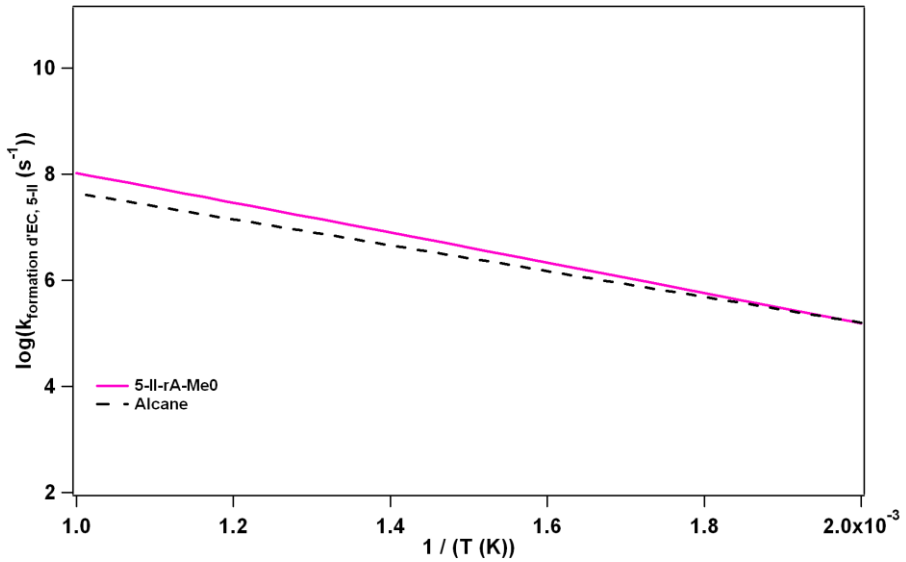


Figure III-41 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse issues de la nouvelle corrélation des réactions de formation d'éthers cycliques de type 5-II.

L'analyse des figures III-35 à III-41 montrent des tendances similaires à celles observées dans le cas des réactions d'isomérisation. Notamment, les constantes de vitesse issues de la corrélation « alcène » sont généralement supérieures à celles obtenues avec la corrélation « alcane ». L'effet du paramètre Me (Me0, MeH ou MeA) est lui aussi similaire à ce qui avait été observé dans le cas des isomérisations, à savoir une légère augmentation de la constante de vitesse avec le niveau de substitution par un groupement méthyle. La seule exception concerne les réactions de type 3-III (figure III-37) pour lesquelles cette tendance semble inversée. Là encore, un plus grand nombre de réactions serait nécessaire pour étudier plus précisément l'effet éventuel de ces paramètres sur les constantes de vitesse.

2.2.3. Autres voies réactionnelles

Après avoir présenté les corrélations que nous avons établies pour les réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques, nous allons maintenant présenter les résultats de calculs d'un certain nombre de voies réactionnelles spécifiques à la combustion du propène et des butènes. Nous présenterons également une nouvelle réaction que nous avons mise en évidence au cours de cette étude théorique.

2.2.3.1. Isomérisations de radicaux ·Q(OH)OOH en radicaux R(O·)OOH

Toutes les réactions d'isomérisation n'ont pas été présentées au niveau des diagrammes d'énergie des figures III-19 à III-23. Il est en effet possible de faire réagir les radicaux •Q(OH)OOH par des réactions d'isomérisation. Pour ces radicaux, les isomérisations les plus faciles sont celles qui conduisent à la formation des produits de la réaction de Waddington. Elles ont été calculées pour le propène et les butènes. Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau III-43.

	$k = AT(K)^n exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction	A	n	E	k	k/k_{EXGAS}
$CH_2(OH)CH(OOH)CH_2\bullet \rightarrow CH_2(O\bullet)CH(OOH)CH_3$	$3{,}45 \cdot 10^3$	2,20	18,1	$1{,}34 \cdot 10^4$	1/107
$CH_2(OH)CH(OOH)CH_2CH_2\bullet \rightarrow CH_2(O\bullet)CH(OOH)CH_2CH_3$	$4{,}22 \cdot 10^5$	1,29	9,7	$1{,}79 \cdot 10^6$	1/6

Tableau III-43 : Constantes de vitesse de réactions d'isomérisation de radicaux •Q(OH)OOH, en R(O•)OOH. *Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont exprimés en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K. k_{EXGAS} désigne la constante évaluée à partir de la corrélation structure-réactivité d'EXGAS.*

Des écarts importants sont observés entre les constantes de vitesse calculées et celles prédites par la corrélation d'EXGAS dans le cas du propène. Ces écarts peuvent provenir soit de la fiabilité des paramètres de la corrélation utilisée par EXGAS, soit de l'influence de la fonction hydroperoxyde (non prise en compte par la corrélation). Il pourrait donc être intéressant de calculer les constantes de vitesse de réactions d'isomérisation de radicaux hydroxyalkyles et radicaux alkoxyles afin de tester la fiabilité de la corrélation actuellement utilisée par EXGAS.

2.2.3.2. β-scissions

De façon similaire à ce qui a été fait dans le cas des alcanes (paragraphe 2.1.3.3.), les constantes de vitesse des β-scissions des radicaux •Q(OH)OOH les plus importants, c'est-à-dire ceux produits par des isomérisations faisant intervenir un état de transition à 6 centres, ont été calculées.

Les constantes de vitesse calculées sont présentées dans le tableau III-44. Le calcul conduit à des valeurs de constantes de vitesse plus faibles que celles prédites par EXGAS, avec des écarts parfois importants (facteurs proches ou supérieurs à un ordre de grandeur).

	$k = AT(K)^n exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction	A	n	E	k	k/k_{EXGAS}
$CH_2\bullet CH(OH)CH_2OOH \rightarrow C_2H_3OH + HCHO + \bullet OH$	$5{,}00 \cdot 10^{10}$	0,17	26,3	$9{,}46 \cdot 10^2$	1/23
$CH_2\bullet CH(OH)CH(OOH)CH_3 \rightarrow C_2H_3OH + CH_3CHO + \bullet OH$	$4{,}21 \cdot 10^{10}$	0,20	24,2	$4{,}39 \cdot 10^3$	1/10
$CH_2\bullet CH_2CH(OOH)CH_2OH \rightarrow C_2H_4 + CH_2(OH)CHO + \bullet OH$	$1{,}00 \cdot 10^{10}$	0,22	20,1	$2{,}20 \cdot 10^4$	1/2
$CH_3CH\bullet CH(OH)CH_2OOH \rightarrow CH_3CHCHOH + HCHO + \bullet OH$	$8{,}42 \cdot 10^{10}$	0,011	24,1	$2{,}70 \cdot 10^3$	1/8

Tableau III-44 : Constantes de vitesse de réactions de β-scission de radicaux •Q(OH)OOH. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K.

2.2.3.3. Réaction d'élimination d'eau de radicaux ·Q(OH)OOH

L'étude de la réaction de β-scission du radical 2-hydroxy-4-hydroperoxyde-2-butyle nous a permis de mettre en évidence une nouvelle voie de décomposition des radicaux •Q(OH)OOH. En effet, lorsque le point radicalaire se trouve au pied de la fonction hydroxyle et que la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde se casse, le radical hydroxyle qui se libère peut entraîner l'atome d'hydrogène de la fonction OH pour former un radical ketoalkoxyle et une molécule d'eau (figure III-42). Ce phénomène a pu être observé pour des radicaux présentant des fonctions hydroxyle et hydroperoxyde portées par des atomes de carbone adjacents, ou séparé par un atome de carbone supplémentaire.

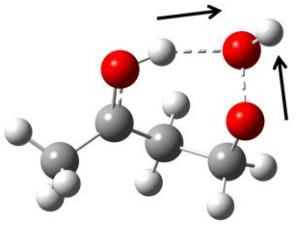


Figure III-42 : Etat de transition de la réaction d'élimination d'eau dans le cas du radical 2-hydroxy-4-hydroperoxyde-2-butyle.

Les calculs ont été effectués dans le cas du *n*-butane. Les constantes de vitesse sont présentées dans le tableau III-45 et comparées aux constantes de vitesse de formation d'éthers cycliques concurrentes calculées dans le cadre de ce travail (k_{EC}) (tableau III-42).

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$				
Réaction	A	n	E	k	k/k_{EC}
$CH_3CH(OOH)C\bullet(OH)CH_3 \rightarrow CH_3CH(O\bullet)C(O)CH_3 + H_2O$	$4{,}18 \cdot 10^{13}$	-0,63	15,0	$1{,}39 \cdot 10^{7}$	1/127
$CH_3CH_2CH(OOH)CH\bullet(OH) \rightarrow CH_3CH_2CH(O\bullet)CH(O) + H_2O$	$3{,}21 \cdot 10^{12}$	-0,44	14,2	$6{,}53 \cdot 10^{6}$	1/346
$CH_3CH_2C\bullet(OH)CH_2(OOH) \rightarrow CH_3CH_2C(O)CH_2(O\bullet) + H_2O$	$2{,}87 \cdot 10^{13}$	-0,67	13,8	$1{,}76 \cdot 10^{7}$	1/76
$CH_3C\bullet(OH)CH_2CH_2(OOH) \rightarrow CH_3C(O)CH_2CH_2(O\bullet) + H_2O$	$2{,}16 \cdot 10^{13}$	-0,73	10,2	$1{,}22 \cdot 10^{8}$	13

Tableau III-45 : Constantes de vitesse de la nouvelle réaction d'élimination d'eau. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K.

Lorsque l'atome de carbone portant le point radicalaire est en α de l'atome de carbone portant la fonction hydroperoxyde, la réaction de formation d'eau est beaucoup plus difficile que la réaction de formation de l'éther cyclique. C'est l'inverse lorsque le point radicalaire est en β de l'atome de carbone portant la fonction hydroperoxyde. Deux raisons expliquent cette observation. Tout d'abord, la constante de vitesse de la réaction d'élimination d'eau est dans le dernier cas plus élevée que dans le premier cas (voir figure III-43). Par ailleurs, la formation d'éther cyclique concurrente est une formation d'oxétane dans le dernier cas, et une formation d'oxirane dans le premier cas. Or, les formations d'oxétane sont beaucoup plus difficiles que les formations d'oxirane (paragraphe 2.1.2.2.).

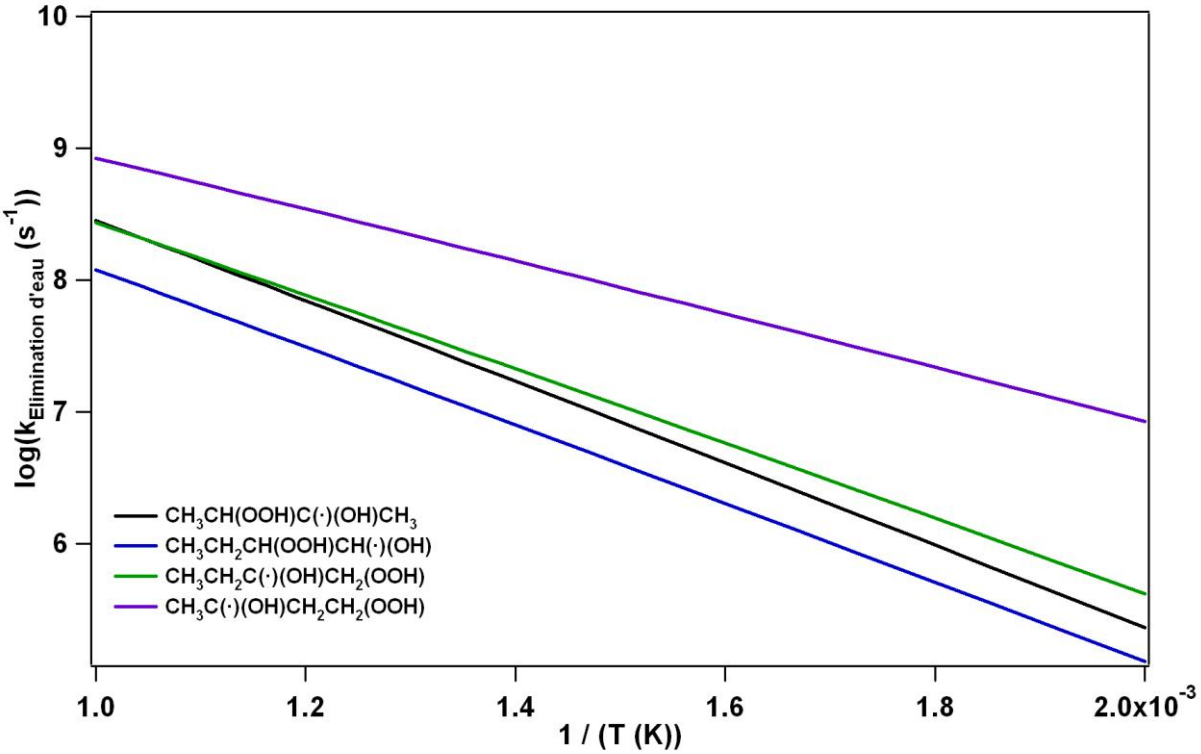


Figure III-43 : Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'élimination d'eau (la légende est reliée aux réactions figurant dans le tableau III-45 pour les radicaux spécifiés).

2.2.4. Utilisation de données de la littérature pour les réactions du radical hydroxyle avec les alcènes

Nous avons vu que les réactions avec le radical hydroxyle sont les principales voies de consommation d'un alcène (chapitre I, paragraphe 3.2.). Il peut s'agir de réactions d'addition ou de métathèse. La littérature fournit quelques valeurs de constantes de vitesse pour ces réactions : dans le cadre de notre étude, nous allons citer quelques articles importants, sans réaliser une revue exhaustive. Les constantes de vitesse indiquées sont en $cm^3/(mol \cdot s)$ et les énergies d'activation en cal/mol.

1) Réaction de •OH avec le propène

Les réactions du propène avec le radical hydroxyle ont fait l'objet d'un plus grand nombre d'études, par rapport au cas des butènes. *Atkinson et Pitts (1975)* ont mesuré expérimentalement la constante de vitesse globale entre 297 et 425 K et entre 0,03 et 0,13 atm en utilisant une technique d'excitation par photolyse flash et d'analyse par résonance de fluorescence. Ils en ont déduit une constante de vitesse $k(s^{-1}) = 2.47 \cdot 10^{12} \exp(1080/RT)$. De façon similaire, *Tully et Goldsmith (1985)* ont mesuré expérimentalement la constante de vitesse globale entre 293 et 896 K et entre 0,03 et 0,8 atm en utilisant une technique d'excitation par photolyse laser et d'analyse par fluorescence induite par laser (FIL). Ils ont proposé une valeur de la constante de vitesse ($k(s^{-1}) = 2.76 \cdot 10^{12} \exp(1040/RT)$) en bon accord avec celle obtenue par *Atkinson et Pitts (1975). Smith et al. (1985)* ont mesuré expérimentalement la constante de vitesse globale entre 760 et 1210 K à 0.07 atm en utilisant une technique d'excitation par laser et d'analyse par fluorescence induite par laser. La constante de vitesse déduite de leur expérience ($k(s^{-1}) = 5.06 \cdot 10^{13} \exp(-5700/RT)$)

montre une énergie d'activation supérieure à celle obtenue par les auteurs cités précédemment. Cependant, la valeur plus élevée du facteur pré-exponentiel conduit à des valeurs de k similaires dans les intervalles de températures considérés. *Vasu et al. (2010)* ont mesuré expérimentalement la constante de vitesse globale entre 890 et 1366 K à une pression d'environ 2,3 atm en tube à onde de choc utilisant une analyse par spectroscopie d'absorption, obtenant des valeurs de constantes de vitesse proche des résultats disponibles dans la littérature. Enfin, *Zádor et al. (2009b)* ont effectué une étude théorique détaillée de l'ensemble des réactions au niveau de théorie RQCISD(T)/cc-pV∞Z//B3LYP/6-311++G(d,p)[17]. Les auteurs ont proposé des constantes de vitesse entre 50 et 3000 K et dans un grand domaine de pression en très bon accord par rapport aux données expérimentales disponibles. Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode RRKM et en prenant en compte la présence de complexes pré-réactifs. Cette étude étant la plus complète et la plus rigoureuse actuellement publiée, nous avons utilisé, les valeurs de constantes de vitesse proposées pour établir nos corrélations.

2) Réactions de •OH avec les butènes.

Il n'existe qu'un nombre limité d'étude des réactions des butènes avec le radical hydroxyle. *Atkinson et Pitts (1975)* ont mesuré expérimentalement la constante de vitesse globale pour le 1-butène et le 2-butène entre 297 et 425 K et entre 0,03 et 0,13 atm en utilisant la même technique que pour le propène. A l'issue de cette étude expérimentale, ils ont proposé des constantes de vitesse pour les différents isomères, à savoir : $k(s^{-1}) = 4.58 \cdot 10^{12}\exp(930/RT)$ pour le 1-butène, $k(s^{-1}) = 6.27 \cdot 10^{12}\exp(970/RT)$ pour le (Z)-2-butène et $k(s^{-1}) = 6.75 \cdot 10^{12}\exp(1090/RT)$ pour le (E)-2-butène. *Tully (1988)* a, quant à lui, mesuré expérimentalement la constante de vitesse globale pour le 1-butène entre 650 et 901 K et entre 0,13 et 0,47 atm en utilisant une technique d'excitation par photolyse laser et d'analyse par FIL. Il obtint une constante de $k(s^{-1}) = 2.25 \cdot 10^{13}\exp(2230/RT)$. *Sun et Law (2010)* ont effectué des calculs théoriques des constantes de vitesse à la limite haute pression des réactions de métathèse pour le 1-butène et le 2-butène en utilisant une méthode variationnelle au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(d,p)//BH&HLYP/6-311G(d,p) et au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(d,p)//BH&HLYP/cc-pVTZ. Ils ont mis en évidence que les métathèses des atomes d'hydrogène allyliques sont favorisées alors que les métathèses des atomes d'hydrogène vinyliques constituent des voies minoritaires. Notons cependant que ces calculs prédisent que le 1-butène est plus réactif que les 2-butènes[18], ce qui va à l'encontre de l'intuition chimique et des résultats expérimentaux d'*Atkinson et Pitts (1975)*. Cela pourrait être dû au traitement sommaire par *Sun et Law (2010)* des complexes pré-réactifs impliqués. *Vasu et al. (2011)* ont mesuré expérimentalement la constante de vitesse globale pour le 1-butène et le 2-butène entre 880 et 1341 K à une pression d'environ 2,2 atm en tube à onde de utilisant une analyse par spectroscopie d'absorption, et ont calculé des constantes de vitesse à la limite haute pression pour les réactions de métathèse au niveau de théorie CCSD(T)/6-311++G(d,p)//QCISD/6-31G(d) sans tenir compte de la formation de complexes pré-réactifs, obtenant des constantes de vitesses en accord avec celles de *Sun et Law (2010)*.

Les constantes présentées dans le tableau III-46 sont celles issues du travail de *Zádor et al. (2009b)* et ont été utilisées pour établir nos corrélations dans le cas des réactions du radical •OH avec des alcènes. Pour l'addition, nous y indiquons les valeurs des constantes de

[17] Le symbole ∞ signifie que le calcul a été extrapolé à la limite d'une base infinie.

[18] Les métathèses des atomes d'hydrogène primaires étant généralement considérées comme étant plus difficiles par rapport à celles des atomes d'hydrogène secondaires.

vitesse à 1 et à 10 atm, qui nous ont été utiles pour construire les mécanismes permettant de réaliser les simulations présentées dans le chapitre IV.

	$k = A_1 T(K)^{n_1} \exp(-E_1/(R \cdot T)) + A_2 T(K)^{n_2} \exp(-E_2/(R \cdot T))$						
	A_1	n_1	E_1	A_2	n_2	E_2	k
$k_{métathèse}$	$-1{,}25 \cdot 10^{8}$	1,73	0,93	$1{,}88 \cdot 10^{7}$	2,03	0,68	$1{,}50 \cdot 10^{12}$
$k_{addition}^{1\ atm}$	$2{,}60 \cdot 10^{59}$	-14,2	23,1	$2{,}07 \cdot 10^{50}$	-12,0	11,5	$3{,}74 \cdot 10^{12}$
$k_{addition}^{10\ atm}$	$1{,}00 \cdot 10^{54}$	-12,2	23,0	$8{,}55 \cdot 10^{41}$	-9,4	8,9	$4{,}59 \cdot 10^{12}$

Tableau III-46 : Constantes de vitesses des réactions du radical hydroxyle avec le propène, d'après les calculs de Zádor et al. (2009b). *La constante de vitesse de métathèse indiquée correspond à celle majoritaire conduisant au radical allyle. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et les énergies en kcal/mol. Les constantes de vitesse ont été évaluées à 700 K.*

Nous avons utilisées les valeurs de *Zádor et al. (2009b)* dans le cas du propène comme dans le cas des butènes, en respectant les règles suivantes :
→ dans le cas des additions, nous avons négligé l'effet du type de l'atome de carbone (primaire, secondaire ou tertiaire) sur lequel s'effectue l'addition, cet effet n'étant pas pris en compte dans la corrélation actuellement utilisée par EXGAS, et *Zádor et al. (2009b)* indiquant que les constantes de vitesses d'addition d'un côté ou de l'autre de la double liaison sont identiques ;
→ dans les cas des métathèses, nous ne considérons que la voie principale conduisant à la formation du radical allyle ; les valeurs de *Zádor et al. (2009b*) sont liées à la métathèse d'un atome d'hydrogène allylique primaire, alors que le 1-butène comporte des atomes d'hydrogène allyliques secondaires. Nous avons estimé la valeur de la constante de vitesse pour l'arrachage d'un atome d'hydrogène secondaire en multipliant le facteur pré-exponentiel de la constante proposée par *Zádor et al. (2009b)* (dans le cas d'un atome d'hydrogène primaire) par la valeur à 700 K du rapport utilisé dans EXGAS entre la constante de vitesse associée à la métathèse d'un atome d'hydrogène allylique primaire et secondaire.

3. Evaluation des constantes de vitesse de réactions du mécanisme secondaire

Dans la partie 2. de ce chapitre, nous avons étudié le mécanisme primaire, qui décrit les réactions élémentaires de consommation des réactifs ainsi que la réactivité des radicaux qui en découlent. Un certain nombre de molécules sont produites dans ce mécanisme. La dégradation de ces espèces est décrite dans le mécanisme secondaire que nous allons maintenant étudier. Actuellement, dans ce mécanisme, certaines espèces de même formule brute et comportant les mêmes fonctions chimiques sont regroupées en une espèce unique (chapitre I, paragraphe 5.1.). De ce fait, cette espèce réagit par un ensemble de réactions génériques, elles-mêmes simplifiées et qui ne sont pas forcément toujours adaptés aux différents isomères qui composent la molécule globalisée. En effet, si ces procédures permettent de limiter la taille des mécanismes, elles conduisent à représenter des espèces présentant chacune une réactivité spécifique par une seule entité, et à limiter les différentes voies de décomposition d'une espèce donnée à une voie unique. Elles peuvent donc avoir des conséquences sur la prédiction de la formation des polluants mineurs. Nous avons ainsi voulu étudier en détail l'effet de certaines globalisations pour en tester la validité. Nous présenterons tout d'abord la dégradation d'éthers cycliques à deux et trois atomes de carbone, puis celle

des espèces possédant une fonction hydroperoxyde. Ces molécules représentent des produits primaires relativement importants. Enfin, certaines modifications de la base C_0-C_2 décrivant la réactivité des petites espèces seront présentées.

3.1. Décomposition des éthers cycliques

Nous avons vu au chapitre I l'importance des éthers cycliques qui sont des marqueurs du mécanisme primaire de combustion à basse température (paragraphe 6.1.). Dans cette partie, nous présentons un mécanisme de décomposition de ces espèces. Plus précisément, nous avons choisi de décrire la décomposition des éthers cycliques à deux et trois atomes de carbone intervenant dans le mécanisme du propane. Il s'agit en effet du cas le plus simple mais régi par une chimie proche de celle de la décomposition des éthers cycliques présentant un nombre d'atomes lourds plus élevé.

Dans le cadre de ce travail, nous avons écrit les réactions de métathèses des éthers cycliques, puis nous avons calculé les constantes de vitesse associées aux ouvertures de cycle des radicaux formés. Ces réactions produisent des radicaux linéaires qui peuvent réagir par β-scission : les constantes de vitesse associées à ces processus ont également été calculées. Finalement, tant les radicaux résultant de la métathèse des éthers cycliques que les produits des ouvertures de cycle peuvent additionner de l'oxygène. Dans ces cas, nous avons considéré une voie unique de décomposition. Nous verrons au chapitre IV consacré aux résultats de simulation basés sur les mécanismes intégrant les calculs présentés dans ce chapitre que la déglobalisation de la décomposition des éthers cycliques a un effet limité sur la prédiction des produits formés : il ne s'est donc pas avéré nécessaire de décrire plus en détail les réactions résultant de l'addition d'oxygène des composés issus de la décomposition des éthers cycliques.

3.1.1. Description des réactions de consommation des éthers cycliques dans les mécanismes générés par EXGAS

Dans les mécanismes actuellement générés par le logiciel EXGAS, les réactions de décomposition des éthers cycliques sont écrites de la façon suivante :

- la chimie de la décomposition de l'éther cyclique à deux atomes de carbone (oxirane) est décrite dans la base de réaction C_0-C_2 par un ensemble complexe de réactions. Dans le cadre de ce travail, nous avons revu la réaction de métathèse puis d'ouverture de cycle, par souci de cohérence par rapport aux calculs effectués dans le cas des éthers cycliques à trois atomes de carbone ;
- la chimie de la décomposition du méthyl-oxirane est décrite dans le mécanisme secondaire par la réaction globale décrite dans la figure III-44, à savoir une réaction globalisée contenant la métathèse (étape supposée cinétiquement déterminante), l'ouverture de cycle et une réaction de β-scission.

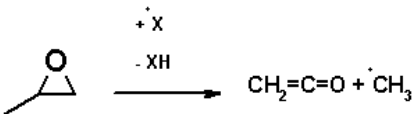


Figure III-44 : Décomposition du méthyl-oxirane dans les mécanismes générés par le logiciel EXGAS.

Cette réaction apparaîtra ici comme une voie de décomposition possible parmi d'autres.

- la chimie de la décomposition de l'oxétane est décrite par la réaction globale décrite dans la figure III-45 [*Touchard (2005)*].

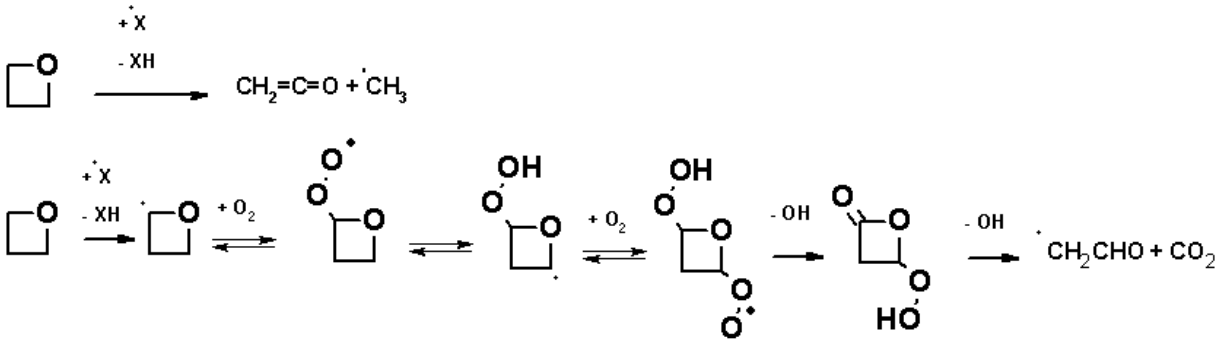


Figure III-45 : Décomposition de l'oxétane dans les mécanismes générés par le logiciel EXGAS.

Il apparaîtra (paragraphe 3.1.4.) que contrairement au cas du méthyl-oxirane, la réaction de formation de cétène ne fait pas partie des voies de décomposition possibles par métathèse, ouverture de cycle, puis β-scission.

3.1.2. Réactions de métathèse des éthers cycliques

Afin de détailler les réactions de décomposition des éthers cycliques, nous avons écrit les réactions de métathèses (figure III-46). Les constantes de vitesse sont évaluées à partir de la corrélation structure-réactivité associée aux réactions de métathèse utilisée par le logiciel EXGAS.

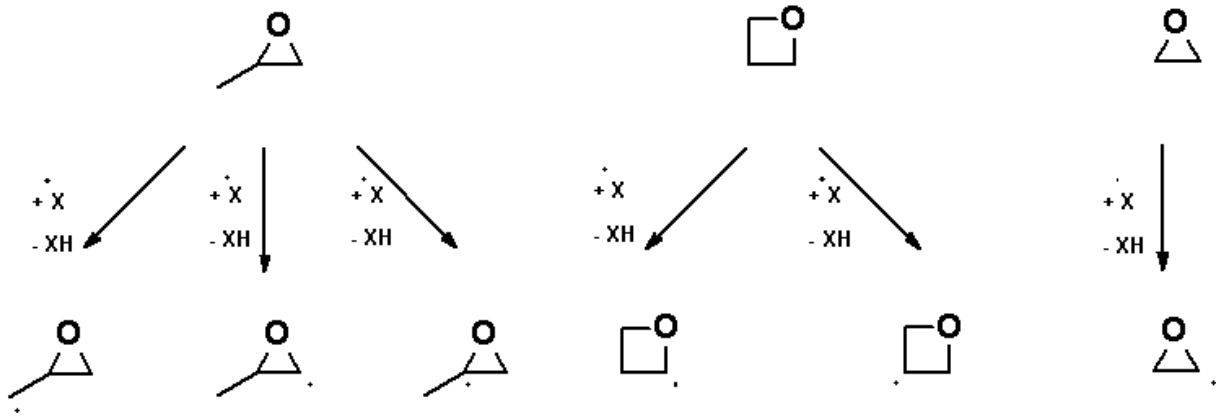


Figure III-46 : Réactions de métathèses des éthers cycliques du propane.

Les radicaux formés peuvent ensuite réagir soit par ouverture de cycle par l'intermédiaire d'une réaction de β-scission (paragraphe 3.1.3.), soit par une addition sur l'oxygène (paragraphe 3.1.5.).

3.1.3. Réactions d'ouverture de cycle

Les ouvertures de cycle conduisent aux réactions présentées dans la figure III-47 et ont été obtenus au niveau de calcul CBS-QB3.

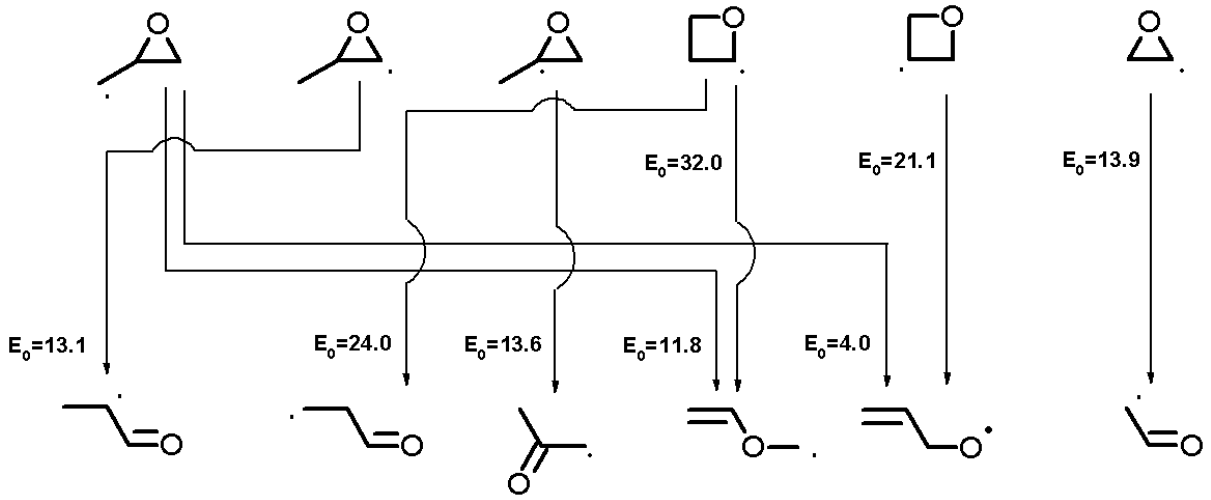


Figure III-47 : Réactions d'ouverture de cycle. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.

Les constantes de vitesse calculées correspondantes sont indiquées dans le tableau III-47.

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	A	n	E	k
$CH_2•[CHOCH_2] \leftrightarrows CH_2CHOCH_2•$	$2{,}18 \cdot 10^{12}$	0,26	12,1	$1{,}96 \cdot 10^{9}$
$CH_2•[CHOCH_2] \leftrightarrows CH_2CHCH_2O•$	$1{,}33 \cdot 10^{13}$	-0,08	4,2	$3{,}62 \cdot 10^{11}$
$CH_3[CHOCH•] \leftrightarrows CH_3CH•C(O)H$	$4{,}87 \cdot 10^{12}$	0,27	13,8	$1{,}39 \cdot 10^{9}$
$CH_3[C•OCH_2] \leftrightarrows CH_3C(O)CH_2•$	$7{,}92 \cdot 10^{12}$	0,21	14,1	$1{,}24 \cdot 10^{9}$
$[CH_2CH_2OCH•] \leftrightarrows CH_2•CH_2C(O)H$	$2{,}04 \cdot 10^{3}$	3,09	18,6	$1{,}90 \cdot 10^{6}$
$[CH_2CH_2OCH•] \leftrightarrows CH_2CHOCH_2•$	$4{,}77 \cdot 10^{11}$	0,65	32,7	$2{,}16 \cdot 10^{3}$
$[CH•CH_2OCH_2] \leftrightarrows CH_2CHCH_2O•$	$3{,}10 \cdot 10^{12}$	0,10	21,4	$1{,}25 \cdot 10^{6}$
$[CH_2OCH•] \leftrightarrows CH_2•C(O)H$	$3{,}10 \cdot 10^{12}$	0,33	14,5	$7{,}95 \cdot 10^{8}$

Tableau III-47 : Constantes de vitesse des réactions d'ouverture de cycle. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes de vitesse ont été évaluées à 700 K. La structure entre crochet correspond à la partie cyclique.

Les radicaux non-cycliques formés par ouverture de cycle peuvent réagir soit par β-scission (paragraphe 3.1.4.), soit s'additionner sur l'oxygène (paragraphe 3.1.5.).

3.1.4. Réactions d'α- ou de β-scission

Les réactions de β-scission (ou d'α-scission dans le cas du radical $CH_3CH_2C•O$) sont données au niveau de la figure III-48. Les radicaux $CH_3CH_2C•O$ et $CH_2CHCH•OH$ ne sont pas issus d'une réaction d'ouverture d'un éther cyclique, mais ils peuvent être formés à partir d'autres produits primaires et leurs réactions d'α- ou de β-scission ont également été calculées par souci de cohérence.

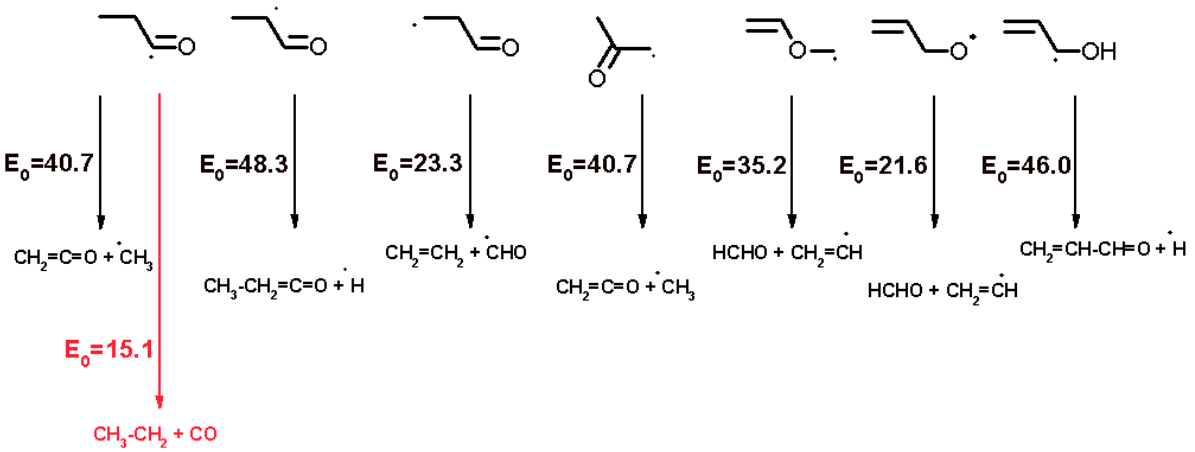


Figure III-48 : Réactions d'α- et de β-scissions. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.

Les constantes de vitesse calculées correspondantes sont indiquées dans le tableau III-48. Notons que conformément aux considérations du paragraphe 3.1.1., les radicaux issus de l'ouverture d'un radical cyclique provenant de la métathèse de l'oxétane (CH_2•$CH_2C(O)H$, CH_2CHOCH_2• et CH_2CHCH_2O•) ne se décomposent pas pour former un cétène et un radical méthyl, contrairement à ce que considèrent actuellement les mécanismes générés par EXGAS (figure III-45).

	$k = AT(K)^n exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	A	n	E	k
$CH_3CH_2C(O)$• ⇆ CH_3CH_2• + CO	$1{,}55 \cdot 10^{13}$	0,39	15,9	$2{,}11 \cdot 10^{9}$
$CH_3CH_2C(O)$• ⇆ $CH_2C(O)$ + •CH_3	$5{,}98 \cdot 10^{9}$	1,31	40,9	$5{,}32 \cdot 10^{0}$
CH_3CH•$C(O)H$ ⇆ $CH_3CHC(O)$ + •H	$1{,}88 \cdot 10^{10}$	1,22	49,0	$2{,}88 \cdot 10^{-2}$
CH_2•$CH_2C(O)H$ ⇆ CH_2CH_2 + •CHO	$8{,}80 \cdot 10^{10}$	0,77	23,4	$6{,}43 \cdot 10^{5}$
$CH_3C(O)CH_2$• ⇆ $CH_2C(O)$ + •CH_3	$3{,}49 \cdot 10^{11}$	0,89	42,0	$9{,}20 \cdot 10^{0}$
CH_2CHOCH_2• ⇆ HCHO + CH_2CH•	$3{,}42 \cdot 10^{14}$	0,01	36,7	$1{,}36 \cdot 10^{3}$
CH_2CHCH_2O• ⇆ HCHO + CH_2CH•	$1{,}06 \cdot 10^{14}$	0,18	23,0	$2{,}30 \cdot 10^{7}$
CH_2CHCH•OH ⇆ $CH_2CHC(O)H$ + •H	$1{,}06 \cdot 10^{11}$	0,91	46,3	$1{,}43 \cdot 10^{-1}$

Tableau III-48 : Constantes de vitesse des réactions d'α- et de β-scission. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes de vitesse ont été évaluées à 700 K.

3.1.5. Réactions résultant de l'addition sur l'oxygène

Afin de ne pas multiplier le nombre de réactions considérées, une voie unique de décomposition des radicaux peroxyles résultant de l'addition sur l'oxygène d'un radical donné a été considérée :

- lorsqu'une isomérisation du radical peroxyle impliquant un état de transition comportant une partie cyclique à 6 atomes était possible et facile, cette voie a été considérée. Le produit de la réaction d'isomérisation a ensuite été décomposé par une série d'α- et/ou de β-scission ;
- dans le cas contraire, la réaction de dismutation avec le radical •OOH pour former un hydroperoxyde a été considérée, suivi de la décomposition de la fonction hydroperoxyde pour

former un radical alkoxyle. Ce dernier est ensuite décomposé par une série d'α- et/ou de β-scission.
Les réactions d'addition d'oxygène, de dismutation avec le radical •OOH et de rupture de la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde ont été évaluées à partir des corrélations EXGAS correspondantes. Les autres réactions ont été calculées, sauf exceptions mentionnées dans ce paragraphe.

► Cas des radicaux non-cycliques

Les réactions résultant de l'addition d'oxygène des radicaux non-cycliques sont présentées dans la figure III-49. Notons que le radical CH_2CHCH_2O• n'est pas concerné par ce processus puisque le radical formé lors de l'addition sur l'oxygène se décompose rapidement pour redonner de l'oxygène.

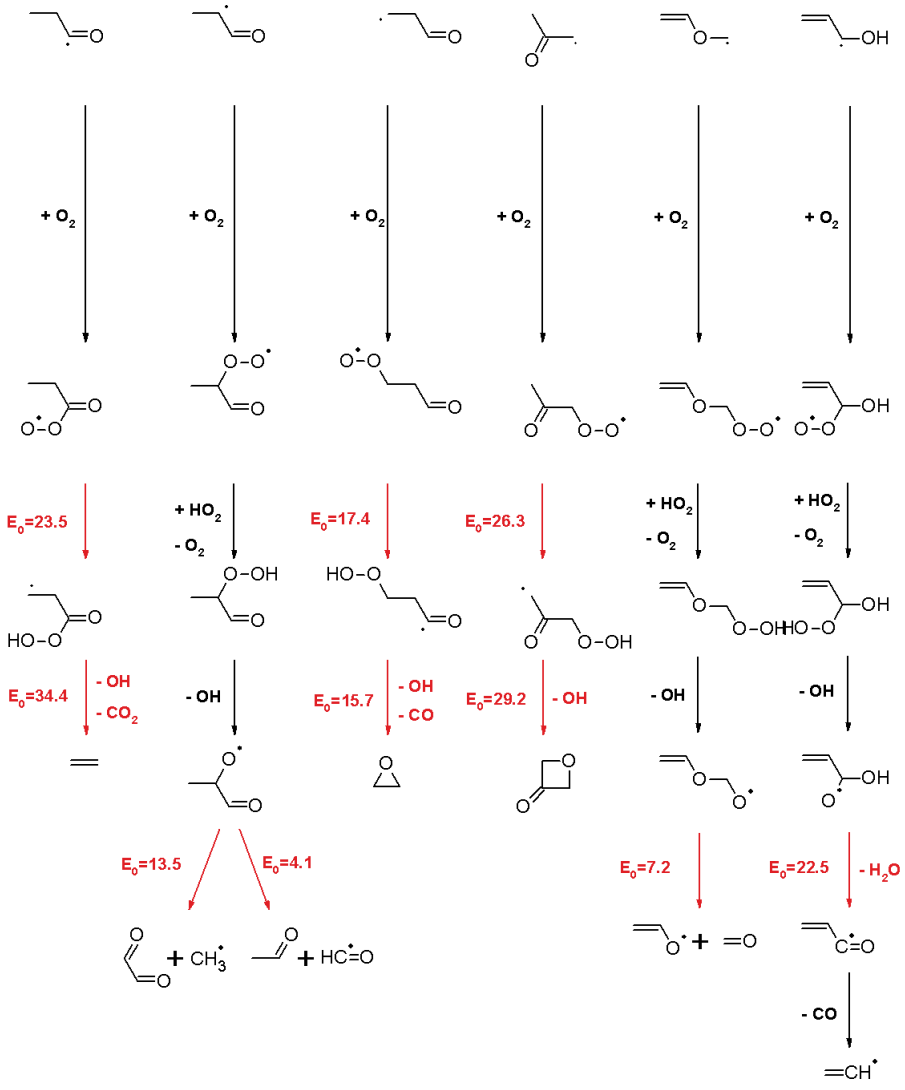


Figure III-49 : Réactions issues de l'addition sur l'oxygène pour les espèces non-cycliques. Les constantes de vitesse des réactions en noir ont été évaluées à partir des corrélations utilisées par le logiciel EXGAS ; celles en rouge ont été calculées dans le cadre de ce travail au niveau CBS-QB3. Les énergies d'activation de ces dernières à 0 K sont données en kcal/mol.

Les constantes de vitesse calculées sont indiquées dans le tableau III-49. La réaction impliquant le radical $CH_2CHCH(OH)O•$ est particulière : au lieu de consister en une β-scission produisant un radical hydroxyle et un cétène, le radical hydroxyle libéré arrache l'atome d'hydrogène au pied de l'atome de carbone portant la fonction alkoxyle pour former de l'eau (réaction de roaming). Il a été supposé que cette réaction est limitante devant l'α-scission qui la suit et qui conduit à la formation du radical vinyle et de CO.

		$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	Type	A	n	E	k
$CH_3CH_2C(O)OO• \leftrightarrows CH_2•CH_2C(O)OOH$	Isomérisation	$2{,}64 \cdot 10^{4}$	2,12	19,1	$2{,}93 \cdot 10^{4}$
$CH_2•CH_2C(O)OOH \leftrightarrows CH_2CH_2 + CO_2 + •OH$	β-scission	$4{,}30 \cdot 10^{10}$	0,87	34,6	$2{,}07 \cdot 10^{2}$
$CH_3CH(O•)C(O)H \leftrightarrows (O)CHCH(O) + •CH_3$	β-scission	$2{,}17 \cdot 10^{12}$	0,57	14,4	$2{,}97 \cdot 10^{9}$
$CH_3CH(O•)C(O)H \leftrightarrows CH_3C(O)H + •CHO$	β-scission	$6{,}08 \cdot 10^{13}$	0,04	5,1	$1{,}99 \cdot 10^{12}$
$CH_2(OO•)CH_2C(O)H \leftrightarrows CH_2(OOH)CH_2C(O)•$	Isomérisation	$5{,}13 \cdot 10^{3}$	2,09	12,9	$4{,}19 \cdot 10^{5}$
$CH_2(OOH)CH_2C(O)• \leftrightarrows [CH_2OCH_2] + CO + •OH$	α-scission	$5{,}90 \cdot 10^{12}$	0,51	16,7	$1{,}09 \cdot 10^{9}$
$CH_3C(O)CH_2OO• \leftrightarrows CH_2•C(O)CH_2OOH$	Isomérisation	$9{,}61 \cdot 10^{0}$	3,16	19,8	$5{,}99 \cdot 10^{3}$
$CH_2•C(O)CH_2OOH \leftrightarrows [CH_2OCH_2C(O)] + •OH$	Formation d'EC	$4{,}84 \cdot 10^{12}$	0,01	29,8	$2{,}46 \cdot 10^{3}$
$CH_2CHOCH_2O• \leftrightarrows HCHO + CH_2CHO•$	β-scission	$6{,}72 \cdot 10^{11}$	0,24	7,4	$1{,}60 \cdot 10^{10}$
$CH_2CHCH(OH)O• \leftrightarrows CH_2CHC•(O) + H_2O$	Roaming	$1{,}11 \cdot 10^{12}$	0,33	22,8	$7{,}23 \cdot 10^{5}$

Tableau III-49 : Constantes de vitesse des réactions issues de l'addition d'oxygène pour les espèces non-cycliques. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes de vitesse ont été évaluées à 700 K.

► Cas des radicaux cycliques

Les réactions résultant de l'addition sur l'oxygène des radicaux cycliques sont présentées dans la figure III-50.

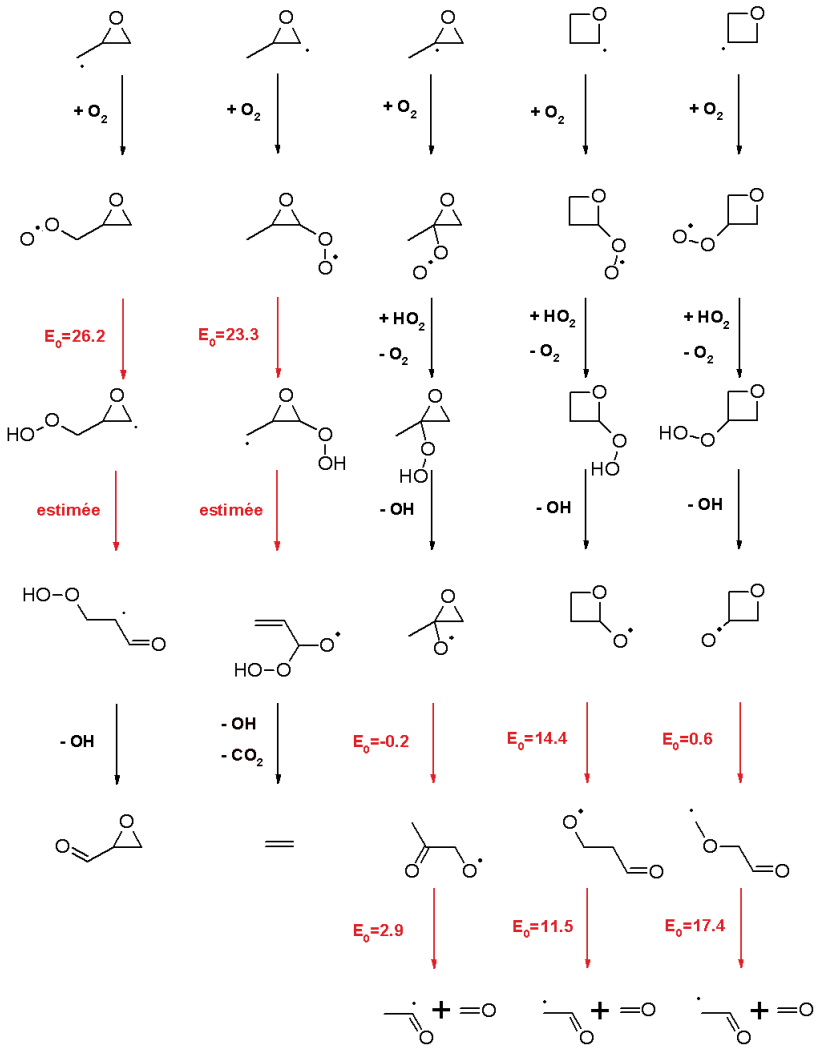


Figure III-50 : Réactions issues de l'addition sur l'oxygène pour les espèces cycliques. Les constantes de vitesse des réactions en noir ont été évaluées à partir des corrélations utilisées par le logiciel EXGAS ; celles en rouge ont été calculées dans le cadre de ce travail. Les énergies d'activation de ces dernières à 0 K sont données en kcal/mol.

Les constantes de vitesse calculées sont indiquées dans le tableau III-50. Les réactions d'ouverture de cycle des radicaux $CH_2(OOH)[CH_2OCH•]$ et $CH_2•[CH_2OCH(OOH)]$ n'ont pas été recalculées mais ont été estimées d'après celles associées respectivement aux radicaux $CH_3[CHOCH•]$ et $CH_2•[CH_2OCH_2]$. Il a par ailleurs été supposé que les réactions de décomposition qui en découlent ne sont pas limitantes.

		$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	Type	A	n	E	k
$CH_2(OO\bullet)[CH_2OCH_2] \leftrightarrows CH_2(OOH)[CH_2OCH\bullet]$	Isomérisation	$1{,}64 \cdot 10^4$	2,17	21,8	$3{,}99 \cdot 10^3$
$CH_3[CH_2OCH(OO\bullet)] \leftrightarrows CH_2\bullet[CH_2OCH(OOH)]$	Isomérisation	$2{,}08 \cdot 10^4$	2,38	18,9	$1{,}57 \cdot 10^5$
$CH_3C(O)CH_2O\bullet \leftrightarrows HCHO + CH_3C(O)\bullet$	β-scission	$5{,}61 \cdot 10^{13}$	0,07	4,0	$5{,}03 \cdot 10^{12}$
$[CH_2CH_2OCH(O\bullet)] \leftrightarrows CH(O)CHCH_2O\bullet$	Ouverture	$3{,}17 \cdot 10^{12}$	0,23	14,9	$3{,}01 \cdot 10^8$
$CH(O)CH_2CH_2O\bullet \leftrightarrows HCHO + CH_2\bullet C(O)H$	β-scission	$2{,}05 \cdot 10^{12}$	0,43	12,1	$5{,}65 \cdot 10^9$
$[CH(O\bullet)CH_2OCH_2] \leftrightarrows CH(O)CHOCH_2\bullet$	Ouverture	$6{,}55 \cdot 10^{12}$	0,11	1,2	$6{,}02 \cdot 10^{12}$
$CH(O)CHOCH_2\bullet \leftrightarrows HCHO + CH_2\bullet C(O)H$	β-scission	$4{,}16 \cdot 10^{12}$	0,26	17,8	$6{,}53 \cdot 10^7$

Tableau III-50 : Constantes de vitesse des réactions issues de l'addition d'oxygène pour les espèces cycliques. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes de vitesse ont été évaluées à 700 K. Les structures entre crochets correspondent à la partie cyclique.

3.2. Décomposition des hydroperoxydes et des ketohydroperoxydes

Après avoir étudié la décomposition des éthers cycliques, nous allons maintenant traiter le cas de la décomposition des espèces possédant une fonction hydroperoxyde. Après avoir indiqué le traitement de ces décompositions dans les mécanismes générés par EXGAS, nous présenterons le travail réalisé dans le cadre de cette étude pour décrire en détail les réactions de décomposition.

3.2.1. Traitement des décompositions des composés peroxydiques dans les mécanismes générés par EXGAS

Dans les mécanismes générés par EXGAS, les décompositions des fonctions hydroperoxydes sont traitées de façon très simplifiée : les hydroperoxydes de même formule brute sont regroupés en une seule espèce, et cette espèce globale réagit selon une réaction unique de décomposition.

A titre d'exemple, les hydroperoxydes en C_3 et en C_4 sont représentés par l'isomère, respectivement primaire et secondaire, réagissant selon les réactions présentées sur la figure III-51.

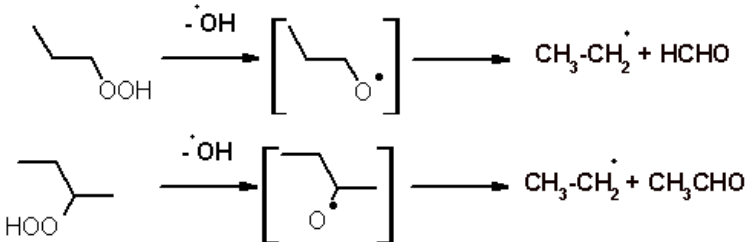


Figure III-51 : Réactions considérées pour décrire la décomposition des hydroperoxydes en C_3 et en C_4 dans les mécanismes générés par EXGAS.

Notons que le radical alkoxyle intermédiaire ne fait pas partie des espèces du mécanisme généré par EXGAS, la décomposition étant écrite sous la forme d'une réaction unique conduisant en une seule étape du réactif vers les petits produits de décomposition.

Les voies de décomposition considérées existent bien, mais ce ne sont pas les seules et de plus, elles ne sont pas valables pour tous les hydroperoxydes : par exemple, l'hydroperoxyde en C_3 secondaire, ou l'hydroperoxyde en C_4 primaire, conduisent à des produits de décompositions différents de ceux considérés par EXGAS. Dans la suite, nous allons décrire en détail les différentes voies prises en compte dans ce travail, en considérant différentes espèces possédant une fonction peroxydique (hydroperoxydes, ketohydroperoxydes, hydroxyhydroperoxydes et hydroxyketohydroperoxydes) et comportant trois ou quatre atomes de carbone.

3.2.2. Rupture de la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde

La première étape de décomposition d'une espèce comportant une fonction hydroperoxyde consiste en la rupture de la liaison O-O. Dans les mécanismes générés par EXGAS, il est supposé que cette réaction est la réaction limitante du processus de décomposition. La constante de vitesse du processus global est donc égale à la constante de vitesse de cette étape. Cette constante est égale à $k(s^{-1}) = 1.5 \cdot 10^{16}\exp(-43000/RT)$ (R en cal/(mol·K)) dans les mécanismes générés par EXGAS. Cette valeur est issue de l'étude expérimentale de *Sahetchian et al. (1992)* mais elle a été modifiée au cours de la confrontation entre les résultats de simulation issus des mécanismes générés par EXGAS et des résultats expérimentaux, si bien qu'elle en diffère actuellement d'un facteur proche de 4. Dans le cadre de ce travail, nous sommes revenus à la valeur de l'article ayant servi de référence, soit $k(s^{-1}) = 4.0 \cdot 10^{15}\exp(-43000/RT)$ (R en cal/(mol·K)).

3.2.3. Réactions des radicaux comportant une fonction alkoxyle : oxydations, dismutations et métathèses

La rupture de la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde conduit à la formation d'espèces comportant une fonction alkoxyle. Nous verrons au paragraphe suivant, les réactions de décomposition de ces espèces par β-scission et/ou isomérisation. Nous présentons ci-après des réactions de décomposition par oxydation, dismutation avec le radical •OOH et par métathèse avec le réactif. Il s'est avéré lors de la comparaison entre les résultats de simulation basés sur des mécanismes intégrant les calculs présentés dans ce chapitre et les résultats expérimentaux, que ces réactions constituent des voies minoritaires. Elles sont cependant importantes pour décrire la formation de polluants mineurs tels que les propanols.

► Réaction d'oxydation des espèces comportant une fonction alkoxyle

Deux constantes de vitesse différentes ont été considérées selon que le radical alkoxyle soit primaire (formation d'une fonction aldéhyde) ou secondaire (formation d'une fonction cétone). Ces constantes ont été évaluées d'après les travaux d'*Atkinson et al. (2006)* :
→ dans le cas d'une fonction alkoxyle primaire, la constante utilisée est prise égale à celle de la réaction d'oxydation du radical alkoxyle primaire en C_3 (figure III-52), soit une constante $k(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 8.43 \cdot 10^9\exp(-220/RT)$ (R en cal/(mol·K)) ;

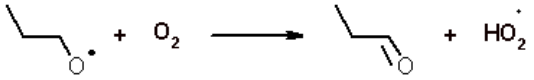


Figure III-52 : Réaction d'oxydation du radical alkoxyle primaire.

→ dans le cas d'une fonction alkoxyle secondaire, la constante utilisée est prise égale à celle de la réaction d'oxydation du radical alkoxyle secondaire en C_3 (figure III-53), soit une constante $k(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 8.43 \cdot 10^9 \exp(-420/RT)$ (R en cal/(mol·K)).

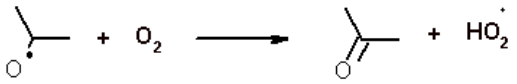


Figure III-53 : Réaction d'oxydation du radical alkoxyle secondaire.

► Réaction de dismutation avec le radical •OOH

Un radical alkoxyle peut réagir par dismutation selon :

$$RO\bullet + \bullet OOH \leftrightarrows ROH + O_2$$

Pour ces réactions, nous avons considéré la constante de vitesse utilisée par EXGAS pour les réactions de dismutation entre les radicaux peroxyles et le radical •OOH, soit $k(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 2.0 \cdot 10^{11} \exp(1300/RT)$ (R en cal/(mol·K)).

► Réaction de métathèse avec le réactif

Une autre de voie de formation d'alcools à partir de radicaux comportant une fonction alkoxyle consiste en la métathèse de ces radicaux avec le réactif :

$$RO\bullet + RH \leftrightarrows ROH + R\bullet$$

Etant donné que nous ne disposions pas de données fiables pour les réactions de métathèse par des radicaux alkoxyles (radical $CH_3O\bullet$ et radicaux de tailles plus importantes), nous avons considéré les constantes utilisées par EXGAS dans le cas des métathèses avec le radical •OH, soit $k(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 8.9 \cdot 10^5 T(K)^2 \exp(-450/RT)$ (R en cal/(mol·K)) dans le cas de l'arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique primaire et $k(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 1.3 \cdot 10^6 T(K)^2 \exp(765/RT)$ (R en cal/(mol·K)) dans le cas de l'arrachage d'un atome d'hydrogène alkylique secondaire.

3.2.4. Réactions des radicaux comportant une fonction alkoxyle :

β-scissions et isomérisations

Nous allons maintenant étudier en détail les réactions de β-scission et d'isomérisation associées aux espèces possédant une fonction alkoxyle. Ces réactions ont été calculées, dans le cadre de ce travail, à partir de calculs de chimie quantique au niveau CBS-QB3. Ces espèces sont :

- dans le cas des mécanismes de combustion des alcanes : des radicaux alkoxyles et ketoalkoxyles issus respectivement de la décomposition d'hydroperoxydes ou de ketohydroperoxydes.

- dans le cas des mécanismes de combustion des alcènes : des radicaux hydroxyalkoxyles et hydroxyketoalkoxyles issus respectivement de la décomposition d'hydroxyhydroperoxydes ou d'hydroxyketohydroperoxydes.

3.2.4.1. Cas des radicaux alkoxyles

Nous avons considéré les radicaux alkoxyles impliqués dans les mécanismes d'oxydation du propane et du *n*-butane, provenant principalement des hydroperoxydes résultant de la dismutation des radicaux alkylperoxyles avec le radical •OOH (chapitre I, paragraphe 3.1.).

Les schémas de décomposition des radicaux alkoxyles issus des mécanismes de combustion du propane et du *n*-butane sont donnés respectivement dans les figures III-54 et III-55.

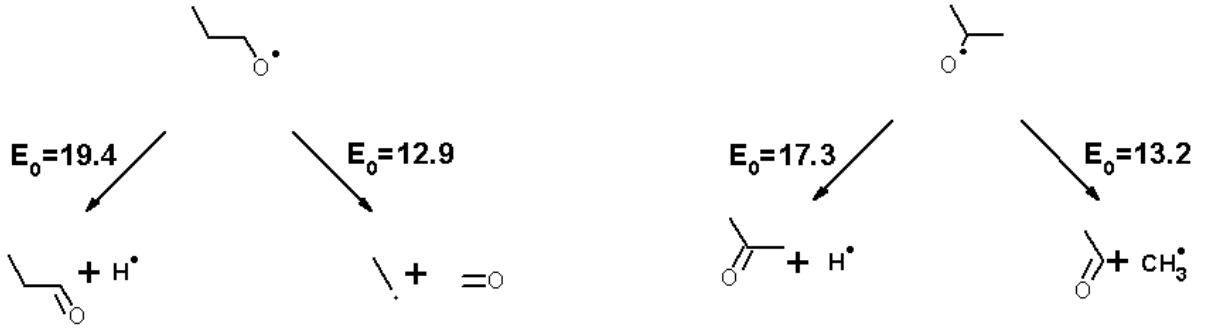


Figure III-54 : Réactions de β-scissions des radicaux alkoxyles provenant de l'oxydation du propane. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.

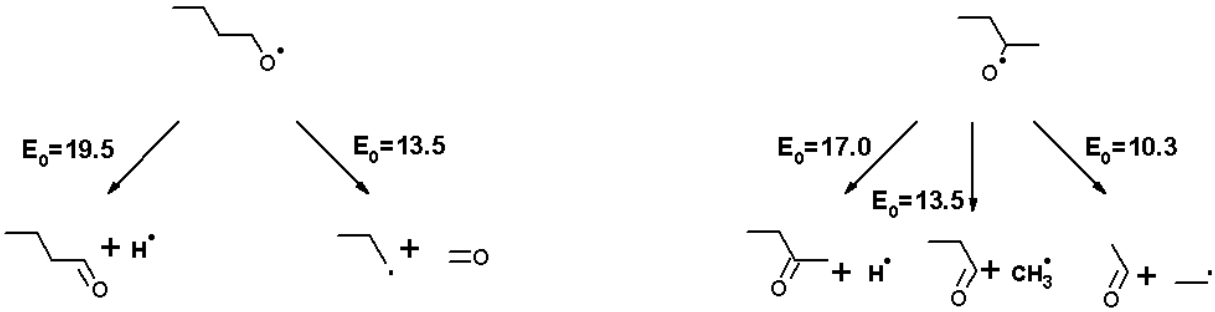


Figure III-55 : Réactions de β-scissions des radicaux alkoxyles provenant de l'oxydation du n*-butane. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.*

D'un point de vue énergétique, nous constatons que les barrières d'activation des coupures C-H sont bien supérieures à celles des coupures C-C (écart d'au moins 4 kcal/mol, soit un facteur 18 à 700 K). Les coupures C-H sont donc défavorisées par rapport aux coupures C-C. Par ailleurs, les énergies d'activation des coupures C-H dépendent de la nature de l'atome d'hydrogène arraché, les β-scissions impliquant un atome d'hydrogène secondaire étant plus difficiles que celles impliquant un atome d'hydrogène tertiaire (écart de plus de 2 kcal/mol, soit un facteur 4 à 700 K).

La comparaison des calculs effectués dans le cas des radicaux alkoxyles issus du propane avec ceux issus du *n*-butane montre que les valeurs des barrières d'activation des β-scissions d'un type donné de coupure C-H (impliquant un atome d'hydrogène secondaire ou hydrogène tertiaire), ainsi que celles des coupures C-C conduisant à la formation d'un radical

méthyle, sont cohérentes entres elles (écart de moins de 0,3 kcal/mol). Un écart plus important de 0,6 kcal/mol est observé entre les barrières des β-scissions des radicaux alkoxyles primaires conduisant à la formation de formaldéhyde par une coupure C-C. Enfin, la coupure C-C du radical alkoxyle secondaire issu du *n*-butane conduisant à la formation d'un radical éthyle est particulièrement facile (barrière plus basse d'environ 3 kcal/mol par rapport aux autres coupures C-C, soit un facteur 9 à 700 K).

Les réactions de formation d'aldéhydes sont donc celles possédant les barrières d'activation les plus faibles et sont donc les voies les plus faciles, comme le confirme les calculs des constantes de vitesse associées à ces processus et indiquées dans le tableau III-51.

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	A	n	E	k_{700}
$CH_3CH_2CH_2O\bullet \leftrightarrows CH_3CH_2C(O)H + \bullet H$	$7{,}00 \cdot 10^{10}$	1,04	19,8	$4{,}06 \cdot 10^{7}$
$CH_3CH_2CHO\bullet \leftrightarrows CH_3CH_2\bullet + HCHO$	$8{,}06 \cdot 10^{13}$	0,08	14,1	$5{,}53 \cdot 10^{9}$
$CH_3CH(O\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3C(O)CH_3 + \bullet H$	$2{,}81 \cdot 10^{11}$	0,77	17,9	$1{,}14 \cdot 10^{8}$
$CH_3CH(O\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3C(O)H + \bullet CH_3$	$5{,}40 \cdot 10^{13}$	0,24	14,3	$8{,}83 \cdot 10^{9}$
$CH_3CH_2CH_2CH_2O\bullet \leftrightarrows CH_3CH_2CH_2C(O)H + \bullet H$	$5{,}68 \cdot 10^{10}$	1,05	19,9	$3{,}45 \cdot 10^{7}$
$CH_3CH_2CH_2CHO\bullet \leftrightarrows CH_3CH_2CH_2\bullet + HCHO$	$1{,}29 \cdot 10^{13}$	0,24	14,4	$2{,}02 \cdot 10^{9}$
$CH_3CH_2CH(O\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3CH_2C(O)CH_3 + \bullet H$	$4{,}91 \cdot 10^{11}$	0,71	17,7	$1{,}55 \cdot 10^{8}$
$CH_3CH_2CH(O\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3CH_2C(O)H + \bullet CH_3$	$2{,}52 \cdot 10^{13}$	0,22	14,6	$2{,}97 \cdot 10^{9}$
$CH_3CH_2CH(O\bullet)CH_3 \leftrightarrows CH_3CH_2\bullet + CH_3CHO$	$2{,}15 \cdot 10^{14}$	-0,05	11,7	$3{,}44 \cdot 10^{10}$

Tableau III-51 : Constantes de vitesse de réactions des radicaux alkoxyles. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse à 700 K sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol.

Les réactions d'un type donné de β-scission possédant des énergies d'activation similaires présentent des constantes de vitesse proches, ce qui montre que pour un type de réaction donné, l'effet dû à l'entropie est sensiblement le même entre les réactions impliquées dans le propane et celle impliquées dans le *n*-butane. Une exception concerne les réactions $CH_3CH(O\bullet)CH_3 = CH_3C(O)H + \bullet CH_3$ et $CH_3CH_2CH(O\bullet)CH_3 = CH_3CH_2C(O)H + \bullet CH_3$ dont les constantes de vitesse diffèrent d'un facteur proche de 2, ce qui est cohérent avec le fait que la première β-scission peut se faire de façon équivalente d'un côté ou de l'autre de la fonction carboxyle, contrairement à la seconde qui ne peut se faire que d'un seul côté.

3.2.4.2. Cas des radicaux ketoalkoxyles

Nous avons considéré les radicaux ketoalkoxyles impliqués dans les mécanismes du propane et du *n*-butane, provenant principalement des ketohydroperoxydes résultant de la décomposition des radicaux •OOQOOH (chapitre I, paragraphe 3.1.). Nous n'avons considéré que les radicaux les plus importants, c'est-à-dire ceux issus des radicaux alkyles par une série de réactions d'additions sur l'oxygène et d'isomérisations à 6 centres.

Les schémas de décomposition des radicaux ketoalkoxyles provenant respectivement du propane et du *n*-butane correspondant sont donnés dans les figures III-56 et III-57. En plus des réactions de β-scission, les isomérisations impliquant l'arrachage de l'atome d'hydrogène carboxylique ont également été considérées. Les réactions de décomposition des produits de ces isomérisations seront étudiées dans le paragraphe 3.2.4.5.

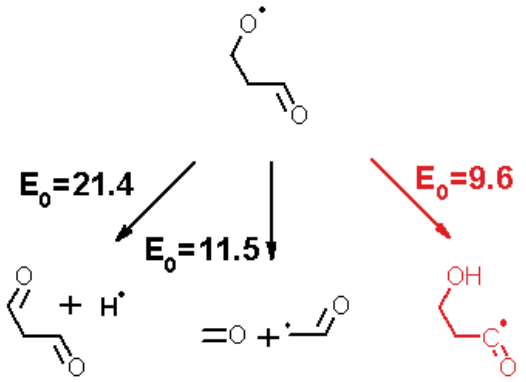


Figure III-56 : Réactions de β-scissions ou d'isomérisation (en rouge) des radicaux ketoalkoxyles provenant de l'oxydation du propane. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.

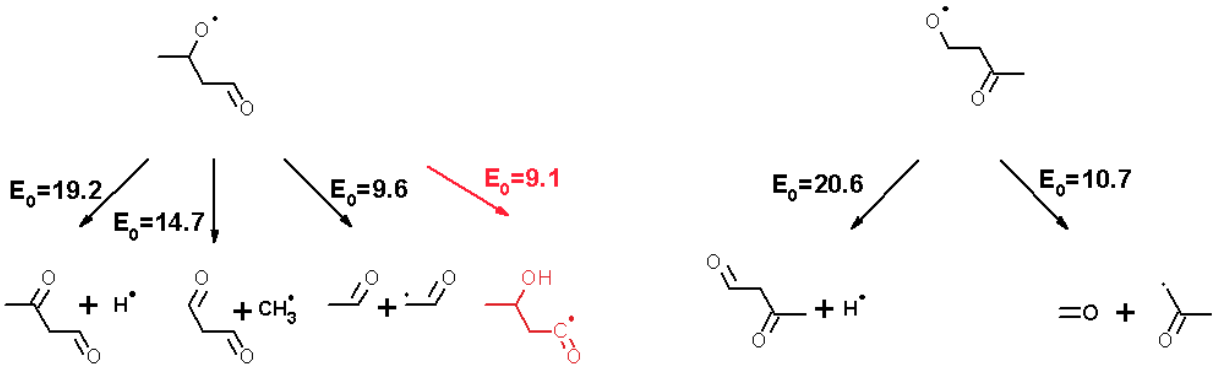


Figure III-57 : Réactions de β-scissions ou d'isomérisation (en rouge) des radicaux ketoalkoxyles provenant de l'oxydation du n-*butane. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.*

Nous retrouvons des tendances similaires à celles mises en évidence dans le cas des radicaux alkoxyles : les coupures C-C sont plus faciles que les coupures C-H. Parmi ces dernières, celles impliquant un atome d'hydrogène tertiaires sont plus faciles que celles impliquant un atome d'hydrogène secondaire. Les barrières de ces différents types de β-scission sont plus élevées de 1,5 à 2 kcal/mol par rapport à leurs équivalents dans le cas des radicaux alkoxyles. Du fait de la présence de la fonction carboxylique, certaines β-scissions (les plus faciles) conduisent à la formation de radicaux stabilisées par résonance. Par ailleurs, dans le cas d'un radical aldoalkoxyle, l'atome d'hydrogène aldéhydique peut être arraché par la fonction alkoxyle. L'énergie d'activation associée à ces processus est inférieure à celle de la β-scission.

Les constantes de vitesse associées à ces processus sont présentées dans le tableau III-52.

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	A	n	E	k_{700}
$CH_2(O•)CH_2C(O)H \leftrightarrows H(O)CCH_2C(O)H + •H$	$1{,}89 \cdot 10^{11}$	0,97	22,1	$1{,}35 \cdot 10^{7}$
$CH_2(O•)CH_2C(O)H \leftrightarrows HCHO + CH_2•C(O)H$	$2{,}15 \cdot 10^{12}$	0,43	12,2	$5{,}66 \cdot 10^{9}$
$CH_2(O•)CH_2C(O)H \leftrightarrows CH_2(OH)CH_2C(O)•$	$4{,}72 \cdot 10^{10}$	0,31	9,2	$4{,}97 \cdot 10^{8}$
$CH_3CH(O•)CH_2C(O)H \leftrightarrows CH_3C(O)CH_2C(O)H + •H$	$1{,}25 \cdot 10^{11}$	0,85	19,8	$2{,}20 \cdot 10^{7}$
$CH_3CH(O•)CH_2C(O)H \leftrightarrows H(O)CCH_2C(O)H + •CH_3$	$5{,}60 \cdot 10^{13}$	0,16	16,0	$1{,}55 \cdot 10^{9}$
$CH_3CH(O•)CH_2C(O)H \leftrightarrows CH_3CHO + CH_2•C(O)H$	$5{,}26 \cdot 10^{12}$	0,28	10,3	$2{,}01 \cdot 10^{10}$
$CH_2(O•)CH_2C(O)H \leftrightarrows CH_3CH(OH)CH_2C(O)•$	$2{,}54 \cdot 10^{10}$	0,38	8,7	$5{,}94 \cdot 10^{8}$
$CH_3C(O)CH_2CH_2(O•) \leftrightarrows CH_3C(O)CH_2C(O)H + •H$	$4{,}38 \cdot 10^{12}$	0,63	21,7	$4{,}55 \cdot 10^{7}$
$CH_3C(O)CH_2CH_2(O•) \leftrightarrows HCHO + CH_2•C(O)CH_3$	$3{,}32 \cdot 10^{12}$	0,42	11,5	$1{,}28 \cdot 10^{10}$

Tableau III-52 : Constantes de vitesse de réactions des radicaux ketoalkoxyles. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse à 700 K sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les réactions en rouge correspondent à des isomérisations.

Les calculs des constantes de vitesse confirment l'analyse basée sur des considérations énergétiques. Le seul point où les effets entropiques semblent influencer la facilité relative des réactions concernent les réactions d'isomérisation, qui, bien que possédant les énergies d'activation les plus basses, ne sont pas les plus faciles (écart de plus d'un facteur 10 à 700 K par rapport à la plus rapide des β-scissions concurrentes).

3.2.4.3. Cas des radicaux hydroxyalkoxyles

Nous avons considéré les radicaux hydroxyalkoxyles impliqués dans les mécanismes du propène et provenant principalement de la dismutation des radicaux R(OH)OO• avec le radical •OOH (chapitre I, paragraphe 3.2.).

Le schéma de décomposition des radicaux hydroxyalkoxyles du propène est donné dans la figure III-58. En plus des réactions de β-scission, la réaction d'isomérisation entre les deux radicaux hydroxyalkoxyles a également été considérée.

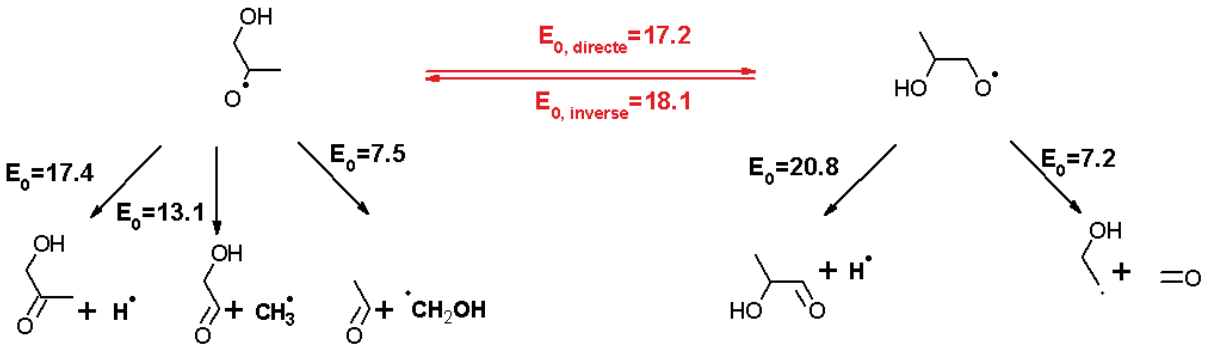


Figure III-58 : Réactions de β-scissions ou d'isomérisation (en rouge) des radicaux hydroxyalkoxyles provenant de l'oxydation du propène. La réaction en rouge correspond à une isomérisation. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.

Les constantes de vitesse associées à ces processus sont indiquées dans le tableau III-53.

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	A	n	E	k_{700}
$CH_3CH(O•)CH_2OH \leftrightarrows CH_3C(O)CH_2OH + •H$	$4{,}98 \cdot 10^{10}$	0,95	17,7	$7{,}74 \cdot 10^{7}$
$CH_3CH(O•)CH_2OH \leftrightarrows HC(O)CH_2OH + •CH_3$	$1{,}69 \cdot 10^{12}$	0,54	14,0	$2{,}47 \cdot 10^{9}$
$CH_3CH(O•)CH_2OH \leftrightarrows CH_3CHO + •CH_2OH$	$2{,}86 \cdot 10^{13}$	0,12	8,5	$1{,}36 \cdot 10^{11}$
$CH_3CH(O•)CH_2OH \leftrightarrows CH_3CH(OH)CH_2(O•)$	$1{,}20 \cdot 10^{3}$	2,56	10,6	$1{,}13 \cdot 10^{7}$
$CH_3CH(OH)CH_2(O•) \leftrightarrows CH_3CH(OH)C(O)H + •H$	$1{,}75 \cdot 10^{10}$	1,20	21,0	$1{,}31 \cdot 10^{7}$
$CH_3CH(OH)CH_2(O•) \leftrightarrows HCHO + CH_3CH•OH$	$4{,}50 \cdot 10^{13}$	0,03	8,1	$1{,}60 \cdot 10^{11}$

Tableau III-53 : Constantes de vitesse de réactions des radicaux hydroxyalkoxyles. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse à 700 K sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. La réaction en rouge correspond à une isomérisation.

Les réactions de β-scission conduisant à la coupure d'une liaison C-H ou conduisant à la formation d'un radical méthyle présentent des énergies d'activations proches de celles calculées dans le cas des radicaux alkoxyles. On constate que les réactions de β-scission conduisant à la formation de radicaux hydroxyalkyles possèdent des énergies d'activation très basses et sont donc les réactions de décomposition importantes.

3.2.4.4. Cas des radicaux hydroxyketoalkoxyles

Nous avons considéré les radicaux ketoalkoxyles impliqués dans le mécanisme du propène, provenant principalement de la décomposition des radicaux •OOQ(OH)OOH (chapitre I, paragraphe 3.2.). Nous n'avons considéré que le radical hydroxyketoalkoxyle le plus important, c'est-à-dire celui issu à l'origine de l'isomérisation du radical alkylperoxyle à 6 centres.

Le schéma de décomposition de ce radical hydroxyketoalkoxyle est donné dans la figure III-59. En plus des réactions de β-scission, l'isomérisation impliquant l'arrachage de l'atome d'hydrogène carboxylique a également été considérée. Les réactions de décomposition du produit de l'isomérisation seront étudiées dans le paragraphe 3.2.4.5.

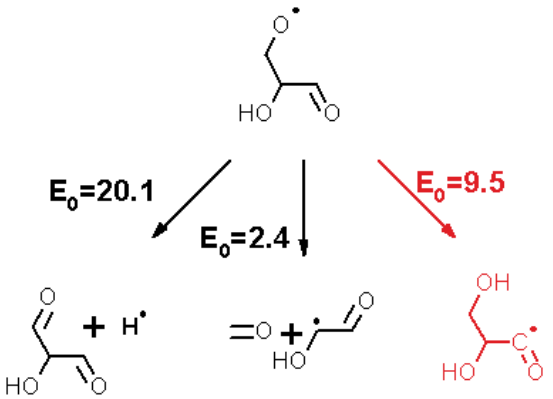


Figure III-59 : Réactions de β-scissions du radical hydroxyaldoalkoxyle principal provenant de l'oxydation du propène. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.

Les constantes de vitesse associées à ces processus sont indiquées dans le tableau III-54.

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	A	n	E	k_{700}
$CH(O)CH(OH)CH_2(O\bullet) \leftrightarrows CH(O)CH(OH)C(O)H + \bullet H$	$2{,}21 \cdot 10^{10}$	1,15	20,3	$1{,}85 \cdot 10^{7}$
$CH(O)CH(OH)CH_2(O\bullet) \leftrightarrows HCHO + CH(O)CH\bullet OH$	$7{,}70 \cdot 10^{12}$	0,05	2,9	$1{,}30 \cdot 10^{12}$
$CH(O)CH(OH)CH_2(O\bullet) \leftrightarrows CH(O)\bullet CH(OH)CH_2(OH)$	$7{,}28 \cdot 10^{9}$	0,62	7,7	$1{,}70 \cdot 10^{9}$

Tableau III-54 : Constantes de vitesse de réactions du radical hydroxyaldoalkoxyle. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse à 700 K sont en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. La réaction en rouge correspond à une isomérisation.

On retrouve les mêmes tendances que précédemment, avec une réaction de formation de formaldéhyde très facile tandis que la coupure C-H reste négligeable.

3.2.4.5. Décomposition des espèces aldéhydiques issues des réactions de β-scission et des radicaux issus du transfert interne d'un atome d'hydrogène aldéhydique

Les β-scissions présentées dans les paragraphes 3.2.4.1. à 3.2.4.4. conduisent notamment à la formation d'espèces comportant un groupe formyle. Par ailleurs, des réactions d'isomérisations ont été présentées et consistent en un transfert interne de l'atome d'hydrogène d'un groupe formyle. Certaines de ces espèces ne sont pas représentées dans les mécanismes générés par EXGAS : les réactions décrivant la chimie de leur décomposition doivent donc être ajoutées. Nous avons pour cela adopté une démarche systématique.

Dans un premier temps, nous avons écrit pour les espèces possédant un groupe formyle les réactions de métathèse de l'atome d'hydrogène de ce groupe. Une fois cette étape considérée, nous n'avons plus alors qu'à décrire la réactivité de radicaux issus de l'arrachage d'un atome d'hydrogène du groupe formyle. Deux voies ont été considérées :

→ la première voie consiste en une α-scission produisant du CO ;

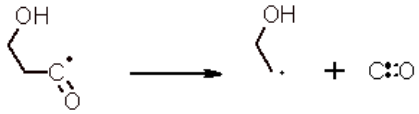


Figure III-60 : Exemple de réaction d'α-scission

→ la seconde voie consiste en une addition sur l'oxygène, suivie de la décomposition du produit formé :

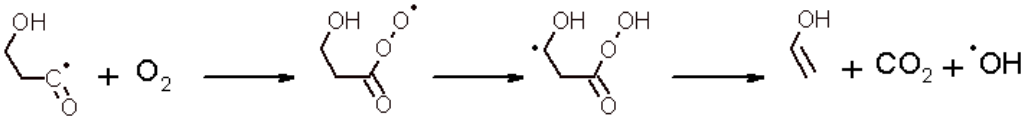


Figure III-61 : Exemple de réaction d'addition sur l'oxygène/décomposition.

Les constantes de vitesse retenues pour ces réactions sont celles utilisées par EXGAS pour décrire ces différents processus dans le cas de l'acétaldéhyde.

3.2.5. Etude de réactions concertées impliquant les ketohydroperoxydes

Dans le paragraphe 3.2.2., nous avons étudié la décomposition des espèces possédant une fonction hydroperoxyde par rupture de la liaison O-O pour former un radical hydroxyle et une espèce possédant une fonction alkoxyle. Il faut noter que ce processus n'est pas le seul possible mais qu'il est également envisageable de considérer des réactions concertées se produisant lors du départ du groupe hydroxyle. Ces réactions peuvent impliquer des intermédiaires bi-radicalaires dont un traitement rigoureux dépasse le cadre de ce travail. Nous avons cependant effectué des calculs en couche fermée (calculs de structures moléculaires pour lesquelles les électrons sont appariés, voir annexe 1 de la thèse de *Sirjean (2007)*) afin d'explorer d'un point de vue qualitatif les différents types de processus possibles et de mettre en évidence la formation de polluants mineurs détectés expérimentalement.

► Arrachage de l'atome d'hydrogène au pied de la fonction hydroperoxyde

Ces réactions ont été étudiées dans le cadre de la décomposition des deux principaux ketohydroperoxyde et aldohydroperoxyde impliqués dans le mécanisme de combustion du *n*-butane à basse température (figure III-62) car ils peuvent conduire à la formation de diones, produits mal décrits par les simulations basées sur les mécanismes actuellement générés par EXGAS (chapitre I, paragraphe 6.1.).

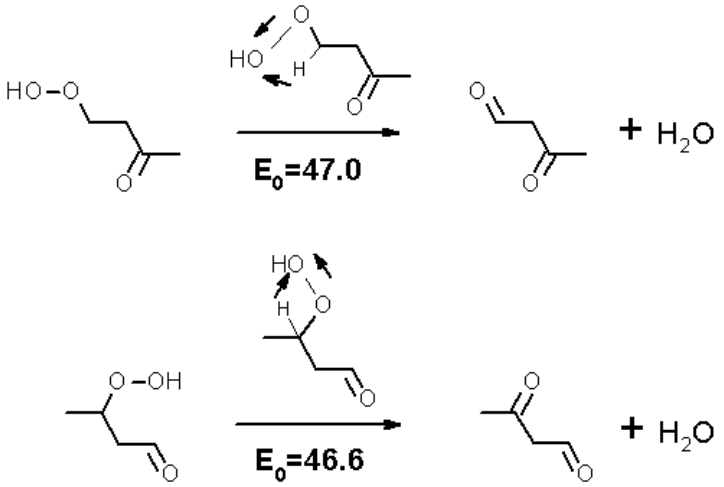


Figure III-62: Réactions d'arrachage de l'atome d'hydrogène au pied de la fonction hydroperoxyde des principaux ketohydroperoxyde et aldohydroperoxyde impliqués dans le mécanisme de combustion du n-*butane à basse température. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.*

Le calcul des constantes de vitesse en couche fermée conduit à des valeurs de 3 à 4 ordres de grandeurs inférieures par rapport à celle considérée dans le paragraphe 3.2.2. pour la rupture de la liaison O-O. Cependant, les valeurs de barrières d'énergie pour ces réactions (47,0 et 46,6 kcal/mol pour respectivement le ketohydroperoxyde et l'aldohydroperoxyde) sont assez proches de celle associée à la rupture de la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde (barrière de 44,5 kcal/mol dans chaque cas). Les différences observées sont donc directement liées aux effets entropiques, l'amorçage par rupture de la liaison O-O conduisant à une très forte augmentation d'entropie lors du passage du réactif à l'état de transition, à l'inverse des réactions concertées. Par ailleurs, les diones sont des produits minoritaires issus de la combustion du *n*-butane et même si la réaction d'amorçage par rupture

de la liaison O-O reste la voie largement prépondérante pour la décomposition des produits de type peroxyde, les réactions concertées pourraient expliquer en partie la formation de ces composés bioxygénés. Cependant, une analyse plus approfondie, et un calcul précis des constantes de vitesse, nécessiterait l'utilisation de méthodes multidéterminentales pour décrire correctement des intermédiaires réactionnels et des états de transition présentant une structure biradicalaire.

► Transfert du groupe hydroxyle au pied de l'atome de carbone portant de la fonction carboxyle

De façon similaire au cas précédent, ces réactions ont été étudiées en couche fermée dans le cadre de la décomposition des principaux ketohydroperoxyde et aldohydroperoxyde impliqués dans le mécanisme de combustion du *n*-butane à basse température car elles sont susceptibles de conduire à la formation d'acides carboxyliques et notamment d'acide acétique, produits mal décrits par les simulations basées sur les mécanismes actuellement générés par EXGAS (chapitre I, paragraphe 6.1.).

Dans le cas de l'aldohydroperoxyde, un état de transition a pu être trouvé mais il n'a pas été possible de vérifier par un calcul IRC que l'état de transition connectait bien le réactif et les produits. En revanche, un calcul IRC a pu être réalisé dans le cas du ketohydroperoxyde, mettant en évidence la formation en une seule étape d'acide acétique et d'acétaldéhyde. Le mécanisme de la réaction est assez complexe (figure III-63) : le transfert du groupe hydroxyle a lieu simultanément avec la rupture d'une liaison C-C (pour former l'acide acétique) et le transfert d'un atome d'hydrogène de la fonction alkoxyle nouvellement formée vers l'atome de carbone en α de l'atome de carbone portant la fonction alkoxyle (pour former l'acétaldéhyde).

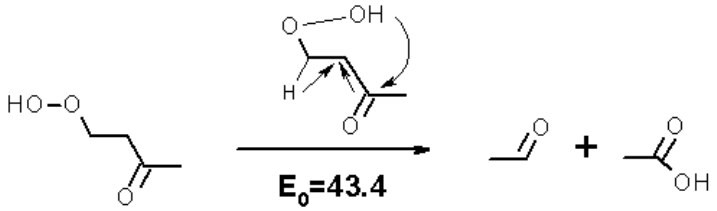


Figure III-63: Réactions de transfert du groupe hydroxyle au pied de l'atome de carbone portant la fonction carboxyle du ketohydroperoxyde principal impliqué dans le mécanisme de combustion du n-*butane à basse température. Les énergies d'activation à 0 K sont données en kcal/mol.*

Comme dans le cas de l'arrachage d'un atome d'hydrogène au pied de la fonction hydroxyle, le calcul en couche fermé conduit à :

- des constantes de vitesse très faibles (écart de 5 ordres de grandeur) par rapport à celles considérées pour la rupture non-concertée de la liaison O-O (paragraphe 3.2.2.) ;
- des barrières énergétiques (43,4 kcal/mol) inférieures à celle associée à la rupture non-concertée de la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde (barrière de 44,5 kcal/mol).

Là encore, le recours à des méthodes multidéterminentales pourrait être utile pour augmenter la précision de ces calculs et/ou mettre en évidence des voies réactionnelles permettant de rendre compte de la formation de polluants mineurs, notamment les acides. La valeur particulièrement faible des constantes de vitesse et la quantité relativement importante d'acide formé (chapitre I, paragraphe 6.1.) sont telles que ces réactions ne pourront cependant

probablement pas expliquer à elles seules la totalité de l'acide formé lors de la combustion du *n*-butane à basse température. Dans le paragraphe 3.3.1., nous présenterons une autre voie de formation possible pour l'acide acétique à partir d'espèces impliquées dans la base C_0-C_2, que nous allons maintenant étudier.

3.3. Base C_0-C_2

Après avoir étudié les modifications apportées au mécanisme secondaire, nous allons maintenant considérer celles de la base C_0-C_2. Tout d'abord, nous allons voir les modifications retenues pour rendre compte de la formation d'acide acétique. Ensuite, nous présenterons des réactions de dismutation ajoutées dans les mécanismes. Enfin, nous présenterons des réactions qui ont été mises à jour à partir de données de la littérature.

3.3.1. Formation d'acide acétique

Nous avons vu (chapitre I, paragraphe 6.1.) que des quantités importantes d'acide acétique peuvent se former lors de la combustion d'alcanes à basse température. Les mécanismes actuels ne rendent cependant pas compte de façon satisfaisante de ce phénomène, et la littérature ne fournit pas, dans le domaine de température associée aux phénomènes de combustion, de détermination fiable de constantes de vitesse de réactions qui permettraient de rendre compte de la production d'acide. Cependant, aux températures relatives aux phénomènes de chimie atmosphérique, de telles données existent. Par exemple, les formations d'acide formique et d'acide acétique à partir de l'acétaldéhyde selon les réactions :

$$CH_3CHO + \bullet OH \leftrightarrows HC(O)OH + \bullet CH_3$$
$$CH_3CHO + \bullet OH \leftrightarrows CH_3C(O)OH + \bullet H$$

ont été étudiées à des températures proches de la température ambiante [*Raúl et al. (2001)* ; *Cameron et al. (2002)* ; *Wang et al. (2003)* ; *Butkovskaya et al. (2004)*]. Il a cependant été montré que ces chemins réactionnels jouent un rôle mineur (quelques % tout au plus), le système CH_3CHO + •OH réagissant principalement par la métathèse de l'atome d'hydrogène aldéhydique [*Raúl et al. (2001)* ; *Cameron et al. (2002)* ; *Wang et al. (2003)* ; *Butkovskaya et al. (2004)*].

Deux autres voies de production, impliquant le radical $CH_3C(O)OO\bullet$, ont été proposées pour rendre compte de la formation d'acide observée. La première consiste en la réaction de ce radical avec $CH_3OO\bullet$ selon :

$$CH_3C(O)OO\bullet + CH_3OO\bullet \leftrightarrows CH_3C(O)OH + HCHO + O_2 \quad (1)$$

La constante de vitesse de cette réaction a été déterminée expérimentalement par *Maricq et Szente (1996)* entre 209 et 358 K. Nous avons retenu cette constante de vitesse (voir tableau III-55) en l'extrapolant à notre domaine de température. La seconde voie consiste en la réaction du radical $CH_3C(O)OO\bullet$ avec •OOH. Dans les mécanismes actuellement générés par EXGAS, la réaction suivante est écrite :

$$CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH \leftrightarrows CH_3C(O)OOH + O_2 \quad (2a)$$

L'acide peracétique, $CH_3C(O)OOH$, réagit ensuite pour former les radicaux méthyle et hydroxyle ainsi que du CO_2. Cette réaction est une des principales voies de formation de CO_2. *Le Crâne et al. (2006)* ont étudié expérimentalement la réaction $CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH$ à 298 K en utilisant les techniques de photolyse flash et d'absorption UV. Le mécanisme qu'ils considèrent implique également deux autres chemins réactionnels :

$$CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH \leftrightarrows CH_3C(O)OH + O_3 \quad (2b)$$
$$CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH \leftrightarrows CH_3C(O)O\bullet + \bullet OH + O_2 \quad (2c)$$

Les résultats expérimentaux de *Le Crâne et al. (2006)* à 298 K, confirmés par des calculs au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p), montrent que le chemin réactionnel (2b) compte pour 20% du flux total associée à la réaction globale $CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH$ (réactions (2a) à (2c)), et le chemin réactionnel (2c) pour moins de 10%. Dans le cadre de nos modèles, nous avons repris la valeur de la constante de vitesse de la réaction globale $CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH$ et la sélectivité du chemin réactionnel (2b), le chemin réactionnel (2c) ayant été négligé. Par ailleurs, la réaction (2b) produit de l'ozone, instable aux températures de combustion : nous avons donc directement écrit sa décomposition en $O_2 + \bullet O\bullet$.

Il convient de noter que dans le cadre d'une collaboration très récente avec l'équipe de chimie et biochimie théoriques du laboratoire SRSMC de l'université de Lorraine, une étude mécanistique réalisée par Javier Gonzalez [*Gonzalez et al. (2012)*] a permis de reprendre les voies de formation de la réaction $CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH$. Cette étude théorique fait appel à des méthodes multidéterminentales et des bases très étendues (niveau de théorie CASPT2(14,14)/aug-cc-pVTZ//CASSCF(14,14)/6-311+G(3df,2p)). La surface d'énergie potentielle calculée est présentée dans la figure III-64.

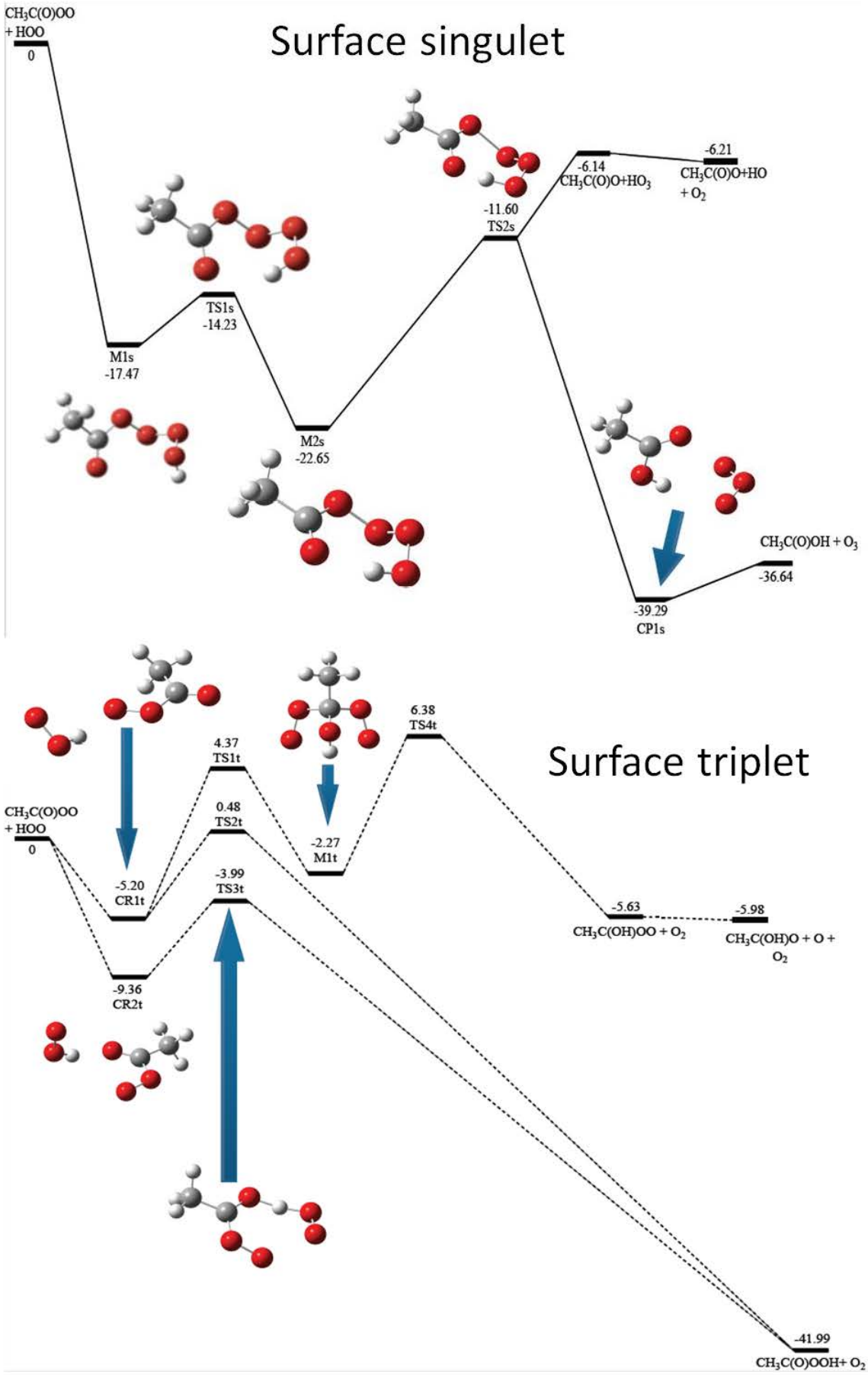


Figure III-64 : Surface d'énergie potentielle du système $CH_3C(O)OO\bullet$ + $\bullet OOH$.

Cette étude a permis de confirmer que les produits carbonés majoritaires sont bien l'acide acétique et l'acide peracétique. L'étude doit maintenant s'attacher à calculer précisément les constantes de vitesse pour les voies principales mises en évidence. Cependant, les simulations réalisées dans le chapitre IV, ont utilisé des constantes de vitesses pour la formation d'acide acétique et d'acide peracétique, basées sur le ratio expérimental obtenu par *LeCrâne et al. (2006)* à 298 K.

Par ailleurs, nous avons pris en compte la décomposition de l'acide acétique formé en utilisant :

- les résultats des calculs théoriques de *Duan et Page (1995)*, qui ont étudié les décompositions unimoléculaires principales de l'acide acétique en réalisant des calculs selon une méthode G2 modifiée (géométrie optimisée au niveau de théorie CASSCF(10,10)/6-31G* au lieu de MP2/6-31G* et calcul des fréquences au niveau de théorie CASSCF(10,10)/6-31G* au lieu de HF/6-31G*) :

$$CH_3C(O)OH \rightarrow CH_4 + CO_2$$
$$CH_3C(O)OH \rightarrow CH_2CO + H_2O$$

- ceux de *Huang et al. (2008)*, qui ont étudié expérimentalement à environ 7 Torr entre 255 et 355 K la réaction de décomposition bimoléculaire de l'acide acétique avec le radical hydroxyle :

$$CH_3C(O)OH + \bullet OH \rightarrow \bullet CH_3 + CO_2 + H_2O$$

L'ensemble des constantes de vitesse retenues est présenté dans le tableau III-55.

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$		
Réaction	A	n	E
$CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH \leftrightarrows CH_3C(O)OOH + O_2$	$7{,}2 \cdot 10^{12}$	0	0
$CH_3C(O)OO\bullet + \bullet OOH \leftrightarrows CH_3C(O)OH + O_2 + \bullet O\bullet$	$1{,}8 \cdot 10^{12}$	0	0
$CH_3C(O)OO\bullet + CH_3OO\bullet \leftrightarrows CH_3C(O)OH + HCHO + O_2$	$5{,}1 \cdot 10^{11}$	0	-1,4
$CH_3C(O)OH \leftrightarrows CH_4 + CO_2$	$7{,}08 \cdot 10^{13}$	0	74,6
$CH_3C(O)OH \leftrightarrows CH_2CO + H_2O$	$4{,}47 \cdot 10^{14}$	0	79,8
$CH_3C(O)OH + \bullet OH \leftrightarrows \bullet CH_3 + CO_2 + H_2O$	$3{,}24 \cdot 10^{10}$	0	-1,5

Tableau III-55 : Constantes de vitesse des réactions du mécanisme de formation et de consommation d'acide acétique. Les facteurs pré-exponentiels sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ ou en s^{-1} et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K.

3.3.2. Réactions de dismutation

Les réactions de dismutation des radicaux alkylperoxyles sont difficiles à déterminer, tant expérimentalement [*Shallcross et al. (2005)*] que par des calculs théoriques [*Dibble (2008)*]. La base C_0-C_2 comprend les réactions de dismutation des radicaux $CH_3OO\bullet$ et $C_2H_5OO\bullet$:

$$C_2H_5OO\bullet + C_2H_5OO\bullet \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CHO + O_2$$
$$CH_3OO\bullet + CH_3OO\bullet \rightarrow CH_3OH + HCHO + O_2$$

Les réactions de dismutation croisées n'étaient cependant pas prises en compte :

$$C_2H_5OO\bullet + CH_3OO\bullet \rightarrow C_2H_5OH + HCHO + O_2$$
$$C_2H_5OO\bullet + CH_3OO\bullet \rightarrow CH_3OH + CH_3CHO + O_2$$

Ces réactions ont donc été ajoutées, en supposant les constantes de vitesse de ces réactions égales à la constante de vitesse associée à la dismutation de $C_2H_5OO(\cdot)$ dans les mécanismes générés par EXGAS.

3.3.3. Mises à jour à partir de données de la littérature

Des travaux récents ont été utilisés pour améliorer les précisions de certaines réactions de la base C_0-C_2 :

► *You et al. (2007)* ont mené une étude théorique de la réaction $\bullet OOH + CO \leftrightarrows CO_2 + \bullet OH$. Les auteurs ont calculé la surface d'énergie potentielle du système •OOH + CO en employant les niveaux de théorie CCSD(T)/cc-pVTZ et CCSD(T)/cc-VQZ. Quelques structures présentant une contamination de spin élevée (diagnostic T1 légèrement supérieur à 0,02) ont été cependant calculées au niveau de théorie CAS-PT2(5,5)/aug-cc-pVTZ. Les auteurs ont déterminé une expression de la constante de vitesse de la réaction étudiée entre 300 et 2500 K (tableau III-56) et ont trouvé que celle-ci était indépendante de la pression jusqu'à 500 atm. Les valeurs de constante de vitesse obtenue sont en accord (écart de moins de 10 %) avec les valeurs expérimentales de *Mittal et al. (2006)* issues de l'analyse d'expériences d'oxydation de mélanges H_2/CO en machine à compression rapide entre 950 et 1100 K et entre 15 et 50 bar.

► *Vasudevan et al. (2005)* ont étudié expérimentalement la réaction $HCHO + \bullet OH \leftrightarrows \bullet CHO + H_2O$ entre 934 et 1670 K à une pression moyenne de 1,6 atm en tube à onde de choc. Ils ont déterminé la constante de vitesse de cette réaction dans ce domaine de température et ont utilisé les valeurs de la constante de vitesse déterminées par *Sivakumaran et al. (2003)* entre 202 et 399 K par la technique de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser, pour proposer une expression de la constante de vitesse valable dans le domaine de température 200-1670 K (tableau III-56) ;

► *DeSain et al. (2001a)* ont mesuré la constante de vitesse de la réaction globale $O_2 + \bullet CHO$ entre 296 et 673 K et entre 8 et 68 Torr par la technique de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser. La constante de vitesse dépend très faiblement de la température et aucun effet de pression n'a été observé. Dans la base C_0-C_2, nous ne considérons que la réaction $O_2 + \bullet CHO \leftrightarrows CO + \bullet OOH$ et c'est donc à cette dernière que nous avons attribué la constante de vitesse globale (tableau III-56).

	$k = AT(K)^n \exp(-E/(R \cdot T))$			
Réaction	A	n	E	k/k_{EXGAS}
$\bullet OOH + CO \leftrightarrows CO_2 + \bullet OH$	$1{,}57 \cdot 10^5$	2,18	17,9	1/10
$HCHO + \bullet OH \leftrightarrows \bullet CHO + H_2O$	$7{,}82 \cdot 10^7$	1,63	-1,1	0,70
$O_2 + \bullet CHO \leftrightarrows CO + \bullet OOH$	$3{,}67 \cdot 10^{12}$	0	0,05	0,63

Tableau III-56 : Constantes des vitesses mises à jour à partir de la littérature. Les facteurs pré-exponentiels sont en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et les énergies en kcal/mol. Les constantes ont été évaluées à 700 K.

Les nouvelles constantes de vitesse sont assez proches de celles utilisées par EXGAS (moins d'un facteur 2), sauf pour la réaction •OOH + CO ⇆ CO_2 + •OH pour laquelle une différence d'un ordre de grandeur est observée.

La réaction de décomposition de H_2O_2 a également été mise à jour d'après l'étude récente de *Troe (2011)*. Cette étude conduit à la détermination, par une analyse comparée des résultats de la littérature, à des expressions des constantes de vitesse directe et inverse et de constante d'équilibre, valables sur un large domaine de température et de pression. Nous avons utilisé l'expression de la constante de vitesse directe qui s'exprime de la façon suivante dans le formalisme de Troe [*Gilbert et al. (1983)*] :

$$\begin{cases} k_\infty(s^{-1}) = (2{,}0 \cdot 10^{12})T(K)^{0.9}\exp(-24534/T(K)) \\ k_0(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = [N_2](3{,}7 \cdot 10^{24})T(K)^{-2.3}\exp(-24534/T(K)) \\ F_c = 0.43 \\ \dfrac{\frac{k_0(M)}{[M]}}{\frac{k_0(N_2)}{[N_2]}} = 0{,}44, 0{,}68, 0{,}79, 1{,}00, 1{,}06, 5{,}1, 5{,}2 \text{ pour respectivement } M = He, Ar, O_2, N_2, CO_2, H_2O, H_2O_2 \end{cases}$$

La constante de vitesse à 1 bar à 700 K est plus élevée d'un facteur 36 par rapport à la constante EXGAS. Ces mêmes constantes à pression infinie et à 700 K sont dans un rapport de 4.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de calculs, basés sur des méthodes de chimie quantique, de propriétés thermodynamiques des espèces principales des mécanismes primaires de combustion du propane, du *n*-butane, du propène, et des butènes à basse température. Ces calculs ont permis de réévaluer des groupes de Benson impliquant des fonctions oxygénées, ainsi que des énergies de liaison.
De nouvelles corrélations structure-réactivité ont, par ailleurs, été établies pour prédire les paramètres cinétiques des réactions d'isomérisation des radicaux ROO• et R(OH)OO• respectivement en radicaux •QOOH et •Q(OH)OOH, ainsi que des décompositions de ces derniers en éthers cycliques. Des corrélations de type structure-réactivité des réactions d'addition sur l'oxygène, d'oxydation et des réactions du radical hydroxyle avec les alcènes ont été proposées à partir de données de la littérature. Des réactions spécifiques des mécanismes primaires du propane, du *n*-butane, du propène, et des butènes ont également été calculées.
Au niveau du mécanisme secondaire, un mécanisme de décomposition des éthers cycliques impliqués dans la combustion du propane à basse température a été élaboré. Les décompositions des hydroperoxydes et des ketohydroperoxydes ont également été étudiées en détail dans le cas de la combustion du propane, du *n*-butane et du propène. Enfin, la base C_0-C_2 a été revisitée en intégrant un mécanisme de formation de l'acide acétique, en ajoutant des réactions de dismutation et en mettant à jour les constantes de vitesse de certaines réactions à partir de travaux récents de la littérature.

Références

Asatryan et al. (2010)
ASATRYAN, R. et BOZZELLI, J.W. Chain Branching and Termination in the Low-Temperature Combustion of *n*-Alkanes: 2-Pentyl Radical + O_2, Isomerization and Association of the Second O_2. *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114, n° 29, p. 7693-7708.

Atkinson et Pitts (1975)
ATKINSON, R. et PITTS, J. N. Rate constants for the reaction of OH radicals with propylene and the butenes over the temperature range 297–425 K. *The Journal of Chemical Physics*, 1975, vol. 63, n° 8, p. 3591-3595.

Atkinson et al. (2006)
ATKINSON, R., BAULCH, D.L., COX, R.A., CROWLEY, J.N., HAMPSON, R.F., HYNES, R.G., JENKIN, M.E., KERR, J.A., ROSSI, M.J. et TROE, J. *Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry*, version web de février 2006. Disponible à l'adresse : http://rpw.chem.ox.ac.uk/IUPACsumm_web_latest.pdf.

Baldwin et al. (1982)
BALDWIN, R.R., HISHAM, M.W.M. et WALKER, R.W. Arrhenius parameters of elementary reactions involved in the oxidation of neopentane. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 1982, vol. 78, n° 5, p. 1615-1627.

Brocard et al. (1983)
BROCARD, J.C., BARONNET, F. et O'NEAL, H.E. Chemical kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Combustion and Flame*, 1983, vol. 52, p. 25-35.

Buda et al. (2005)
BUDA, F., BOUNACEUR, R., WARTH, V., GLAUDE, P.A., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C4 to C10 between 600 and 1200 K. *Combustion and Flame*, 2005, vol. 142, n° 1-2, p. 170-186.

Butkovskaya et al. (2004)
BUTKOVSKAYA, N.I., KUKUI, A. et LE BRAS, G. Branching Fractions for H_2O Forming Channels of the Reaction of OH Radicals with Acetaldehyde. *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, n° 7, p. 1160-1168.

Cameron et al. (2002)
CAMERON, M., SIVAKUMARAN, V., DILLON, T.J. et CROWLEY, J.N. Reaction between OH and CH_3CHO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, vol. 4, n° 15, p. 3628-3638.

Chan et al. (1998)
CHAN, W.T., HAMILTON, I.P. et PRITCHARD, H.O. Self-abstraction in aliphatic hydroperoxyl radicals. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1998, vol. 94, n° 16, p. 2303-2306.

Chan et al. (1999)
CHAN, W.T., PRITCHARD, H.O. et HAMILTON, I.P. Dissociative ring-closure in aliphatic hydroperoxyl radicals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, vol. 1, n° 16, p. 3715-3719.

Cramer et al. (1995)
CRAMER, C.J., DULLES, F.J., GIESEN, D.J. et ALMLÖF, J. Density functional theory: excited states and spin annihilation. *Chemical Physics Letters*, 1995, vol. 245, n° 2–3, p. 165-170.

DeSain et al. (2001a)
DESAIN, J.D., JUSINSKI, L.E., HO, A.D. et TAATJES, C.A. Temperature dependence and deuterium kinetic isotope effects in the HCO(DCO)+O_2 reaction between 296 and 673 K. *Chemical Physics Letters*, 2001, vol. 347, n° 1-3, p. 79-86.

DeSain et al. (2001b)
DESAIN, J.D., TAATJES, C.A., MILLER, J.A., KLIPPENSTEIN, S.J. et HAHN, D.K. Infrared frequency-modulation probing of product formation in alkyl plus O_2 reactions - Part IV. Reactions of propyl and butyl radicals with O_2. *Faraday Discussions*, 2001, vol. 119, p. 101-120.

DeSain et al. (2003)
DESAIN, J.D., KLIPPENSTEIN, S.J., MILLER, J.A. et TAATJES, C.A. Measurements, theory, and modeling of OH formation in ethyl + O_2 and propyl + O_2 reactions. *J. Phys. Chem. A*, 2003, vol. 107, n° 22, p. 4415-4427.

Dibble (2008)
DIBBLE, T.S. Failures and limitations of quantum chemistry for two key problems in the atmospheric chemistry of peroxy radicals. *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, n° 23, p. 5837-5848.

Duan et Page (1995)
DUAN, X. et PAGE, M. Theoretical Investigation of Competing Mechanisms in the Thermal Unimolecular Decomposition of Acetic Acid and the Hydration Reaction of Ketene. *J. Am. Chem. Soc*, 1995, vol. 117, n° 18, p. 5114-5119.

Gilbert et al. (1983)
GILBERT, R.G., LUTHER, K. et TROE, J. Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1983, vol. 87, n° 2, p. 169-177.

Gonzalez et al. (2012)
Gonzalez, J., Ruiz-Lopez, M., Sirjean, B., Fournet, R. et Battin-Leclerc, F. The reaction of $CH_3C(O)OO$ with HO_2, a multireferential study. *En cours de rédaction.*

Goos et al. (2011)
GOOS, E., BURCAT, A. et RUSCIC, B. Ideal Gas Thermochemical Database with updates from Active Thermochemical Tables. Disponible à l'adresse : ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics. Consulté le 12 septembre 2011.

Halkier et al. (1998)
HALKIER, A., HELGAKER, T., JØRGENSEN, P., KLOPPER, W., KOCH, H., OLSEN, J. et WILSON, A.K. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N_2, and H_2O. *Chemical Physics Letters*, 1998, vol. 286, n° 3–4, p. 243-252.

Huang et al. (2008)
HUANG, Y.W., DRANSFIELD, T.J., MILLER, J.D., ROJAS, R.D., CASTILLO, X.G. et ANDERSON, J.G. Experimental Study of the Kinetics of the Reaction of Acetic Acid with Hydroxyl Radicals from 255 to 355 K. *J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 113, n° 2, p. 423-430.

Hughes et al. (1992)
HUGHES, K.J., HALFORD-MAW, P.A., LIGHTFOOT, P.D., TURÁNYI, T. et PILLING, M.J. Direct measurements of the neopentyl peroxy-hydroperoxy radical isomerisation over the temperature range 660-750 K. *Symposium (International) on Combustion*, 1992, vol. 24, n° 1, p. 645-652.

Kuwata et al. (2007)
KUWATA, K.T., DIBBLE, T.S., SLIZ, E. et PETERSEN, E.B. Computational studies of intramolecular hydrogen atom transfers in the β-hydroxyethylperoxy and β-hydroxyethoxy radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 23, p. 5032-5042.

Le Crâne et al. (2006)
LE CRANE, J.P., RAYEZ, M.T., RAYEZ, J.C. et VILLENAVE, E. A reinvestigation of the kinetics and the mechanism of the $CH_3C(O)O_2$+ HO_2 reaction using both experimental and theoretical approaches. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, n° 18, p. 2163.

Luo (2002)
LUO, Y.R. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. CRC Press, 2002. ISBN 0849315891.

Mandalo et al. (2005)
MANDADO, M., MOSQUERA, R.A. et VAN ALSENOY, C. Topological study of intramolecular hydrogen bonding in β-hydroxyethylperoxy radical and β-hydroxyethoxy radical along its dissociation pathway. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, n° 18, p. 3290-3296.

Maricq et Szente (1996)
MARICQ, M.M. et SZENTE, J.J. The $CH_3C(O)O_2$ Radical. Its UV Spectrum, Self-Reaction Kinetics, and Reaction with CH_3O_2. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, n° 11, p. 4507-4513.

Mittal et al. (2006)
MITTAL, G., SUNG, C.J. et YETTER, R.A. Autoignition of H_2/CO at elevated pressures in a rapid compression machine. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2006, vol. 38, n° 8, p. 516–529.

Miyoshi (2011)
MIYOSHI, A. Systematic computational study on the unimolecular reactions of alkylperoxy (RO_2), hydroperoxyalkyl (QOOH), and hydroperoxyalkylperoxy (O_2QOOH) radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, n° 15, p. 3301-3325.

Muller et al. (1995)
MULLER, C., MICHEL, V., SCACCHI, G. et CÔME, G.M. THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. *Journal de chimie physique*, 1995, vol. 92, n° 5, p. 1154-1178.

Olivella et Solé (2004)
OLIVELLA, S. et SOLÉ, A. Unimolecular decomposition of β-hydroxyethylperoxy radicals in the HO-initiated oxidation of ethene: A theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, n° 52, p. 11651-11663.

Peeters (1999)
PEETERS, J. Theoretical investigation of the role of intramolecular hydrogen bonding in β-hydroxyethoxy and β-hydroxyethylperoxy radicals in the tropospheric oxidation of ethene. *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, n° 12, p. 1768-1775.

Prabhu et al. (1996)
PRABHU, S.K., BHAT, R.K., MILLER, D.L. et CERNANSKY, N.P. 1-Pentene oxidation and its interaction with nitric oxide in the low and negative temperature coefficient regions. *Combustion and Flame*, 1996, vol. 104, n° 4, p. 377-390.

Raúl et al. (2001)
RAÚL A.I., J., MORA-DIEZ, N., BOYD, R.J. et VIVIER-BUNGE, A. On the Importance of Prereactive Complexes in Molecule−Radical Reactions: Hydrogen Abstraction from Aldehydes by OH. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, n° 9, p. 2018-2024.

Robertson et al. (1997)
ROBERTSON, S.H., SEAKINS, P.W. et PILLING, M.J. Elementary reactions. In : *Comprehensive Chemical Kinetics: low-temperature combustion and auto-ignition* (Pilling M.J). Amsterdam : Elsevier, 1997.

Sahetchian et al. (1992)
SAHETCHIAN, K.A., RIGNY, R., TARDIEU DE MALEISSYE, J., BATT, L., ANWAR KHAN, M. et MATHEWS, S., 1992. The pyrolysis of organic hydroperoxides (ROOH). *Symposium (International) on Combustion*, 1992, vol. 24, n° 1, p. 637-643.

Shallcross et al. (2005)
SHALLCROSS, D.E., RAVENTOS-DURAN, M.T., BARDWELL, M.W., BACAK, A., SOLMAN, Z. et PERCIVAL, C.J. A semi-empirical correlation for the rate coefficients for cross- and self-reactions of peroxy radicals in the gas-phase. *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, n° 4, p. 763-771.

Sharma et al. (2010)
SHARMA, S., RAMANS, S. et GREEN, W.H. Intramolecular hydrogen migration in alkylperoxy and hydroperoxyalkylperoxy radicals: Accurate treatment of hindered rotors. *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114, n° 18, p. 5689-5701.

Sivakumaran et al. (2003)
SIVAKUMARAN, V., HÖLSCHER, D., DILLON, T.J. et CROWLEY, J.N.
Reaction between OH and HCHO: temperature dependent rate coefficients (202-399 K) and product pathways (298 K). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, vol. 5, n° 21, p. 4821.

Smith et al. (1985)
SMITH, G.P., FAIRCHILD, P.W., JEFFRIES, J.B. et CROSLEY, D.R. Laser pyrolysis/laser fluorescence studies of high-temperature reaction rates: description of the method and results for hydroxyl + methane, propane, and propylene. *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, n° 7, p. 1269-1278.

Sun et al. (2007)
SUN, H., BOZZELLI, J.W. et LAW, C.K. Thermochemical and kinetic analysis on the reactions of O_2 with products from OH addition to isobutene, 2-hydroxy-1,1-dimethylethyl, and 2-hydroxy-2-methylpropyl Radicals: HO_2 formation from oxidation of neopentane, Part II. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 23, p. 4974-4986.

Sun et Law (2010)
SUN, H. et LAW, C.K. Kinetics of hydrogen abstraction reactions of butene isomers by OH radical. *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114, n° 45, p. 12088-12098.

Touchard (2005)
TOUCHARD, S. *Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences.* Th. Sciences. 2005. INP Lorraine.

Troe (2011)
TROE, J. The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide III.: Analysis and representation of the temperature and pressure dependence over wide ranges. *Combustion and Flame*, 2011, vol. 158, n° 4, p. 594-601.

Tully (1988)
TULLY, F.P. Hydrogen-atom abstraction from alkenes by OH, ethene and 1-butene. C*hemical Physics Letters*, 1988, vol. 143, n° 5, p. 510-514.

Tully et Goldsmith (1985)
TULLY, F.P. et GOLDSMITH, J.E.M. Kinetic study of the hydroxyl radical-propene reaction. *Chemical Physics Letters*, 1985, vol. 116, n° 4, p. 345-352.

Vasu et al. (2010)
VASU, S.S., HONG, Z., DAVIDSON, D.F., HANSON, R.K. et GOLDEN, D.M. Shock tube/laser absorption measurements of the reaction rates of OH with ethylene and propene. *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114, n° 43, p. 11529-11537.

Vasu et al. (2011)
VASU, S.S., HUYNH, L.K., DAVIDSON, D.F., HANSON, R.K. et GOLDEN, D.M. Reactions of OH with butene isomers: Measurements of the overall rates and a theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, n° 12, p. 2549-2556.

Vasudevan et al. (2005)
VASUDEVAN, V., DAVIDSON, D.F. et HANSON, R.K. Direct measurements of the reaction OH + CH_2O → HCO + H_2O at high temperatures. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2005, vol. 37, n° 2, p. 98–109.

Verdicchio et al. (2012)
VERDICCHIO, M., LAGANA, A., CORD, M., SIRJEAN, B., FOURNET, R., BATTIN-LECLERC, F. Ab initio study of cyclic ether formation from hydroxyperoxy alkyl radicals: failure of single-reference methods? Présentation sous forme de poster lors du 34e International Symposium on Combustion, Warsaw, 2012.

Villano et al. et al. (2011)
VILLANO, S.M., HUYNH, L.K., CARSTENSEN, H.-H. et DEAN, A.M. High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O_2 Reactions. 1. The Dissociation, Concerted Elimination, and Isomerization Channels of the Alkyl Peroxy Radical. *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, n° 46, p. 13425-13442.

Villano et al. (2012)
VILLANO, S.M., HUYNH, L.K., CARSTENSEN, H.H. et DEAN, A.M. High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O_2 Reactions. 2. The Isomerization, Cyclic Ether Formation, and β-Scission Reactions of Hydroperoxy Alkyl Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, n° 21, p. 5068-5089.

Wang et al. (2003)
WANG, J., CHEN, H., GLASS, G.P. et CURL, R.F. Kinetic Study of the Reaction of Acetaldehyde with OH. *J. Phys. Chem. A*, 2003, vol. 107, n° 49, p. 10834-10844.

Wijaya et al. (2003)
WIJAYA, C.D., SUMATHI, R. et GREEN, W.H. Thermodynamic properties and kinetic parameters for cyclic ether formation from hydroperoxyalkyl radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2003, vol. 107, n° 24, p. 4908-4920.

You et al. (2007)
YOU, X., WANG, H., GOOS, E., SUNG, C.J. et KLIPPENSTEIN, S.J. Reaction Kinetics of CO + HO_2 → Products: Ab Initio Transition State Theory Study with Master Equation Modeling. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 19, p. 4031-4042.

Zádor et al. (2009a)
ZÁDOR, J., FERNANDES, R.X., GEORGIEVSKII, Y., MELONI, G., TAATJES, C.A. et MILLER, J.A. The reaction of hydroxyethyl radicals with O_2: A theoretical analysis and experimental product study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, vol. 32, n° 1, p. 271-277.

Zádor et al. (2009b)
ZÁDOR, J., JASPER, A.W. et MILLER, J.A. The reaction between propene and hydroxyl. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, n° 46, p. 11040-11053.

Zádor et al. (2011)
ZÁDOR, J., TAATJES, C.A. et FERNANDES, R.X. Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, vol. 37, n° 4, p. 371-421.

Zhu et al. (2007)
ZHU, L., BOZZELLI, J.W. et KARDOS, L.M. Thermochemical Properties, $\Delta_f H°(298)$, S°(298), and $C_p°(T)$, for *n*-Butyl and *n*-Pentyl Hydroperoxides and the Alkyl and Peroxy Radicals, Transition States, and Kinetics for Intramolecular Hydrogen Shift Reactions of the Peroxy Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, n° 28, p. 6361-6377.

Ziegler et al. (1977)
ZIEGLER, T., RAUK, A. et BAERENDS, E.J. On the calculation of multiplet energies by the hartree-fock-slater method. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 1977, vol. 43, n° 3, p. 261-271.

Chapitre -IV-

Simulations de la combustion du propane et du *n*-butane : prise en compte des nouvelles corrélations

Dans le paragraphe 6.1. du chapitre I, nous avons comparé les résultats de simulations de la combustion du propane et du *n*-butane à basse température, basées sur les mécanismes générés par EXGAS, avec des résultats expérimentaux de la littérature. Des écarts entre les données prédites par les simulations et les données expérimentales ont motivé la réévaluation d'un certain nombre de données thermodynamiques et cinétiques.

Les donnés réévaluées, présentées dans le chapitre III, ont été intégrées à des mécanismes générés par EXGAS afin de réaliser des simulations permettant d'en observer l'effet sur la prédiction de la réactivité et de la formation de produits majoritaires mais aussi minoritaires. Les mécanismes de combustion du propane et du *n*-butane ainsi construits comprennent le mécanisme primaire détaillé de la décomposition de leurs alcènes conjugués (propène pour le propane, 1- et 2-butènes pour le *n*-butane). Nous avons vu (paragraphes 1.1 et 1.2 du chapitre III) que l'ensemble des propriétés thermodynamiques des espèces principales des mécanismes primaires des alcanes et des alcènes considérés ont été calculées dans le cadre de ce travail. Afin de limiter les imprécisions, nous avons directement intégré ces résultats de calcul dans les mécanismes, plutôt que de prédire ces propriétés à partir des groupes de Benson et des énergies de liaison déduites de ces mêmes données.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des simulations basées sur ces mécanismes. Nous commençons par présenter la prédiction de la réactivité globale, en étudiant la sensibilité par rapport à certaines données thermodynamiques ou cinétiques, puis celle de la formation de produits primaires et non-primaires. Enfin, des analyses de vitesse mettant en évidence les voies réactionnelles importantes seront analysées. La nomenclature suivante sera adoptée : les mécanismes générés par EXGAS seront appelés les mécanismes de type 1, et ceux intégrant les résultats des calculs de chimie quantique présentés dans le chapitre III (à l'exception du sous-mécanisme de décomposition des éthers cycliques, discuté dans le paragraphe 2.1.) seront appelés les mécanismes de type 2. Des mécanismes de type 3 et 4 seront également définis dans ce chapitre, qui correspondent à des modifications apportées au mécanisme de type 2.

1. Prédiction de la réactivité globale

Dans cette partie, nous présentons la prédiction de la réactivité globale. Les mécanismes de type 2 ont tout d'abord été utilisés pour simuler les résultats obtenus en réacteurs agités à jets gazeux présentés dans le paragraphe 6.1. du chapitre I. Une analyse de sensibilité des données thermodynamiques et cinétiques nouvellement calculées a été effectuée et a conduit à prendre en compte une modification portant sur la formation des éthers cycliques (voir paragraphes 1.2. et 1.1.2.), conduisant à l'élaboration de mécanismes légèrement modifiés (mécanismes de type 3). Au final ce sont ces derniers mécanismes qui ont été systématiquement utilisés dans la suite de ce travail pour réaliser l'ensemble des simulations.

1.1. Simulations des expériences en réacteur agité à jets gazeux

1.1.1. Courbes de réactivité

Les conditions expérimentales de ces expériences ont été décrites dans le paragraphe 6.1. du chapitre I et sont brièvement rappelées ici. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur agité à jets gazeux en quartz d'un volume d'environ 90 cm^3, pouvant être considéré comme parfaitement agité. Le temps de passage était de 6 s et la pression de 1 bar. La température variait de 550 à 730 K dans le cas du propane, et de 550 à 800 K dans le cas du *n*-butane. Les mélanges stœchiométriques alcane/oxygène ont été dilués dans l'hélium pour les expériences réalisées à Nancy et dans l'argon pour celles réalisées à Hefei. La fraction molaire d'alcane à l'entrée du réacteur était de 12% dans le cas du propane et de 4% dans le cas du *n*-butane.
Les techniques analytiques utilisées sont la chromatographie en phase gazeuse couplée à des détections par ionisation de flamme ou par conductivité thermique, et à la spectroscopie de masse dans le cas des expériences réalisées à Nancy, et la spectrométrie de masse à temps de vol avec ionisation par radiation synchrotron dans le cas des expériences réalisées à Hefei. Rappelons que ces deux méthodes sont complémentaires :

→ la première permet une bonne quantification d'un nombre plus réduit d'espèces ;

→ la seconde permet de détecter un grand nombre d'espèces, bien que la quantification puisse parfois être rendue difficile par la méconnaissance de la section efficace et que la séparation des isomères soit plus difficile qu'avec la chromatographie en phase gazeuse.

Les courbes de réactivité prédites à partir des mécanismes de type 1 et 2 sont présentées dans les figures IV-1 et IV-2.

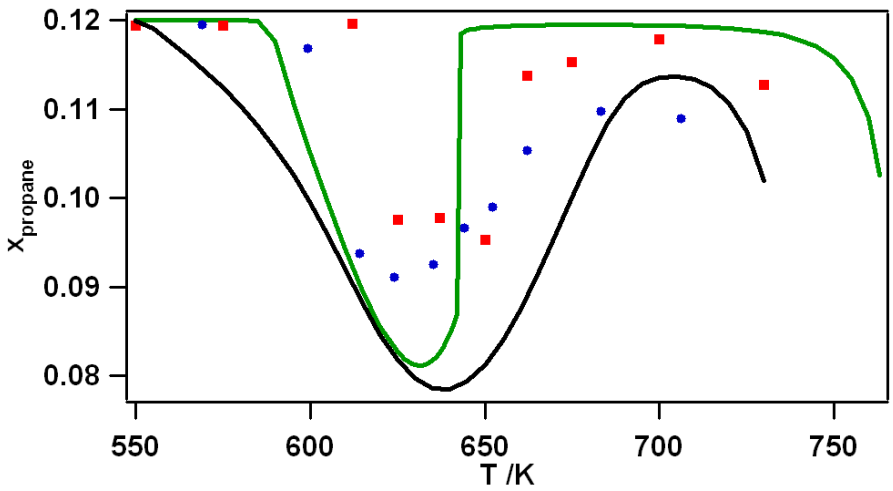


Figure IV-1 : Réactivité globale expérimentale (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulées (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 2) pour la combustion du propane à basse température.

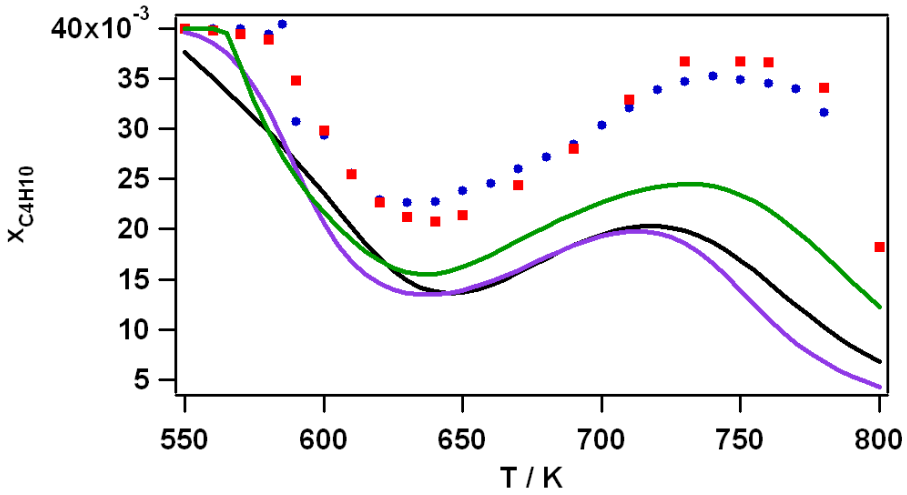


Figure IV-2 : Réactivité globale expérimentale (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulées (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 2, trait violet = mécanisme de Healy et al. (2010)*) pour la combustion du* n-*butane à basse température.*

Dans le cas du propane, la simulation basée sur le mécanisme de type 2 prédit une réactivité quasiment nulle en dessous de 585 K, ce qui correspond bien aux observations expérimentales. Ce n'est pas le cas pour la simulation basée sur le mécanisme de type 1. Au niveau du coefficient négatif de température (NTC), la réactivité augmente un peu trop rapidement (écart de 15 K environ), jusqu'à une valeur un peu trop importante puis remonte de façon très rapide. Notons que les valeurs expérimentales présentent une certaine dispersion, ce qui rend l'estimation du profil expérimental de la fin du NTC difficile. Globalement, la réactivité observée avec le nouveau mécanisme est plus conforme aux observations expérimentales. Notamment, en dessous de 640 K, la simulation basée sur le mécanisme de type 2 fournit de bien meilleurs résultats (réactivité plus faible) que celle basée sur le mécanisme de type 1.

Dans le cas du *n*-butane, le profil de réactivité du mécanisme de type 2 est similaire à celui du mécanisme de type 1 (mais aussi du mécanisme de *Healy et al. (2010)*, voir paragraphe 6.1. du chapitre I), et qualitativement cohérent avec les profils expérimentaux. Cependant, la réactivité augmente un peu trop tôt et de façon trop importante, et ne diminue pas suffisamment à la fin du NTC, avec des écarts de réactivité notables à partir de 720 K. Par rapport au mécanisme de type 1, la réactivité est cependant mieux prédite en-dessous de 580 K, avec notamment une réactivité quasiment nulle en-dessous de 565 K en accord avec les données expérimentales. La réactivité est moins bien prédite de 580 à 625 K puis mieux décrite au-delà. En particulier, la fin du NTC est prédite avec davantage de précision (730 K pour le mécanisme de type 2 contre 720 K pour le mécanisme de type 1, la valeur expérimentale étant d'environ 735 K).

Ces résultats montrent une amélioration certaine de l'accord entre l'expérience et la simulation pour les modèles incluant les nouvelles corrélations (modèles de type 2) sans toutefois obtenir des résultats entièrement satisfaisants dans le cas du *n*-butane. Dans le cadre d'une collaboration avec A. Tomlin de l'Université de Leeds, une analyse de sensibilité globale des paramètres cinétiques sur la réactivité a été effectuée à 750 K sur un mécanisme intégrant la majeure partie des réévaluations présentées dans le chapitre III [*Cord et al. (2012a)*]. Confirmant l'analyse de sensibilité linéaire, cette analyse met en évidence l'importance de la seconde addition sur l'oxygène et de nombreuses réactions impliquant la

formation de H_2O_2. La sensibilité de la réactivité par rapport aux propriétés thermodynamiques n'a cependant pas été étudiée. Nous allons maintenant tester la sensibilité de certains paramètres thermodynamiques et cinétiques réévalués dans le cadre de ce travail (chapitre III) sur la réactivité globale en considérant le cas de la combustion du *n*-butane à basse température.

1.1.2. Analyse de sensibilité dans le cas de la combustion du *n*-butane à basse température

Ainsi qu'il a été mentionné dans le chapitre III, les calculs de chimie quantique, associés à l'utilisation de méthodes de la thermodynamique statistique, entraînent inévitablement une imprécision sur les calculs d'énergie et d'entropie, conduisant par là-même à une incertitude sur les données thermodynamiques et cinétiques. L'objectif de ce paragraphe consiste donc à mettre en évidence l'importance de ces imprécisions sur la réactivité globale en utilisant des modifications des données thermodynamiques et cinétiques compatibles avec les imprécisions des calculs.

La sensibilité de la réactivité par rapport aux données thermodynamiques a tout d'abord été testée en modifiant les constantes d'équilibre des réactions d'addition sur l'oxygène du mécanisme primaire (voir paragraphe 3.1. du chapitre I) :

$$R\bullet + O_2 \leftrightarrows ROO\bullet \quad (1)$$

$$\bullet QOOH + O_2 \leftrightarrows \bullet OOQOOH \quad (2)$$

Ces réactions sont importantes puisqu'il s'agit respectivement du premier et du dernier équilibre de la séquence d'additions sur l'oxygène et d'isomérisations (les radicaux •OOQOOH réagissant ensuite de façon irréversible par la formation d'un α-$U(OOH)_2$ instable conduisant à la formation d'un ketohydroperoxyde et d'un radical hydroxyle).

Etant donné que les radicaux R• sont produit de façon irréversible (métathèse de l'alcane avec le radical hydroxyle) et que les radicaux •OOQOOH réagissent de façon irréversible, il est possible de modifier les constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) en jouant sur l'énergie libre des radicaux R• et •OOQOOH, sans que cela n'influe sur les autres équilibres de la séquence d'additions sur l'oxygène et d'isomérisations. L'analyse de sensibilité a ainsi été réalisée en modifiant les entropies des radicaux R• et •OOQOOH de façon à diminuer les constantes d'équilibre d'un facteur 2 constant sur l'ensemble de la gamme de température, soit une augmentation de l'entropie de Rln2 dans le cas des radicaux R• et une diminution de l'entropie de la même quantité dans le cas des radicaux •OOQOOH.

Les résultats de simulation correspondant sont présentés sur la figure IV-3.

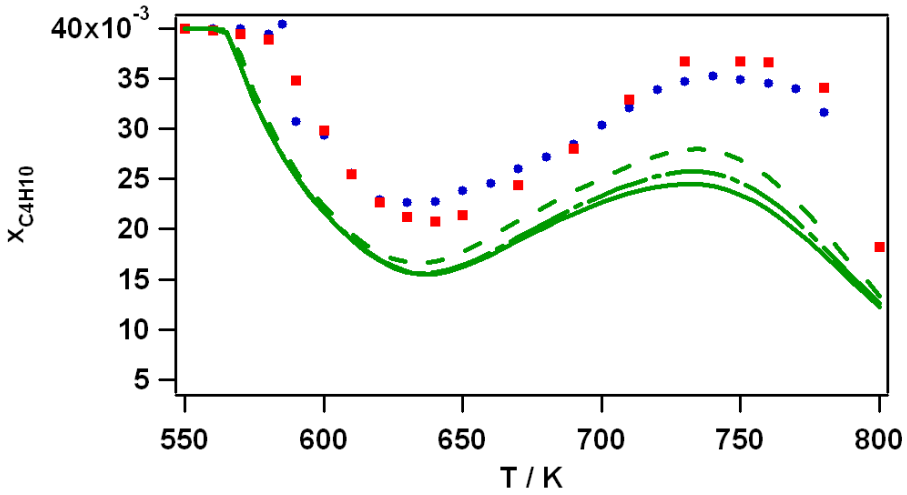


Figure IV-3 : Sensibilité de la réactivité par rapport aux constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) (trait continu = mécanisme de type 2, pointillés = modification des entropies des radicaux R•, trait mixte = modification des entropies des radicaux •OOQOOH). Dans chaque cas, les entropies de l'ensemble des radicaux du type considéré à 3 et 4 atomes de carbone ont été modifiées. Pour les radicaux R•, elles ont été augmentées de Rln2 ; pour les radicaux •OOQOOH, elles ont été diminuées de la même quantité.

Nous observons que ces paramètres thermodynamiques jouent un rôle, principalement aux plus hautes températures (entre 700 et 800 K). Les radicaux R• influent davantage sur la réactivité, et ce sur une gamme de température plus étendue que les radicaux •OOQOOH. Par ailleurs, l'analyse réalisée par A. Tomlin a montré l'importance des données cinétiques des réactions de la seconde addition sur l'oxygène (paragraphe 1.1.1.) [*Cord et al. (2012a)*]. Ces réactions ont donc été considérées dans le cadre de notre analyse de sensibilité, ainsi que la première addition sur l'oxygène et les réactions d'oxydation (figure IV-4 et IV-5).

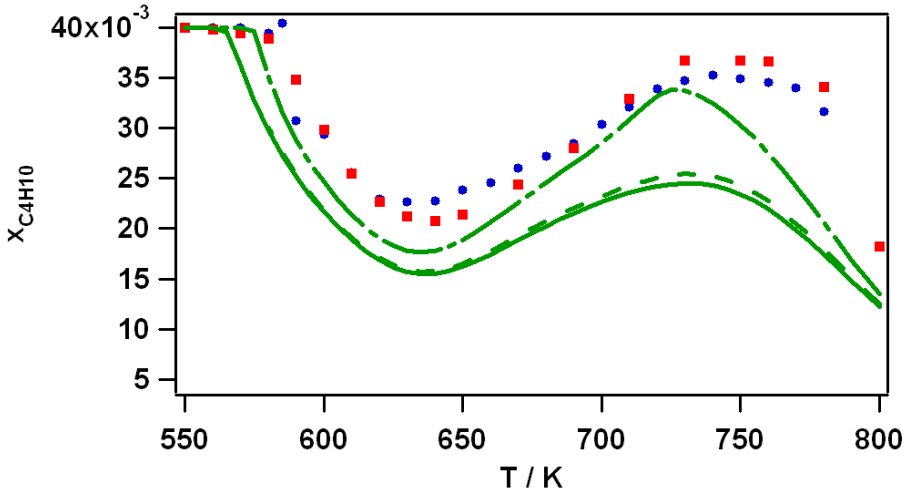


Figure IV-4 : Sensibilité de la réactivité par rapport à la cinétique de la première et la seconde addition d'oxygène des espèces à 3 et 4 atomes de carbone (trait continu = mécanisme de type 2, pointillés = modification des constantes de vitesse de la première addition d'oxygène, trait mixte = modification des constantes de vitesse de la seconde addition d'oxygène). Les constantes de vitesse ont été divisées par un facteur 2.

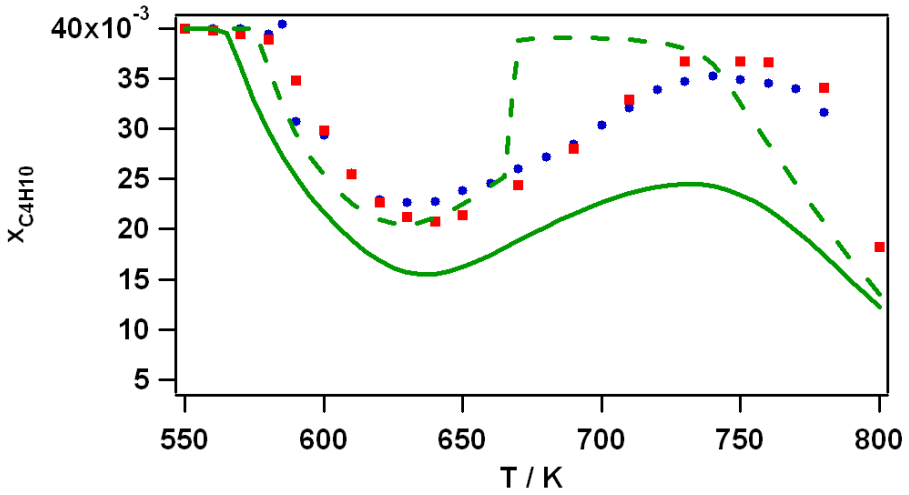


Figure IV-5 : Sensibilité de la réactivité par rapport à la cinétique des réactions d'oxydation des radicaux R• et ROO• à 3 et 4 atomes de carbone (trait continu = mécanisme de type 2, pointillés = modification des constantes de vitesse des réactions d'oxydation). Les constantes de vitesse ont été multipliées par un facteur 2.

Les résultats de simulation montrent que la modification d'un facteur 2 des constantes de vitesse des secondes additions sur l'oxygène conduit à un très bon accord de la réactivité jusqu'à 730 K (figure IV-4). Notre analyse confirme ainsi celle effectuée en collaboration avec A. Tomlin qui mettait en évidence la sensibilité de la réactivité par rapport à la cinétique de ces réactions. Nous observons que cette sensibilité est importante sur l'ensemble du domaine de température et joue de façon très importante au-delà de 650 K. La cinétique de la première addition sur l'oxygène semble par contre être un paramètre assez peu sensible. La cinétique des réactions d'oxydation exerce quant à elle une influence notable sur l'ensemble du domaine de température et notamment au-delà de 670 K. A cette température, la réactivité chute de façon brutale puis reste très faible jusqu'à 730 K.

Les tendances observées sur les figures IV-4 et IV-5 s'expliquent par le fait que la seconde addition sur l'oxygène permet, par la décomposition ultérieure des •OOQOOH, une très forte augmentation de la quantité de radicaux réactifs produits, tandis que l'oxydation conduit à la formation de H_2O_2, peu réactif aux températures considérées. Par ailleurs, il peut paraître surprenant que la réactivité ne soit pas aussi sensible par rapport aux propriétés thermodynamiques de la seconde addition sur l'oxygène (figure IV-3) que par rapport à ses propriétés cinétiques (figure IV-4). Pour expliquer cette constatation, rappelons le lien existant entre la constante d'équilibre et les constantes de vitesse directe et inverse (chapitre I, paragraphe 5.2.) :

$$K_C = \frac{k_{directe}}{k_{inverse}} \cdot c_0^{-\Delta n} \qquad (4.1)$$

D'après cette formule, diminuer par 2 la constante d'équilibre à constante de vitesse directe constante revient à augmenter du même facteur la constante de vitesse inverse, alors que diminuer par 2 la constante de vitesse directe en gardant la constante d'équilibre constante conduit à diminuer du même facteur la constante de vitesse inverse. Nous avons vu que le radical •OOQOOH se décompose de façon irréversible pour former un ketohydroperoxyde (KHP) :



(2')

Le radical •OOQOOH peut donc réagir soit par la formation d'un KHP, soit par décomposition en redonnant de l'oxygène. Or, le calcul montre que la constante de vitesse de la première réaction (k_2) est plus rapide que celle de la seconde (k_{-1}) (facteur de 4 pour le radical $CH_3CH(OO•)CH_2CH_2OOH$ et de 9 pour le radical $CH_3CH(OOH)CH_2CH_2OO•$ à 720 K). Ainsi, l'augmentation de la constante de vitesse k_{-1} influe assez peu sur la réactivité, alors que la modification de la constante de vitesse directe (k_1) aura un effet important sur la production de radicaux •OOQOOH et donc d'agent de branchement. Ceci explique la sensibilité particulièrement importante des données cinétiques par rapport aux données thermodynamiques des secondes additions sur l'oxygène.

La corrélation structure-réactivité proposée dans le cadre de ce travail pour évaluer les paramètres cinétiques associés aux réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation se base sur des données de référence associées à des systèmes R• + O_2 (chapitre III, paragraphe 2.1.4.). Du fait de la forte sensibilité mise en évidence, il pourrait être utile de construire des corrélations se basant sur des données de références associées spécifiquement à la seconde addition sur l'oxygène. Une étude très récente de Klippenstein et ses collaborateurs [*Goldsmith et al. (2012)*], dans le cas du propane, a permis de calculer la surface d'énergie potentielle au niveau de théorie QCISD(T)/CBS du système O_2 + •QOOH et d'évaluer les constantes de vitesse du système en résolvant l'équation maîtresse par la méthode RRKM entre 400 et 1500 K et entre 0,01 et 100 atm. Malheureusement, ces données n'ont pu être analysées et insérées dans nos mécanismes mais il serait très intéressant de pouvoir les prendre en compte par la suite dans nos modèles.

La figure IV-6 présente l'impact sur la réactivité de l'addition du mécanisme de formation d'acide acétique (chapitre III, paragraphe 3.3.1.) et de l'utilisation des données cinétiques de *Troe (2011)* pour la réaction de décomposition de H_2O_2 (chapitre III, paragraphe 3.3.3.).

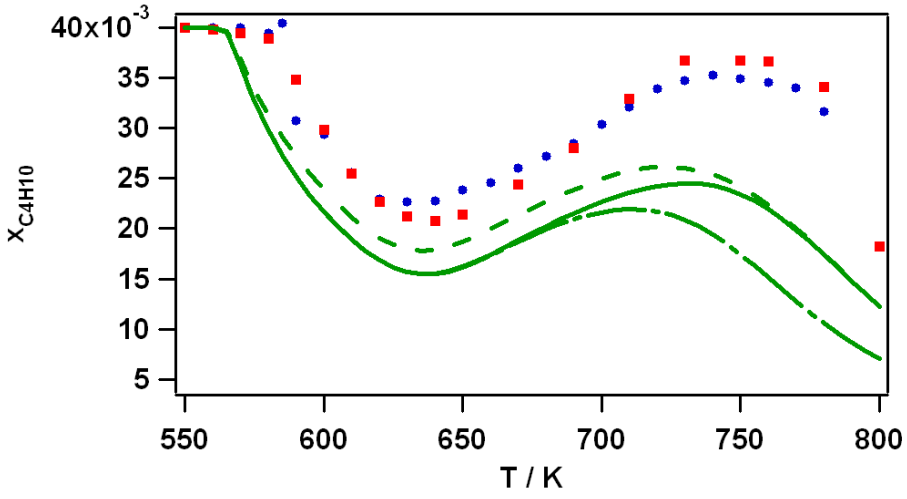


Figure IV-6 : Sensibilité de la réactivité par rapport à l'introduction du mécanisme de formation d'acide acétique (trait continu = mécanisme de type 2, pointillés = mécanisme de type 2, prenant en compte les réévaluations du chapitre III exceptée la formation d'acide acétique) et de la modification de la constante de vitesse de la réaction de décomposition de H_2O_2 (trait mixte = mécanisme de type 2, prenant en compte les réévaluations du chapitre III exceptée celle concernant la décomposition de H_2O_2).

Chacune des deux modifications montre un impact non négligeable mais dans des domaines de températures différents. En effet, le mécanisme de formation de l'acide acétique à un impact sur la réactivité globale pour des températures inférieures à 730 K tandis que la réaction de décomposition de H_2O_2 modifie la réactivité uniquement au-delà de 700 K. Le mécanisme de formation d'acide acétique (figure IV-7) favorise l'augmentation de la réactivité.

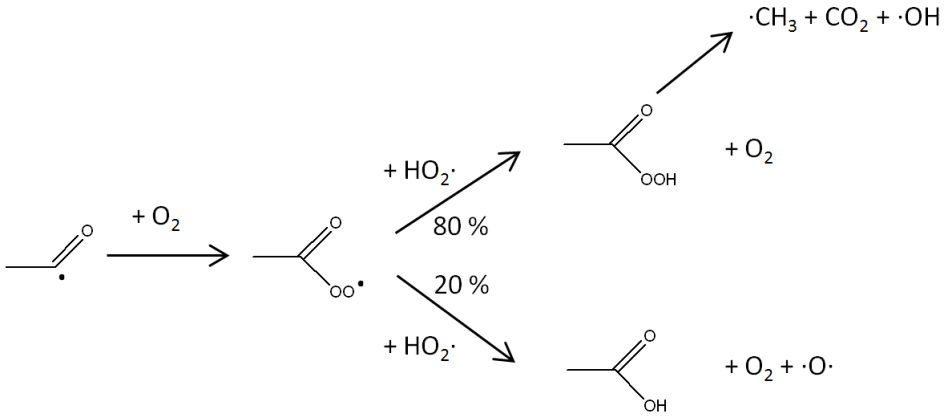


Figure IV-7 : Mécanisme de production d'acide acétique.

L'impact du mécanisme de formation d'acide acétique s'explique par le fait que la réaction formant l'acide acétique à partir de $CH_3C(O)OO•$ conduit à la production d'oxygène atomique biradicalaire très réactif, alors que la réaction concurrente produit l'acide peracétique qui se décompose en un radical méthyle peu réactif et d'un radical hydroxyle.

La modification des paramètres cinétiques pour la décomposition de H_2O_2 favorise quant à elle la diminution de la réactivité. La raison de cet impact ne réside pas dans la modification de la constante de vitesse de décomposition, car les simulations mettent en évidence qu'elle a un impact négligeable, mais dans le fait d'avoir écrit cette réaction sous la forme d'une réaction équilibrée (la réaction inverse étant calculée à partir des données thermodynamiques de H_2O_2 et du radical hydroxyle). En effet, cette réaction était auparavant écrite sous la forme d'une réaction directe et d'une réaction inverse et les paramètres cinétiques n'étaient pas cohérents par rapport aux données thermodynamiques.

Finalement, nous avons étudié la sensibilité de la réactivité par rapport aux constantes de vitesse des réactions de formation d'éthers cycliques. Nous avons vu (chapitre III, paragraphe 2.1.2.2.) que les états de transition impliqués dans ces réactions sont fortement contaminés, et qu'une étude récente effectuée au laboratoire a évalué l'ordre de grandeur de l'effet de cette contamination sur les énergies électroniques [*Verdicchio et al. (2012)*]. Selon cette étude, il faudrait, pour corriger l'effet de la contamination, réduire les énergies d'activation des constantes de vitesse calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (incluant la correction empirique déjà incluse pour prendre en compte la contamination de spin) d'une valeur comprise entre 2 et 4 kcal/mol. La figure IV-8 présente les courbes de réactivité résultant d'une diminution de 2, 3 ou 4 kcal/mol de ces énergies d'activation.

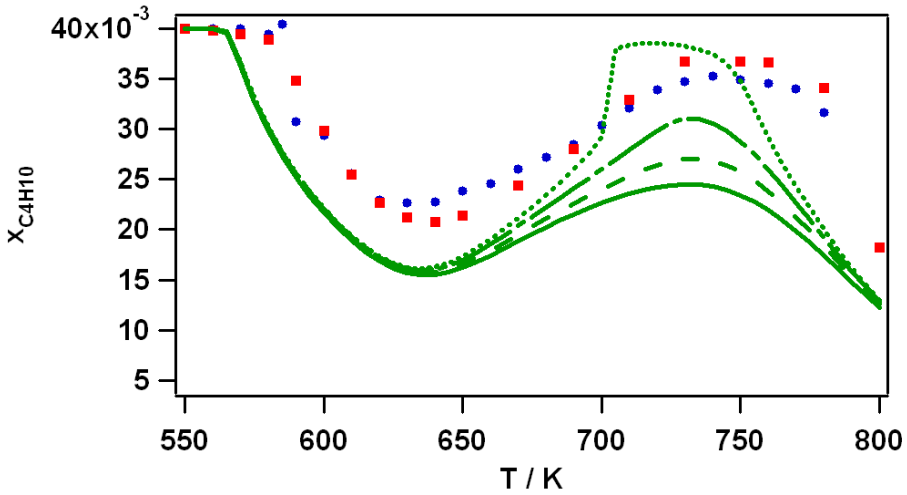


Figure IV-8 : Sensibilité de la réactivité par rapport à la cinétique des réactions de formation d'éthers cycliques (trait continu = mécanisme de type 2, grands pointillés = diminution de 2 kcal/mol des énergies d'activation CBS-QB3, trait mixte = diminution de 3 kcal/mol, petits pointillés = diminution de 4 kcal/mol).

Les simulations confirment bien le caractère inhibiteur des réactions de formation d'éthers cycliques, avec un effet notable au-delà de 650 K. En effet, bien que les réactions de formation d'éthers cycliques conduisent à la formation d'un radical hydroxyle, elles constituent des voies concurrentes de la formation des agents de branchement résultant de l'addition sur l'oxygène du radical •QOOH. Une diminution des énergies d'activation calculées au niveau de théorie CBS-QB3 de 3 kcal/mol conduit à la meilleure courbe de réactivité. Comme cette diminution n'est pas un ajustement arbitraire mais repose sur une étude théorique, nous avons choisi de réaliser les simulations décrites dans la suite de ce chapitre à partir des mécanismes de la combustion du propane et du *n*-butane intégrant cette correction (**mécanismes de type 3**).

Afin d'évaluer l'effet de cette modification dans le cas du propane, nous avons effectué une simulation avec un mécanisme de type 3. La figure IV-9 montre son impact sur la prédiction de la réactivité globale.

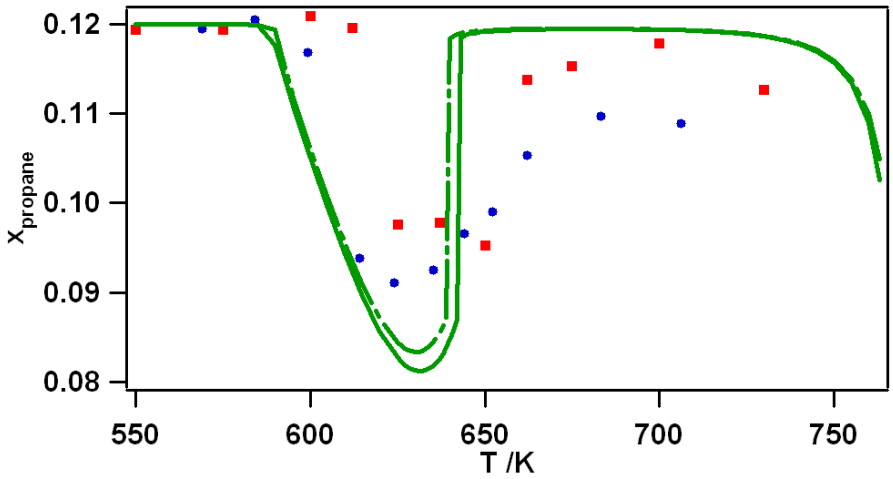


Figure IV-9 : Réactivité pour la combustion du propane à basse température (trait continu = mécanisme de type 2, trait mixte = mécanisme de type 3).

Dans le cas du propane, la réactivité semble moins sensible aux données cinétiques des réactions de formation d'éthers cycliques. Les analyses de vitesse présentées dans le paragraphe 4 permettront d'apporter une explication à ce constat.

1.2. Simulations de délais d'auto-inflammation du *n*-butane

Des délais d'auto-inflammation (DAI) du *n*-butane, mesurés expérimentalement en machine à compression rapide, ont été simulés à partir du mécanisme de type 3. Deux études ont été considérées :

► Celle de *Gersen et al. (2010)* qui ont mesuré des délais d'auto-inflammation pour deux richesses différentes (0,5 et 1,0) à des pressions variant de 14 à 36 bar et à des températures comprises entre 660 et 1010 K. Les mélanges de richesse 0,5 et 1,0 ont une fraction molaire initiale en *n*-butane respectivement de 1,65% et 3,11% ;

► Celle de *Healy et al. (2010)* qui ont effectués des mesures pour quatre richesses différentes (0,3, 0,5, 1,0 et 2,0) et trois pressions différentes (10, 20 et 30 atm) entre 690 et 1055 K. Les mélanges de richesse 0,3, 0,5, 1,0 et 2,0 ont une fraction molaire initiale en *n*-butane respectivement de 0,962%, 1,595%, 3,135% et 6,079%.

Compte-tenu des valeurs de pression mises en jeu, nous avons utilisé pour le mécanisme les corrélations des réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation à 10 bar (chapitre III, paragraphe 2.1.4.). Le mécanisme utilisé est donc le mécanisme de type 3 à 10 bar. Les résultats sont présentés dans les figures IV-10 et IV-11.

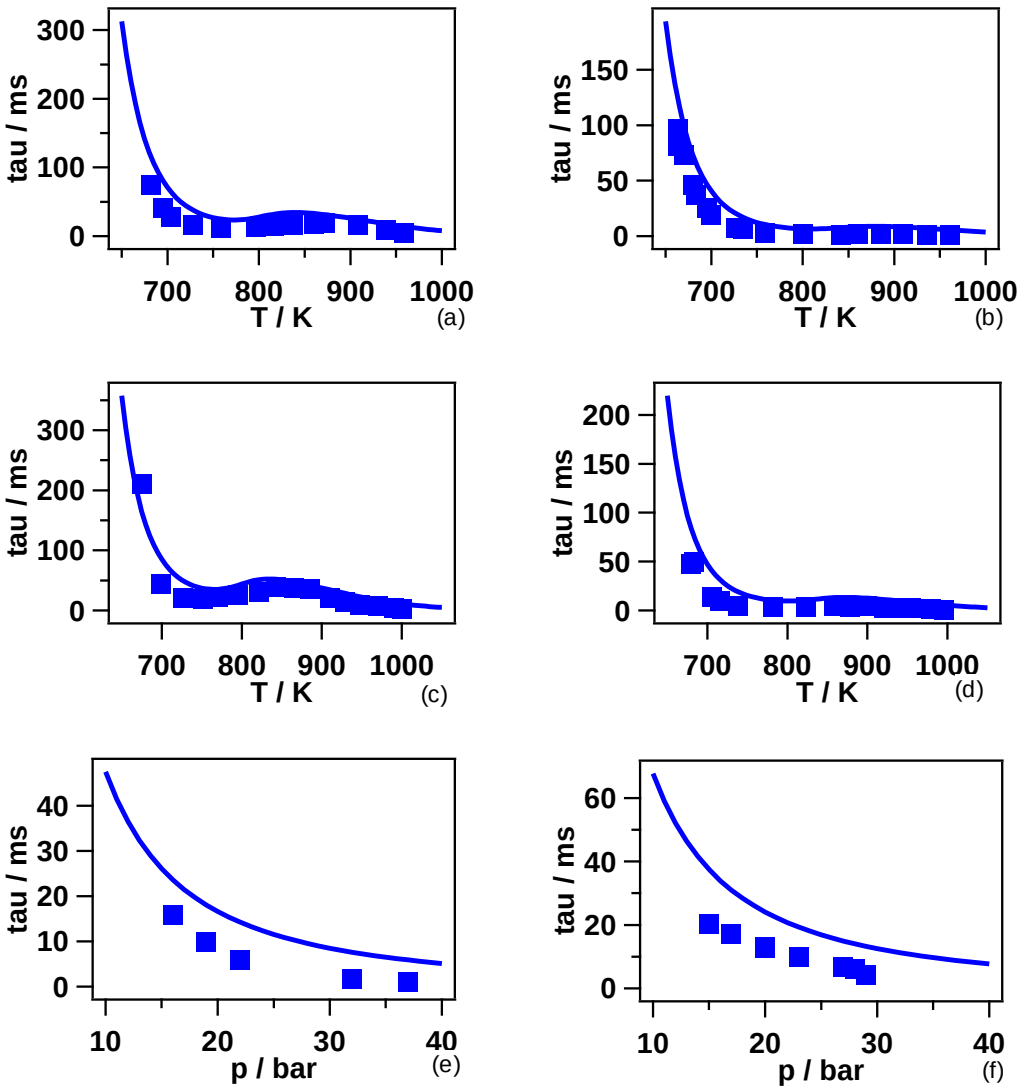


Figure IV-10 : Prédictions des simulations basées sur le mécanisme de type 3 à 10 bar des délais d'auto-inflammation du n-*butane en machine à compression rapide (points = résultats expérimentaux de* Gersen et al. (2010)*, traits = simulation). Φ = 1,0 : (a) P = 15 bar, (b) P = 30 bar ; Φ = 0,5 : (a) P = 15 bar, (b) P = 30 bar ; T = 900 K : (e) Φ = 1,0, (f) Φ = 0,5.*

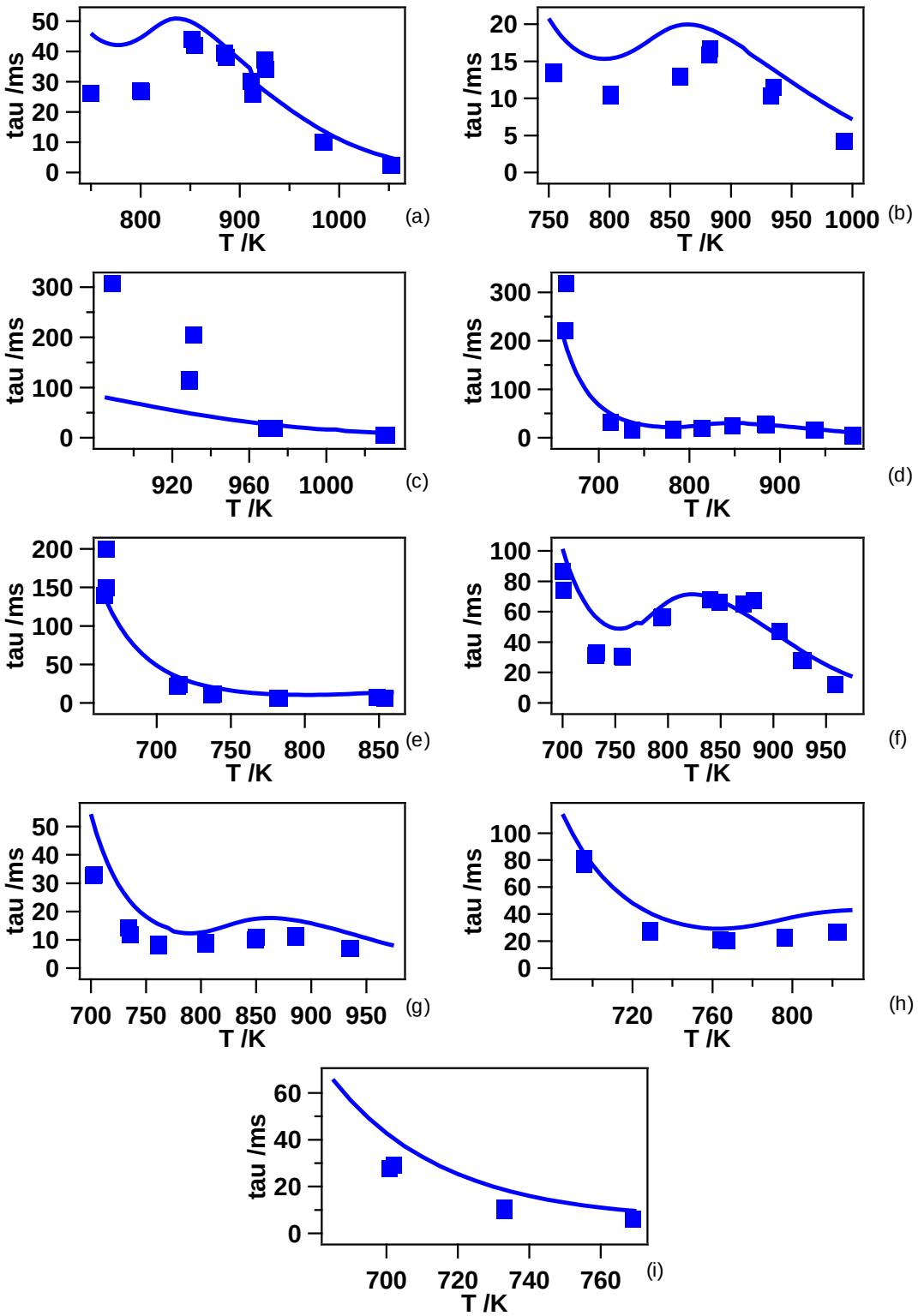


Figure IV-11 : Prédictions des simulations basées sur le mécanisme de type 3 à 10 bar des délais d'auto-inflammation du n-*butane en machine à compression rapide (points = résultats expérimentaux de* Healy et al. (2010)*, traits = simulation). Φ = 0,3 : (a) P = 20 atm, (b) P = 30 atm ; Φ = 0,5 : (c) P = 10 atm, (d) P = 20 atm, (e) P = 30 atm ; Φ = 1,0 : (f) P = 10 atm, (g) P =20 atm ; Φ = 2,0 : (h) P = 10 atm, (i) P =20 atm.*

L'accord entre les données expérimentales de *Gersen et al. (2010)* et les résultats de simulation est globalement bon (écarts en-dessous d'un facteur 2). L'accord est également

satisfaisant pour les données de *Healy et al. (2010)* en mélanges stœchiométrique et riche. A une richesse de 0,5, l'accord est très correct à 20 et 30 atm alors que les DAI sont sous-estimés d'environ d'un facteur 3 à 1 atm en-dessous de 950 K. A une richesse de 0,3, les DAI sont surestimés en-dessous de 850 K et en bon accord au-delà.

L'étude de la réactivité globale donne une information intéressante sur la robustesse d'un mécanisme mais ne permet pas de valider correctement les voies réactionnelles contenues dans ce modèle. Dans la suite de ce chapitre, nous montrerons les profils des produits primaires et non-primaires de la combustion du propane et du *n*-butane à basse température. Dans le cas de la combustion du *n*-butane à basse température, les profils seront tracés jusqu'à une température de 750 K. Au-delà, la comparaison entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux n'aurait pas de sens compte-tenu des écarts notables qui existent au niveau de la réactivité globale (figure IV-8).

2. Distribution des produits primaires de la combustion du propane et du *n*-butane

Nous présentons dans cette partie les profils simulés des éthers cycliques et des alcènes qui constituent les principaux produits du mécanisme primaire.

2.1. Ethers cycliques

Les profils des éthers cycliques sont présentés dans les figures IV-12 et IV-13 respectivement dans le cas de la combustion du propane et du *n*-butane à basse température et en réacteur agité à jets gazeux [*Herbinet et al. (2011)*; *Cord et al. (2012b)*].

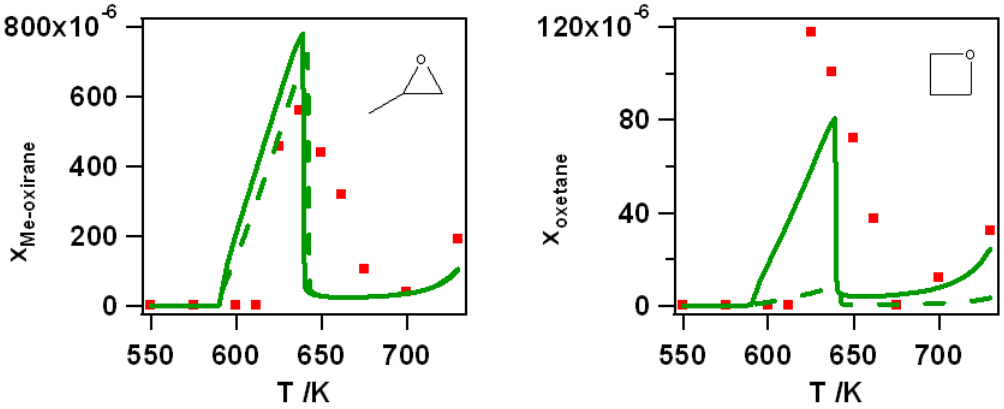


Figure IV-12 : Profils en éthers cycliques à trois atomes de carbone dans le cas de la combustion du propane à basse température (trait continu = mécanisme de type 3 ; pointillés = mécanisme de type 2).

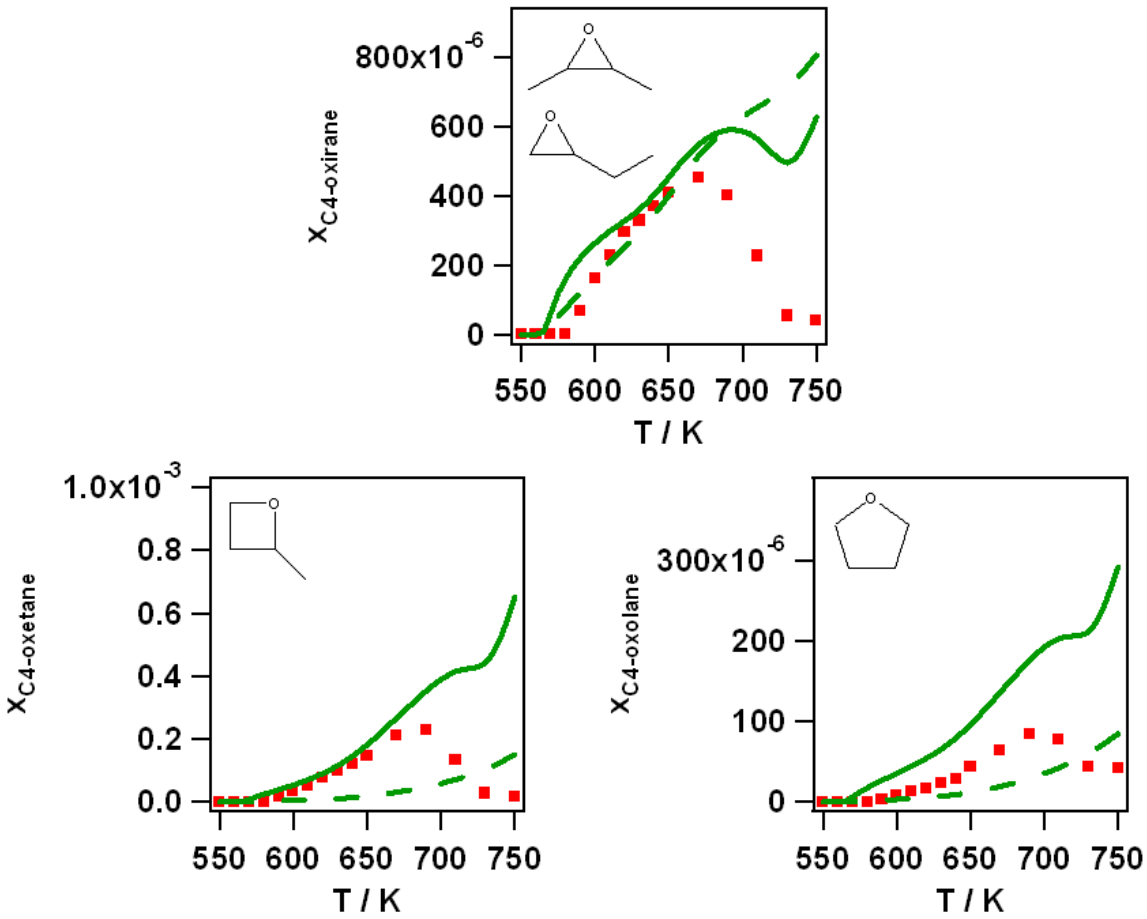


Figure IV-13 : Profils en éthers cycliques à quatre atomes de carbone dans le cas de la combustion du n*-butane à basse température (trait continu = mécanisme de type 3 ; pointillés = mécanisme de type 2).*

Les profils obtenus avec le mécanisme de type 3 sont qualitativement en bon accord avec l'expérience, contrairement aux mécanismes de type 1 (chapitre I, paragraphe 6.1.). Dans le cas du propane, le méthyl-oxirane est quantitativement bien reproduit, les écarts observés étant liés à ceux décrits dans le cas de la réactivité globale, alors que l'oxétane est légèrement sous-estimé (facteur 1,5). Dans le cas du *n*-butane, un bon accord est observé en-dessous de 680 K, en particulier pour les éthers de type oxiranes et pour le méthyl-oxétane ; au-delà, les simulations surestiment la quantité d'éther produite.

Les résultats de simulations issus du mécanisme n'intégrant pas l'effet de la contamination de spin pour la formation d'éthers cycliques (mécanisme de type 2, paragraphe 1.1.2.) permettent de mettre en évidence la sensibilité des profils d'éthers cycliques par rapport à la constante de vitesse de ces réactions. Les profils d'oxiranes semblent peu sensibles à ces données, contrairement aux profils d'oxétanes et d'oxolane. Nous avons vu en effet (chapitre III, paragraphe 2.1.1.) que l'étape limitante de la formation d'un éther cyclique est l'étape d'isomérisation du radical ROO• dans le cas de la formation des oxiranes et l'étape de décomposition du radical •QOOH en éther cyclique dans le cas de la formations des oxétanes ou des oxolanes. Il est donc normal que la diminution de 3 kcal/mol sur les énergies d'activation des réactions de décomposition des •QOOH en éthers cycliques influencent principalement la formation d'oxétanes et d'oxolane.

Par ailleurs, il a été montré (chapitre I, paragraphe 6.1.) que dans le cas de la combustion du *n*-butane à basse température, les prédictions de la sélectivité des différents éthers cycliques basées sur le mécanisme de type 1 étaient en désaccord par rapport à la sélectivité expérimentale. Les prédictions de la simulation basée sur le mécanisme de type 3 sont présentées dans la figure IV-14. Pour ce mécanisme, nous observons maintenant un bon accord entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux, même s'il faut noter une tendance inverse pour la formation d'oxétane au-delà de 720 K.

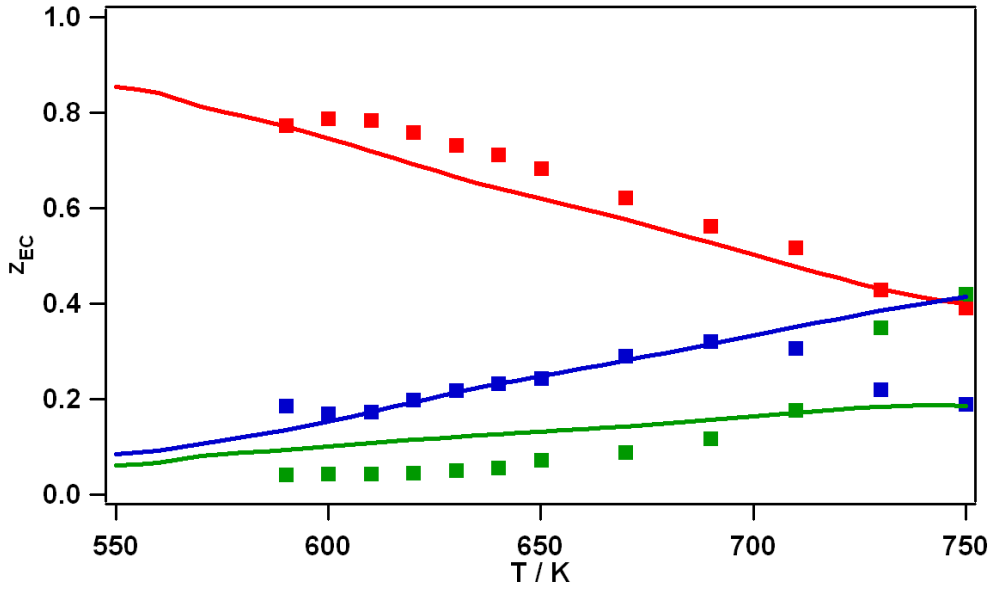


Figure IV-14 : Sélectivité des éthers cycliques à 4 atomes de carbone (rapport entre la fraction molaire d'un type d'éther cyclique avec la somme des fractions molaires des éthers cycliques à 4 atomes de carbone) en fonction de la température (points = expérience réalisée à Nancy, traits = simulation avec le mécanisme de type 3 ; rouge = oxirane, bleu = oxétane, vert = oxolane).

Les écarts observés dans le cas de la combustion du *n*-butane aux plus hautes températures, au niveau des profils des éthers cycliques ou de leur sélectivité ne peuvent-être entièrement expliqués par la surestimation de la réactivité globale par le modèle. Une autre possibilité pourrait être liée à une description trop sommaire, par EXGAS, de la décomposition des éthers cycliques. Le mécanisme de type 3 de la combustion du propane à basse température a ainsi été modifié en intégrant le mécanisme détaillé de décomposition des éthers cycliques, présenté dans le paragraphe 3.1.1 du chapitre III. Le **mécanisme de type 4** ainsi construit a été utilisé pour réaliser une simulation. Bien que l'impact sur les profils prédits des éthers cycliques soit faible (effet négligeable sur le profil d'oxirane, diminution de la production de méthyl-oxirane et augmentation de la production d'oxétane de l'ordre de 10%), les résultats sont cohérents avec une amélioration des profils simulés dans le cas du propane. Malheureusement, une description détaillée de la décomposition des éthers cycliques issus de la combustion du *n*-butane n'a pas pu être réalisée dans cette étude, faute de temps et de la complexité du schéma cinétique à prendre en compte. Cependant, il serait intéressant d'approfondir ce point dans des études futures.
Notons par ailleurs que le mécanisme détaillé de décomposition des éthers cycliques a un impact négligeable sur la réactivité globale et sur les profils des autres espèces, à l'exception de l'acétone et du propanal (augmentation respectivement de 50% et 100% de la quantité produite).

2.2. Alcènes

Après avoir étudié les profils des éthers cycliques, nous présentons maintenant ceux des alcènes conjugués (figures IV-15 et IV-16) qui représentent aussi des produits primaires importants.

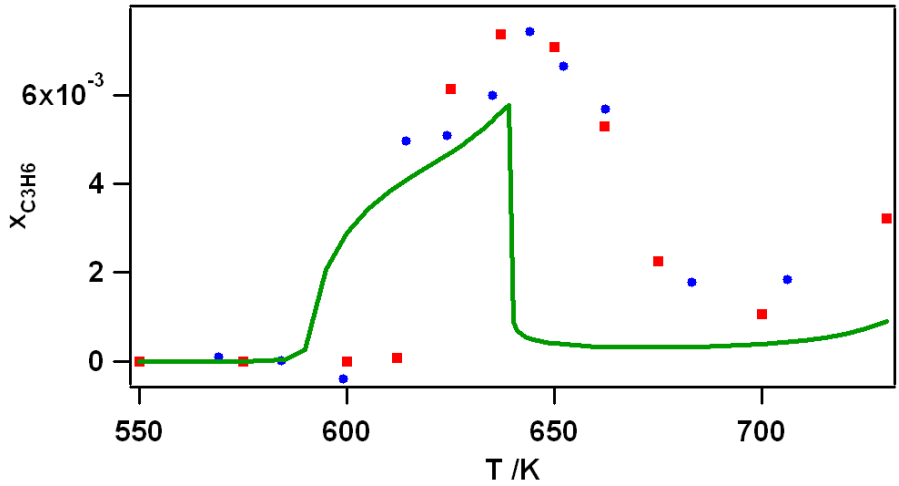


Figure IV-15 : Profil simulé (mécanisme de type 3) et expérimental du propène dans le cas de la combustion du propane à basse température (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation).

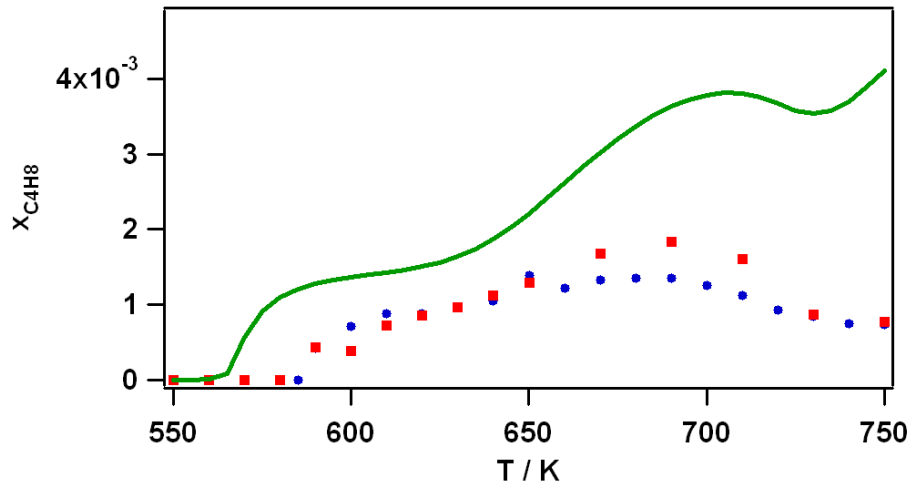


Figure IV-16 : Profil simulé (mécanisme de type 3) et expérimental des butènes (1-butène + 2-butène) dans le cas de la combustion du n*-butane à basse température (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation).*

Les deux profils sont corrects du point de vue qualitatif. Quantitativement, nous observons un bon accord entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux dans le cas du propène, alors que dans le cas des butènes, les valeurs prédites par la simulation sont plus élevées d'un facteur de l'ordre de 2 à 700 K et de 3 à 730 K. Au-delà, l'écart entre la réactivité globale simulée et expérimentale contribue également à la déviation observée. Une explication possible aux écarts importants relevés dans le cas du *n*-butane au-delà de 700 K pourrait provenir du choix des corrélations utilisées pour les réactions R• + O_2. En effet, les corrélations pour les réactions d'addition sur l'oxygène et les réactions d'oxydations reposent

du point de vue de leurs données de référence sur l'étude de DeSain et al. [*DeSain et al. (2003)*] sur le système $C_3H_7 + O_2$. Les constantes de vitesse utilisée dans le mécanisme du *n*-butane se basent donc sur celles du système $C_3H_7 + O_2$ à 1 bar. L'effet de pression diminuant avec l'augmentation de la taille du radical, nous avons essayé d'utiliser les données cinétiques du système $C_3H_7 + O_2$ à 10 bar pour évaluer les constantes dans le cas du *n*-butane : cette modification a eu un impact négligeable sur le profil des butènes et n'a pas été retenue. Notons que le système $C_4H_9 + O_2$ étant de taille plus importante, des voies plus nombreuses, et notamment de type « formally direct pathway » (FDP, paragraphe 2.1.4. du chapitre III), existent et peuvent concurrencer le nombre restreint de FDP jouant un rôle cinétique significatif dans le cas du système $C_3H_7 + O_2$. Ainsi, l'unique réaction d'isomérisation du radical propylperoxyle secondaire présente une barrière élevée et proche de l'énergie des réactifs en entrée (*i*-$C_3H_7 + O_2$) (figure III-3), alors que la barrière d'une réaction d'isomérisation du radical butylperoxyle est bien plus faible et accessible (figure III-4). Ainsi, le propane pourrait être un modèle trop simple pour l'évaluation des constantes de vitesse d'addition sur l'oxygène et d'oxydation dans le cas d'alcanes de taille plus importante. Une étude du système $C_4H_9 + O_2$ pourrait être utile pour déterminer avec davantage de précision la valeur des constantes de vitesse.

3. Distribution des produits non-primaires

Après avoir étudié les produits primaires, nous considérons maintenant les produits non-primaires. Nous présentons tout d'abord la grande majorité de ces produits, dans le cas de la combustion du propane à basse température puis dans le cas de celle du *n*-butane, puis nous en étudions plus spécifiquement les profils expérimentaux et simulés d'acide acétique et d'acétone, espèces très mal décrites par les mécanismes actuellement générés par EXGAS.

3.1. Cas du propane

Les profils des produits non-primaires présentant au plus deux atomes de carbone sont présentés dans la figure IV-17.

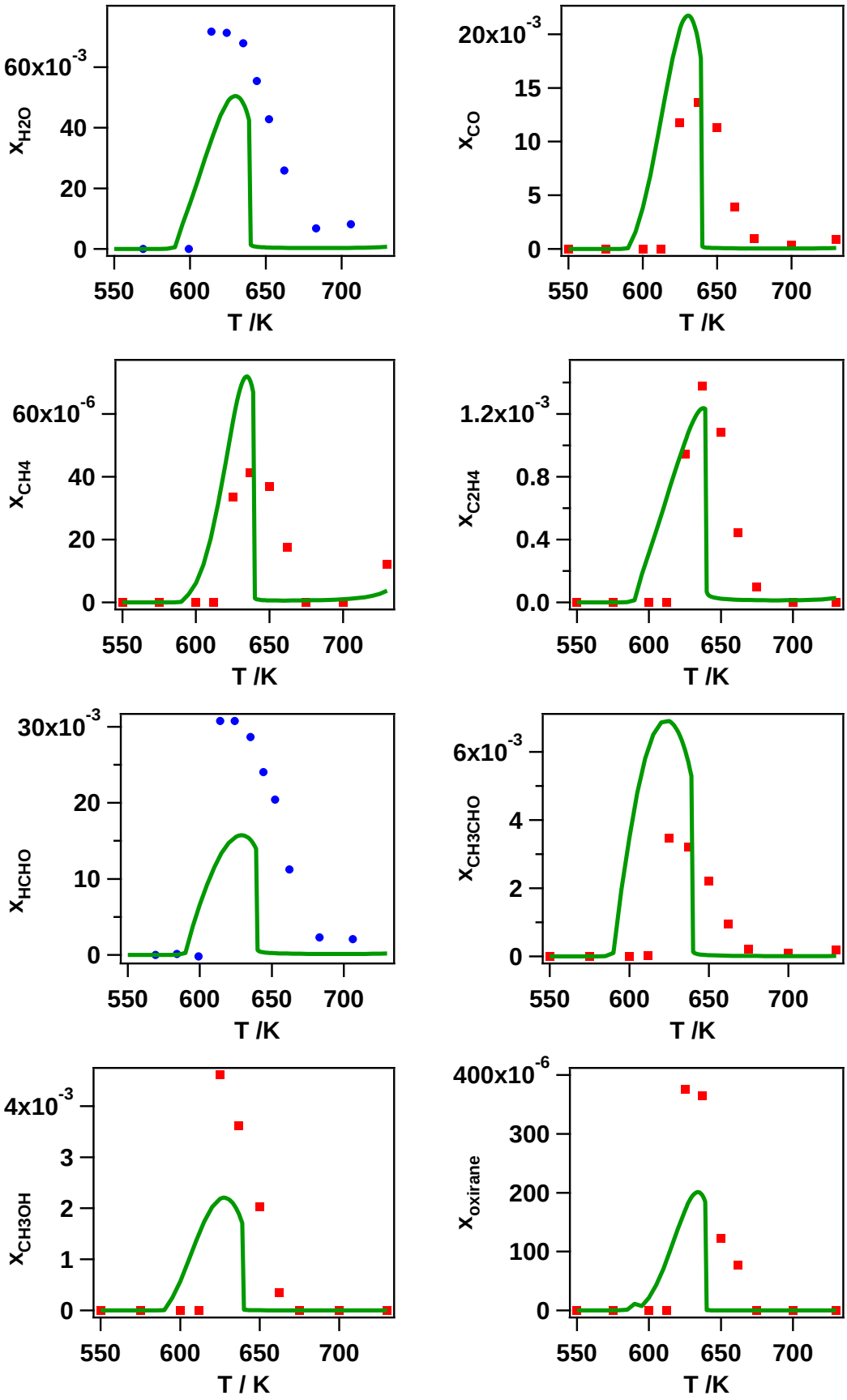


Figure IV-17 : Produits non-primaires du propane contenant au plus deux atomes de carbone (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation basée sur le mécanisme de type 3).

Ces produits primaires sont généralement prédits de façon satisfaisante : les pics de l'eau, du monoxyde de carbone, du méthane et de l'éthène sont proches des pics expérimentaux ; celui de l'acétaldéhyde est surestimé d'un facteur 2 alors que ceux du formaldéhyde, du méthanol et de l'oxirane sont sous-estimés d'un facteur 2 au maximum. D'un point de vue qualitatif, la position des pics simulés et expérimentaux concordent bien.

Une part importante du formaldéhyde formé (respectivement 14 et 18%) provient des β-scissions les plus faciles du radical alkoxyle primaire et du radical aldoalkoxyle (figure IV-18).

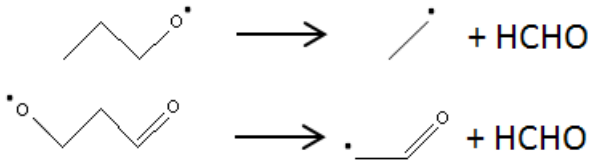


Figure IV-18 : Voies de formation du formaldéhyde.

La β-scission du radical alkoxyle primaire (figure IV-18) conduit par ailleurs au radical éthyle dont l'oxydation est responsable de 97% de l'éthène produit.

L'acétaldéhyde est quant à lui produit majoritairement (57%) par la β-scission la plus facile du radical alkoxyle secondaire (figure IV-19).

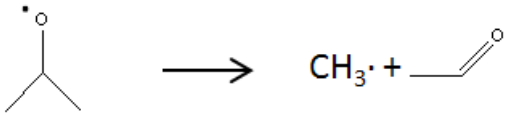


Figure IV-19 : Voie de formation de l'acétaldéhyde.

L'oxirane provient à part égale (respectivement 48% et 50%) de la réaction du radical méthylperoxyle ou éthylperoxyle avec l'éthène pour former le radical alkoxyle correspondant et l'oxirane.

La figure IV-20 présente les résultats des simulations pour des produits non-primaires comprenant trois atomes de carbone.

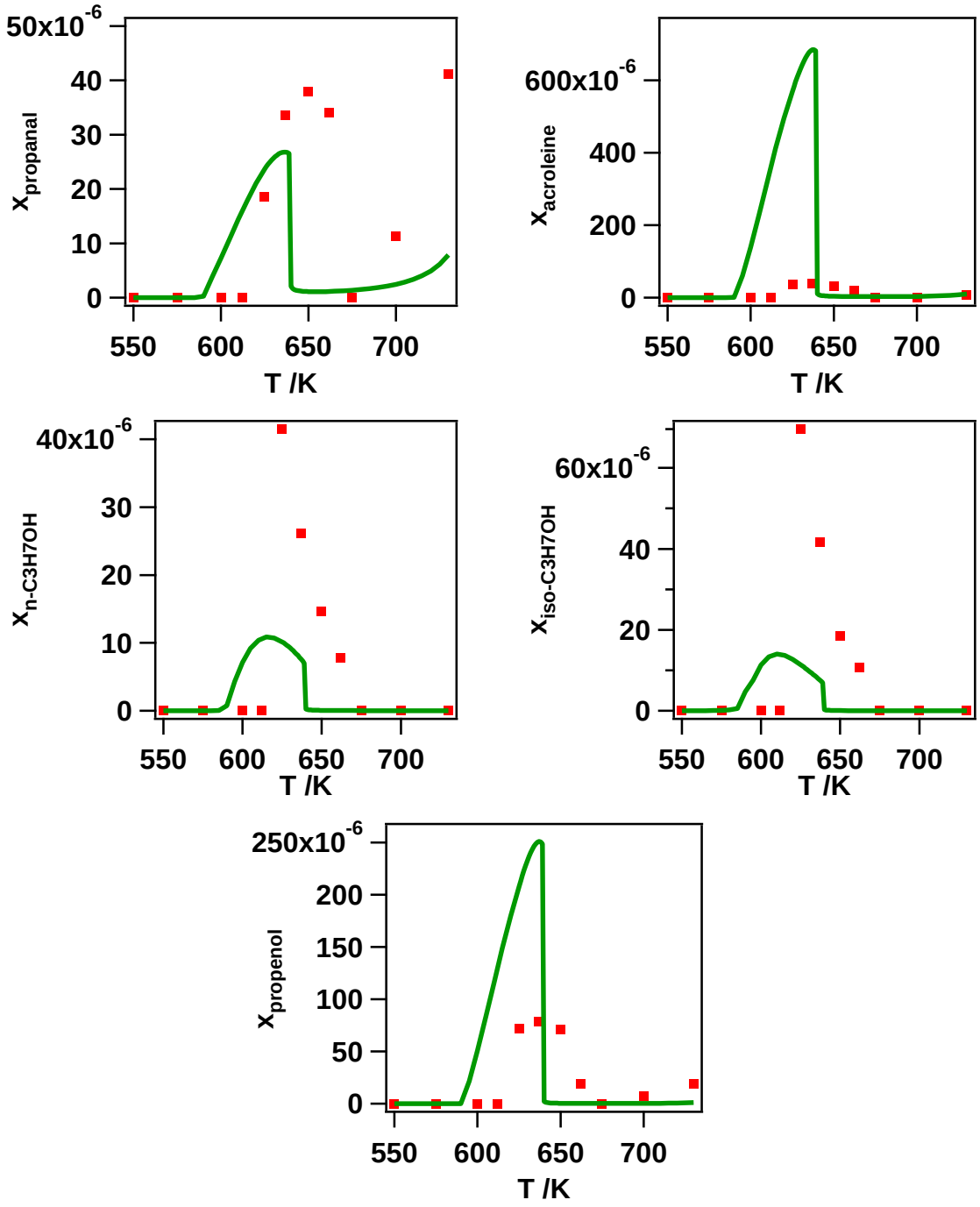


Figure IV-20 : Produits non-primaires du propane à trois atomes de carbone (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation basée sur le mécanisme de type 3).

Nous constatons que le profil de propanal est bien reproduit. Cette espèce est formée d'une part par l'isomérisation à 4 centres du radical butylperoxyle primaire (57% de la quantité totale de propanal) et d'autre part par la β-scission d'une liaison C-H du radical alkoxyle primaire (43% du propanal, figure IV-21). Ce sont donc des voies minoritaires qui rendent compte de la formation de propanal.

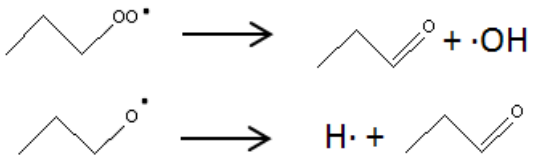


Figure IV-21 : Voies de formation du propanal.

La quantité d'acroléine produite est largement surestimée, bien qu'elle soit légèrement plus faible que dans le cas des résultats de simulation basée sur le mécanisme de type 1. L'acroléine est produite exclusivement par la décomposition de l'hydroperoxyallyle, obtenu par la dismutation avec HO_2• du radical allyle issu de la métathèse du propène avec le radical hydroxyle (figure IV-22).

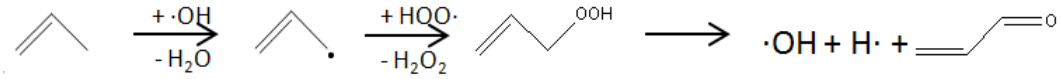


Figure IV-22 : Voie de formation de l'acroléine.

Bien qu'une certaine imprécision soit associée aux constantes de vitesse associées aux processus présentés dans la figure IV-22, il semble difficile d'expliquer la surestimation importante de l'acroléine à partir de ce seul facteur. Il pourrait être nécessaire de décrire plus en détail la chimie de la décomposition de l'hydroperoxyallyle et du radical allyloxyle qui en découle. Ceci a fait l'objet d'un travail récent dans la littérature. En effet, *Goldsmith et al. (2011)* ont étudié la réactivité du système allyle + HOO•. Les conformères des différentes espèces ont été calculées au niveau de théorie CBS-QB3 afin de déterminer la conformation d'énergie minimale. La géométrie de cette conformation a ensuite réévaluée au niveau de théorie B3LYP/MG3S. Les énergies des différentes espèces ont ensuite été calculées aux niveaux de théorie QCISD(T)/cc-pVTZ et QCISD(T)/cc-pVQZ puis extrapolées à la limite d'une base complète. Des constantes de vitesse des différents processus ont ensuite été calculées entre 400 et 2000 K et entre 0,1 et 100 atm par la résolution de l'équation maîtresse basée sur la méthode RRKM. Des calculs CAS-PT2 ont été effectués dans le cas des réactions sans barrière. Des voies concurrentes de la décomposition du radical allyloxyle en acroléine sont proposées, conduisant à la formation de •CHO + éthène ou HCHO + •C_2H_3. Bien que cette réaction n'ait pas été étudiée dans l'article, il est également possible d'envisager la métathèse du radical allyloxyle ; cette réaction conduirait cependant à la formation de propenol déjà surestimé de façon significative.

Les trois alcools présentés sur la figure IV-20 étaient produits en quantité quasiment nulle dans le cas de la simulation basée sur le mécanisme de type 1 (EXGAS). La formation de propenol dans le mécanisme 3 est principalement associée à l'oxydation des radicaux R(OH)• et R(OH)OO• (ces réactions n'étaient pas considérées dans le mécanisme de type 1). Les isomères du propanol sont quant à eux produits par la métathèse du propane avec les radicaux alkoxyles (figure IV-23).

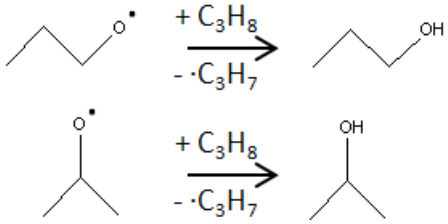


Figure IV-23 : Voies de formation des isomères du propanol.

Nous constatons que la simulation basée sur le mécanisme de type 3 prédit le bon ordre de grandeur de la quantité de propenol et des isomères du propanol, la première étant surestimée d'un facteur d'environ 3 et la seconde sous-estimée d'un facteur d'environ 4.

3.2. Cas du *n*-butane

Après avoir présenté les profils des produits primaires de la combustion du propane à basse température, nous présentons maintenant ceux de la combustion du *n*-butane à basse température. Les profils de ces produits sont présentés dans les figures IV-24, IV-25, IV-26 et IV-29.

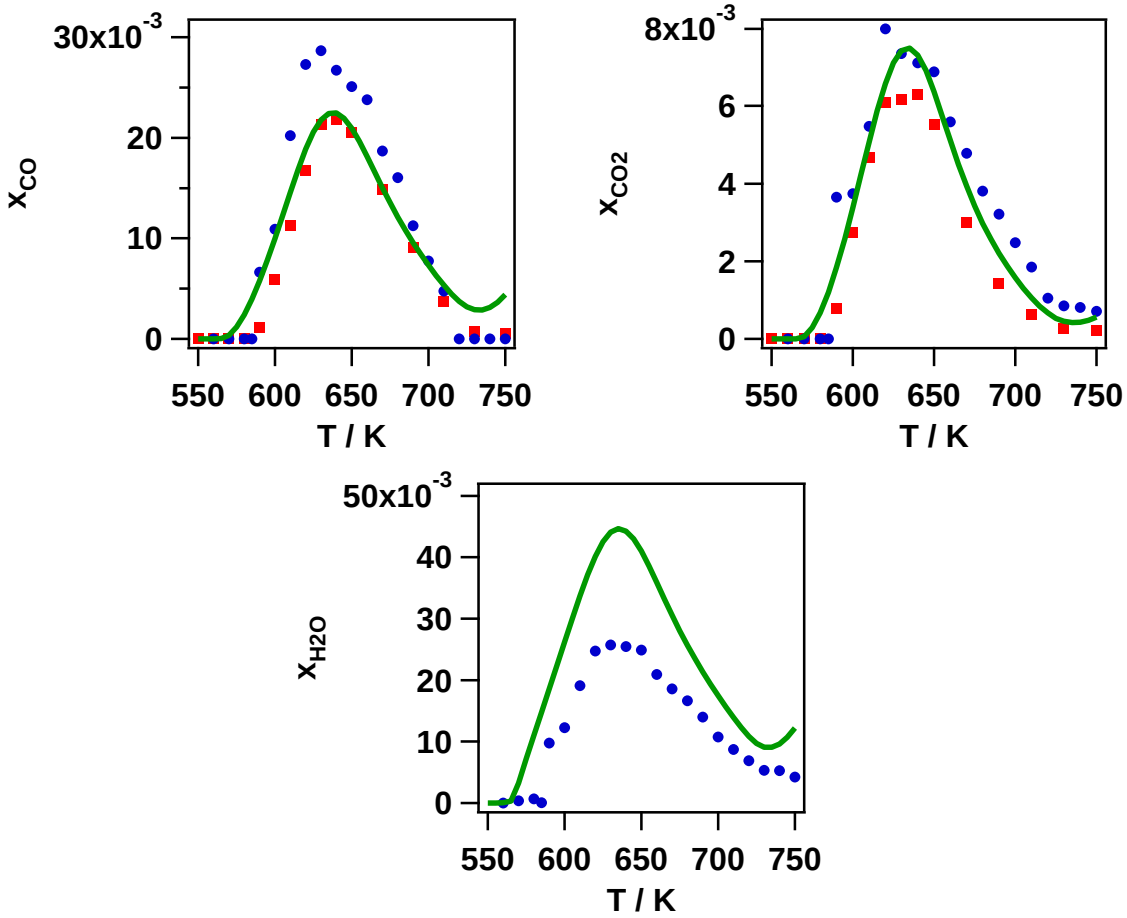


Figure IV-24 : CO, CO_2 et H_2O dans le cas du n-*butane (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation basée sur le mécanisme de type 3).*

La figure IV-24 montre que l'accord entre les profils simulés et expérimentaux du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone sont très bons, alors que celui de l'eau est satisfaisant.

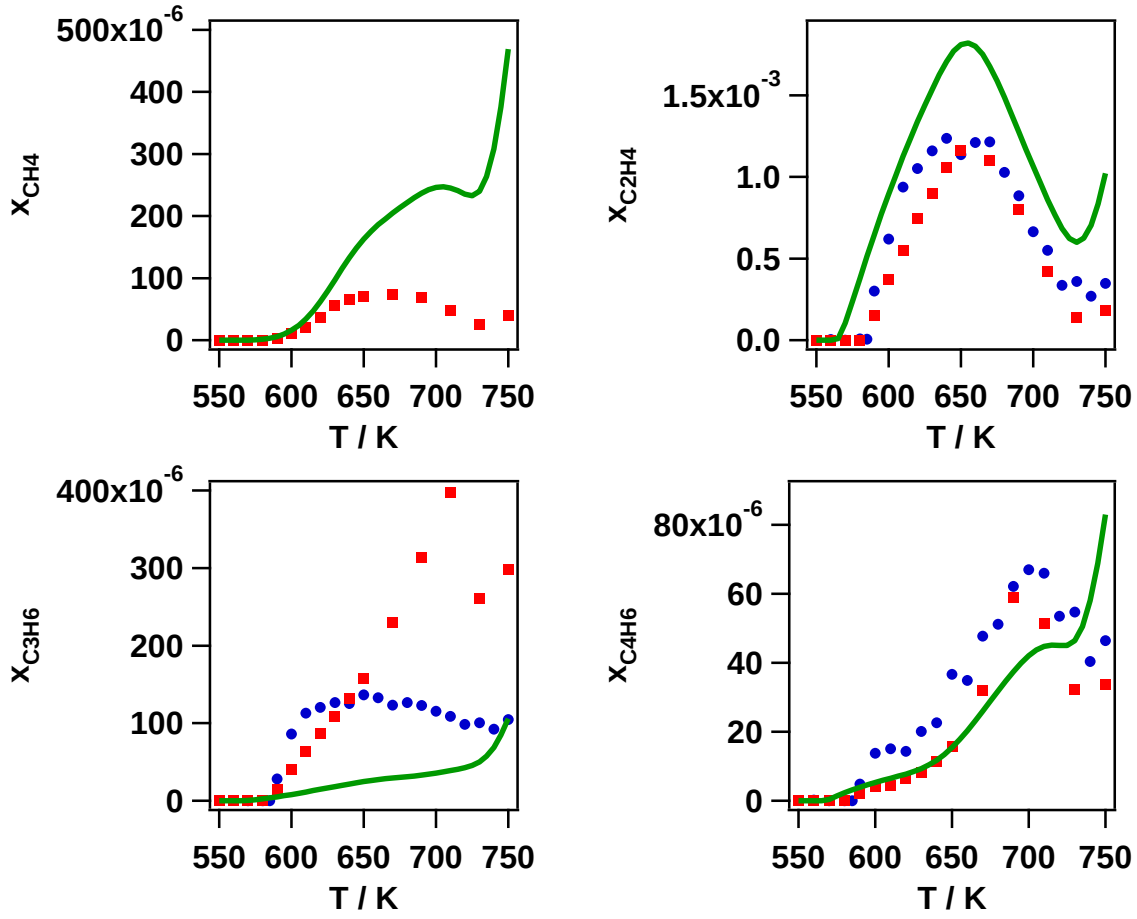


Figure IV-25 : Produits non-primaires du n*-butane sans fonction oxygénée (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation basée sur le mécanisme de type 3).*

La figure IV-25 présente les profils de produits hydrocarbonés importants. Nous constatons que les profils simulés et expérimentaux en éthène et en butadiène sont proches. Comme dans le cas du propane, l'éthène est principalement produit par oxydation du radical éthyle (73% de l'éthène produit). Le butadiène est quant à lui principalement produit par oxydation du radical methylallyle (72% du butadiène produit). Le profil simulé du propène est sous-estimé et est qualitativement incorrect (bien que des écarts importants existent expérimentalement tant du point vue qualitatif que quantitatif) : les voies de formation de cette espèce seront étudiées dans l'analyse de vitesse (paragraphe 4.4.2.). Enfin, le profil de méthane est correctement reproduit pour des températures inférieures à 620 K mais augmente considérablement au-delà de 650 K. Ceci peut s'expliquer d'une part par la trop forte réactivité prédite par le modèle aux températures les plus élevées, et d'autre part par une production trop importante de radicaux méthyles. La cause de cette surproduction est cependant difficile à déterminer précisément car ce radical est produit par de nombreuses voies réactionnelles.

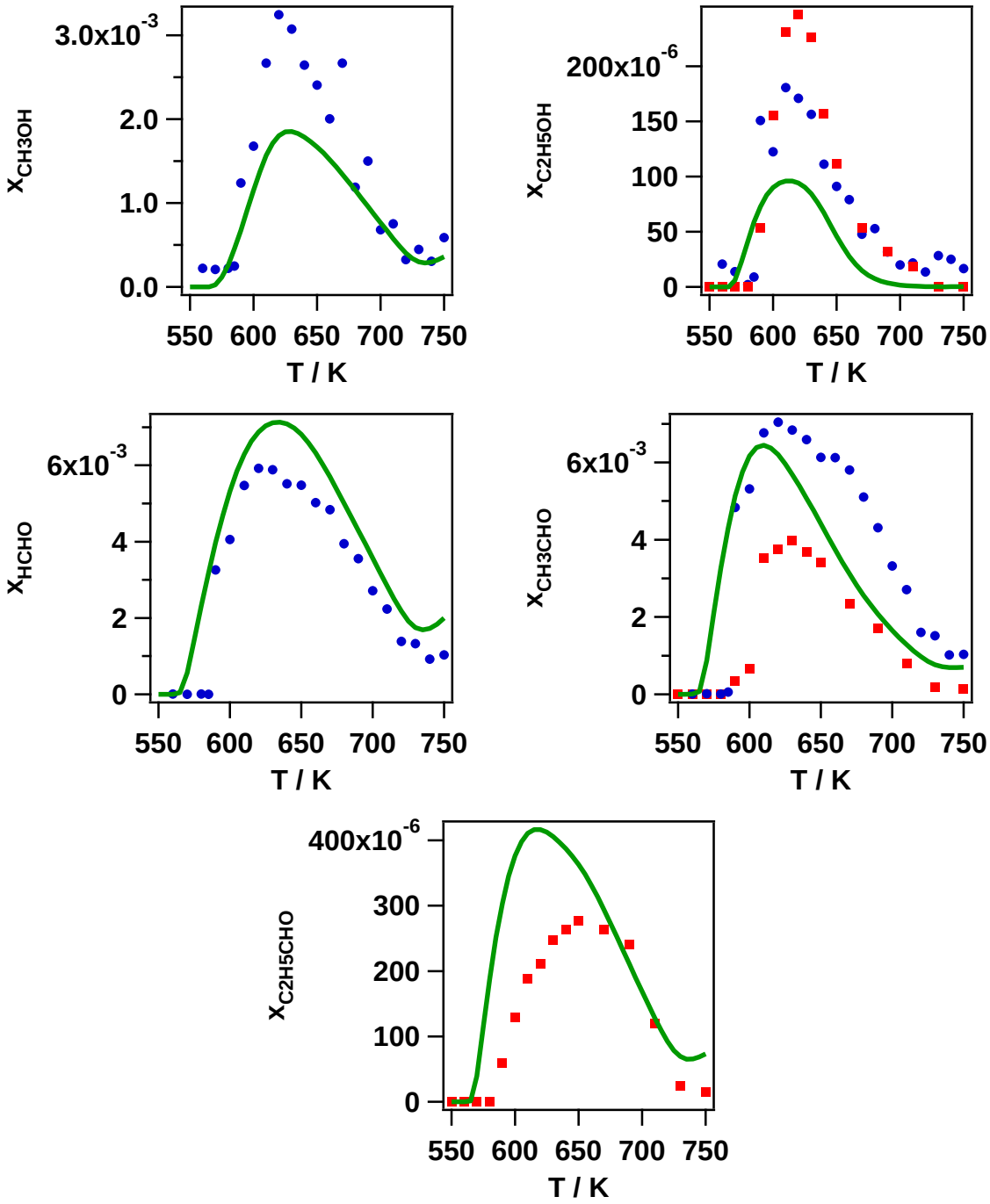


Figure IV-26 : Produits non-primaires du n-*butane contenant au plus trois atomes de carbone et comprenant une fonction oxygénée (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation basée sur le mécanisme de type 3).*

Les petits alcools et aldéhydes présentés dans la figure IV-26 sont bien décrits par le mécanisme de type 3. La formation du méthanol et surtout de l'éthanol est sous-estimée alors que celle de propanal est légèrement surestimée. Il convient de noter que dans le mécanisme de type 1, le propanal était largement surestimée en-dessous de 700 K et surestimé au-delà.

Dans le mécanisme de type 3, l'acétaldéhyde provient de la β-scission la plus facile du radical butylperoxyle secondaire et de la décomposition du radical aldoalkoxyle (figure IV-27).

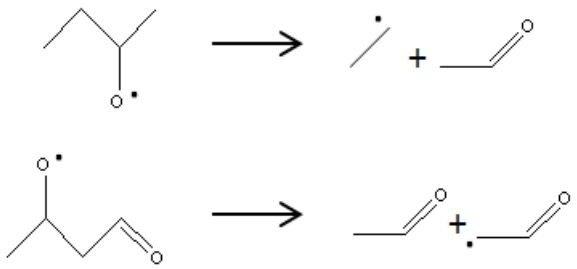


Figure IV-27 : Voies de formation de l'acétaldéhyde.

Le propanal est produit quant à lui par une β-scission plus minoritaire du radical butylperoxyle secondaire et par des réactions de Waddington (figure IV-28).

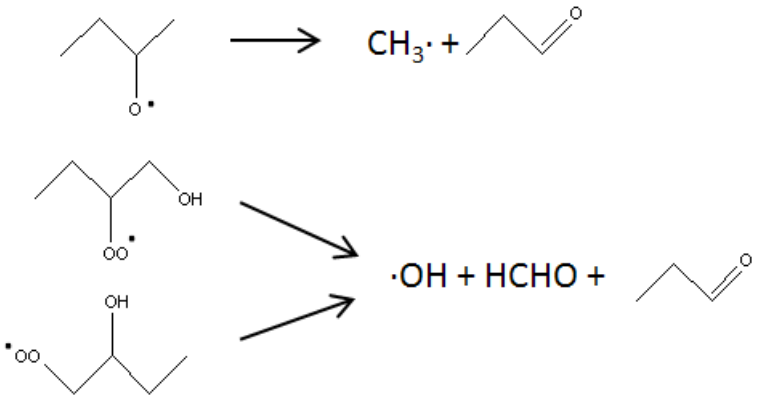


Figure IV-28 : Voies de formation du propanal.

Nous allons maintenant nous intéresser aux produits oxygénés plus lourds (quatre atomes de carbone). Ces espèces sont produites en faibles ou très faibles quantités (figure IV-29).

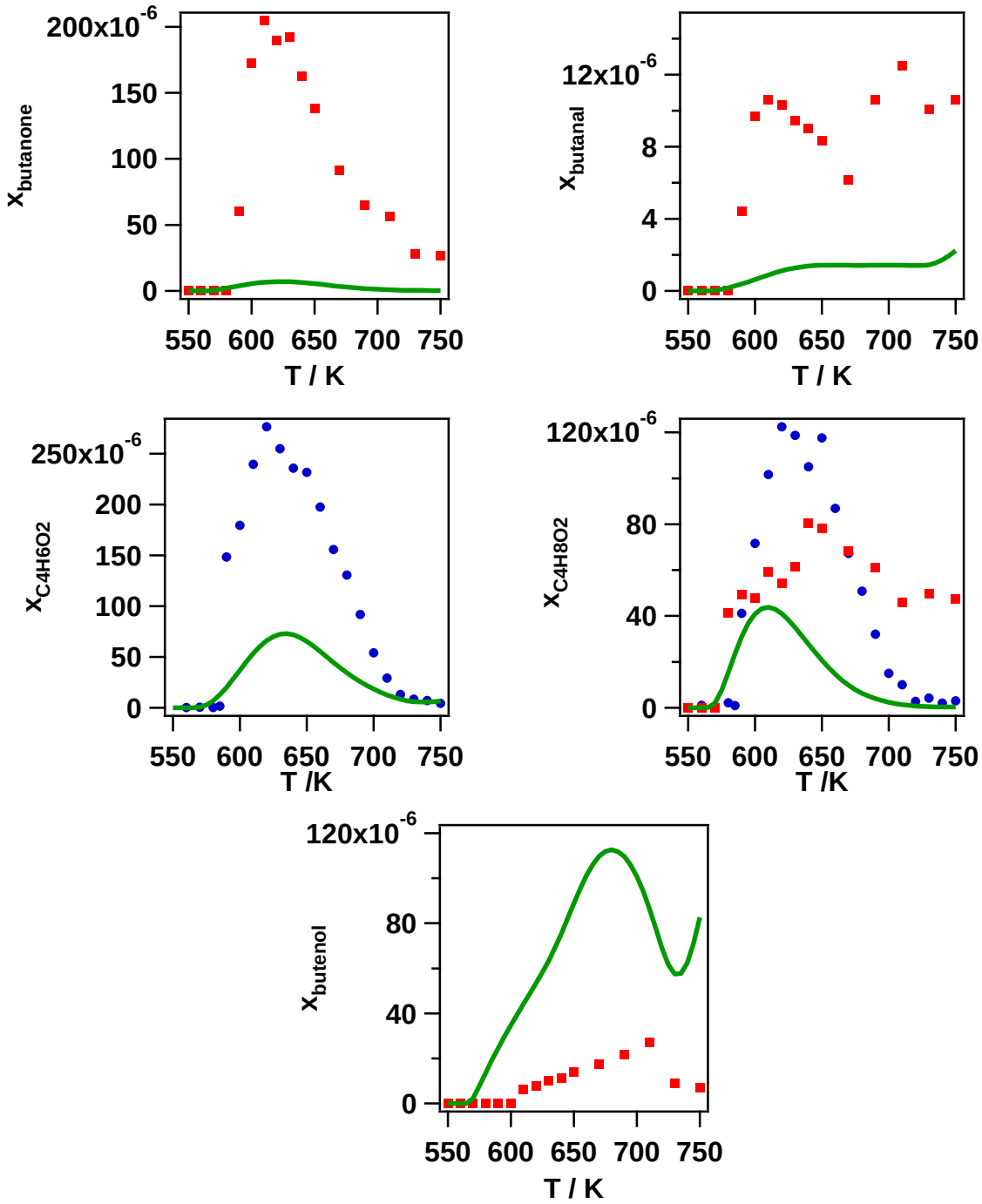


Figure IV-29 : Produits non-primaires du n-*butane contenant quatre atomes de carbone et comprenant au moins une fonction oxygénée (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation basée sur le mécanisme de type 3).*

Les espèces $C_4H_6O_2$ (espèce à quatre atomes de carbone comportant deux fonctions carboxyliques) et $C_4H_8O_2$ (espèce à quatre atomes de carbone comportant une fonction carboxylique et une fonction hydroxyle) n'étaient pas décrites dans le mécanisme de type 1. Bien que les profils soient encore sous-estimés, nous reproduisons maintenant correctement l'ordre de grandeur de la quantité produite de ces espèces. Les modifications du mécanisme qui ont permis de rendre compte de la formation de ces produits sont la déglobalisation de la décomposition des ketohydroperoxydes du *n*-butane. Plus particulièrement, l'espèce $C_4H_6O_2$ est majoritairement produite par la β-scissions d'une liaison C-H du radical ketoalkoxyle

(99% de la quantité de l'espèce produite), alors que l'espèce $C_4H_8O_2$ est majoritairement produite par la métathèse du *n*-butane avec ce même radical (97% de la quantité de l'espèce produite, figure IV-30).

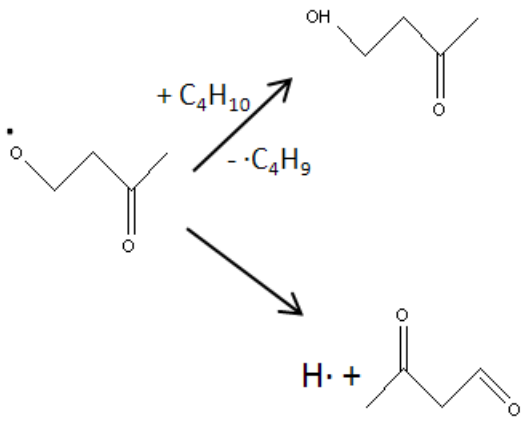


Figure IV-30 : Voies de formation de $C_4H_6O_2$ et de $C_4H_8O_2$.

Ce résultat montre l'importance non seulement de décrire avec précision la décomposition de certaines espèces du mécanisme secondaire, mais aussi de considérer des voies réactionnelles plus difficiles pour décrire la formation de certains polluants mineurs (les β-scissions consistant en la rupture d'une liaison C-H nécessitent des énergies d'activation plus élevées que pour la rupture d'une liaison C-C). Le butenol, qui était produit en quantité négligeable dans les simulations basées sur le mécanisme de type 1, est maintenant mieux décrit qualitativement, bien qu'il soit surestimé d'un facteur proche de 3 du point de vue quantitatif (figure IV-29). Ce composé est issu de l'oxydation des radicaux R(OH)• et R(OH)OO•. Il est intéressant de noter que l'oxydation de ces radicaux conduit systématiquement à une surestimation d'un facteur 3 de la quantité d'alcools insaturés, dans le cas du propane (propenol) et du *n*-butane (butenol), ce qui pourrait être dû à une valeur trop élevée des constantes de vitesse associées.

La butanone et le butanal ne sont pas reproduits par le modèle en quantité satisfaisantes. La faible concentration de butanone formée provient de la β-scission d'une liaison C-H du radical alkoxyle secondaire. Le butanal est quant à lui produit en quantité à peu près équivalente d'une part par l'isomérisation du radical butylperoxyle primaire à 4 centres produisant un α-QOOH instable, et d'autre part par la β-scission d'une liaison C-H du radical alkoxyle primaire (figure IV-31).

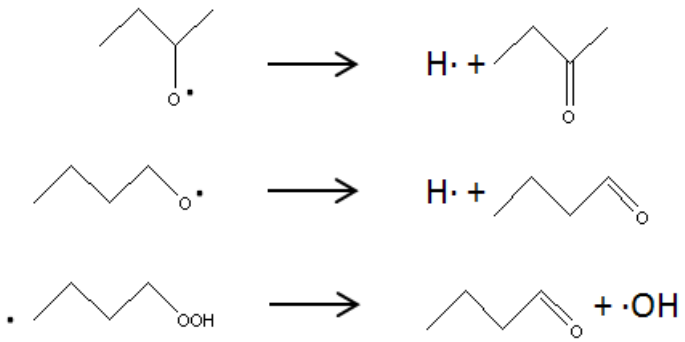


Figure IV-31 : Voies de formation de la butanone et du butanal.

Dans les simulations basées sur le mécanisme de type 1, le butanal était largement surestimé : la constante de vitesse du processus élémentaire constituant le chemin réactionnel majoritaire pour la formation de butanal a ainsi été recalculée (chapitre III, paragraphe 2.1.3.1.). Nous constatons que l'effet produit est important mais ne conduit à un profil correct, le profil simulé étant maintenant largement sous-estimé.

3.3. Comparaison des profils en acide acétique et en acétone

Nous allons maintenant analyser deux espèces qui se sont avérées être produites en quantité relativement importante dans le cas du *n*-butane, et qui étaient très mal ou pas représentées dans le mécanisme de type 1. Les profils simulés et expérimentaux de ces espèces sont présentés dans les figures IV-32 (cas du propane) et IV-33 (cas du *n*-butane).

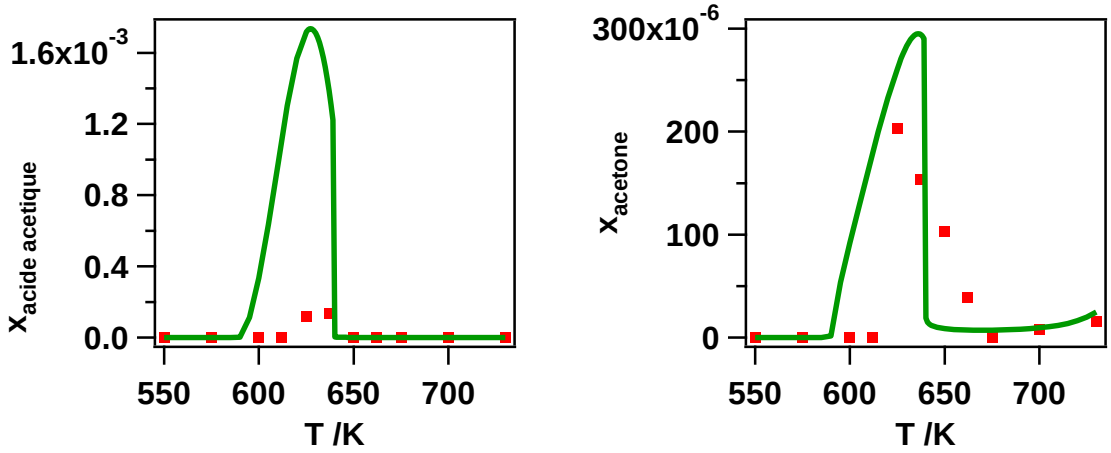


Figure IV-32 : Acide acétique et acétone dans le cas du propane (carrés = expériences réalisées à Nancy, trait = simulation basée sur le mécanisme de type 3).

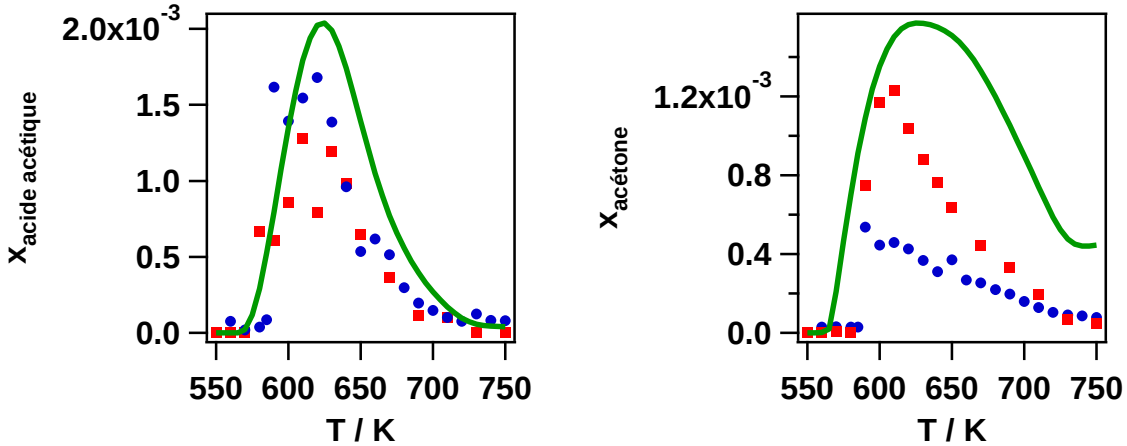


Figure IV-33 : Acide acétique et acétone dans le cas du n-*butane (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei, trait = simulation basée sur le mécanisme de type 3).*

3.3.1. Acide acétique

Nous constatons que la quantité d'acide acétique formé est largement surestimée (facteur d'environ 10) dans le cas du propane, alors qu'un très bon accord est constaté dans le cas du *n*-butane. Le mécanisme de formation d'acide (chapitre III, paragraphe 3.3.1.) est identique dans les deux cas. Il est rappelé sur la figure IV-34. Les analyses de vitesse ayant montré que les réactions de consommation d'acide sont négligeables, seules les réactions de production d'acide acétique y sont représentées.

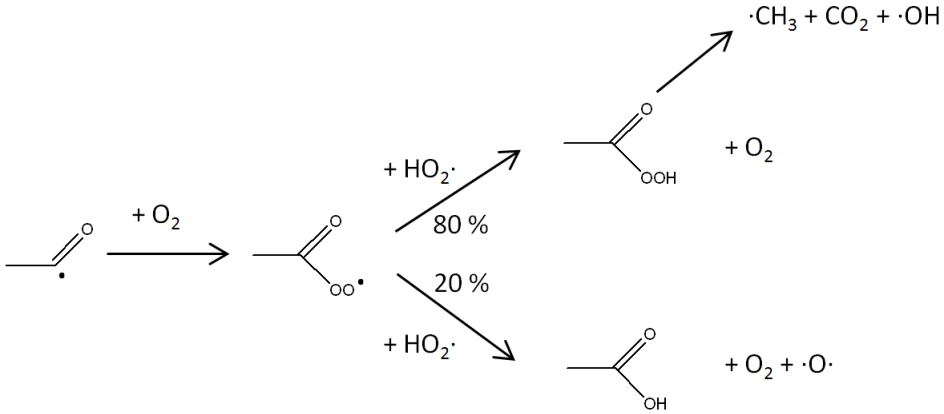


Figure IV-34 : Mécanisme de production d'acide acétique.

Le taux de branchement des réactions $CH_3C(O)OO\bullet + HO_2\bullet$, mentionné sur la figure IV-34, ainsi que la constante globale associée, sont des valeurs extrapolées à partir de celles obtenues à 298 K par *Le Crâne et al. (2006)*. Deux autres simulations de la combustion du propane à basse température ont été réalisées, l'une en considérant une valeur du taux de branchement de 95% / 5% au lieu de 80% / 20% et l'autre en divisant la constante globale par un facteur 2, mais ces modifications ne permettent pas de modifier l'ordre de grandeur de la quantité d'acide produite (réductions respectives d'environ 50% et 10%). Il convient de noter que cette voie de formation de l'acide acétique a été récemment introduite dans un mécanisme de combustion du *n*-heptane et permet de reproduire correctement le profil de cet acide [*Herbinet et al., (2012)*].

Un deuxième mécanisme de production d'acide impliquant la réaction $CH_3CHO + \bullet OH$ a été proposé (chapitre III, paragraphe 3.3.1.). Nous avons cependant montré que les constantes de vitesse associées étaient trop faibles pour pouvoir rendre compte de la production d'acide acétique dans le cas de la combustion du *n*-butane à basse température. Le désaccord entre les résultats obtenus dans le cas de l'oxydation du *n*-butane et du propane pourrait provenir d'autres voies de formation d'acide acétique dans le cas du *n*-butane. Ainsi, un troisième mécanisme a été évoqué dans le cas du *n*-butane (chapitre III, paragraphe 3.2.5.) et consiste en un transfert du groupe hydroxyle au pied de l'atome de carbone portant la fonction carboxyle du ketohydroperoxyde principal (figure IV-35). Notons que la formation de ketohydroperoxydes est plus importante dans le cas du *n*-butane que dans le cas du propane.

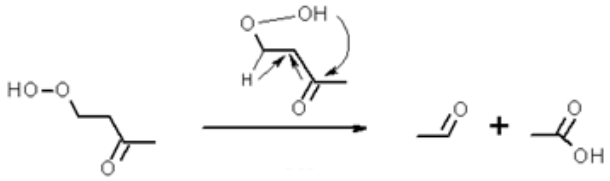


Figure IV-35 : Troisième mécanisme envisageable pour la formation d'acide acétique dans le cas du n-*butane.*

Il a été montré dans le chapitre III que ce mécanisme est envisageable d'un point de vue énergétique, bien qu'un calcul quantitatif de la constante de vitesse n'ait pas été possible dans le cas de ce travail. Ce mécanisme est particulièrement intéressant car la réaction équivalente dans le cas du propane (à partir de l'aldohydroperoxyde principal $HC(O)CH_2CH_2OOH$) conduirait à la formation d'acétaldéhyde et d'acide formique (et non d'acide acétique). L'acide formique est détecté expérimentalement, bien qu'il n'ait pas pu être quantifié. Ce mécanisme pourrait ainsi expliquer pourquoi une quantité importante d'acide acétique est produite dans le cas de la combustion du *n*-butane (ou du *n*-heptane) et non dans le cas de la combustion du propane à basse température, et rendre compte de la formation d'acide formique dans le cas du propane. Il serait donc particulièrement intéressant de déterminer dans chaque cas la constante de vitesse de ces processus.

3.3.2. Acétone

Les profils d'acétone sont bien décrits dans le cas du *n*-butane comme dans le cas du propane, avec dans le premier cas une légère surestimation. Les voies de formation sont différentes dans chaque cas : celles-ci sont indiquées dans la figure IV-36 qui montre que l'acétone est en réalité un produit de combustion primaire dans le cas de la combustion du propane à basse température.

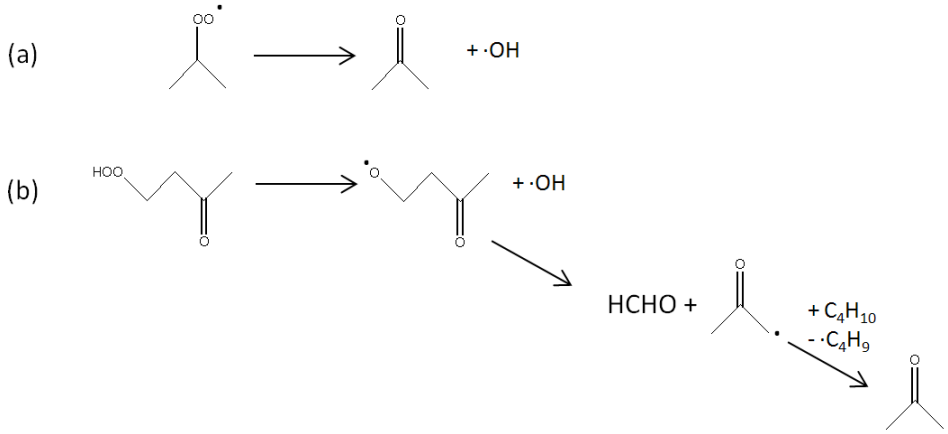


Figure IV-36 : Voies principales de formation d'acétone (a) dans le cas de la simulation basée sur les mécanismes de type 1 ou de type 3 du propane, (b) dans le cas de la simulation basée sur le mécanisme de type 3 du n-*butane.*

La déglobalisation de la décomposition des ketohydroperoxydes du *n*-butane a donc permis de rendre compte de la production d'acétone dans le cas de la combustion du *n*-butane à basse température (figure IV-36, (b)). Initialement, la voie de décomposition prise en compte dans EXGAS pour ce ketohydroperoxyde était décrite par la réaction présentée dans

la figure IV-37. Notons que cette voie globalisée est une voie difficilement envisageable pour la décomposition du ketohydroperoxyde considéré.

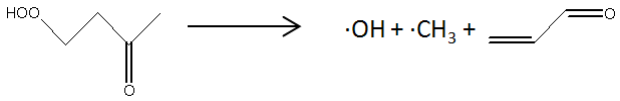


Figure IV-37 : Voie de décomposition du ketohydroperoxyde considérée par EXGAS.

Ces considérations, ainsi que celles développées par exemple dans le cas des espèces $C_4H_6O_2$ et $C_4H_8O_2$ (paragraphe 3.2.), montrent que le processus de globalisation est problématique même dans le cas de petites espèces à trois ou quatre atomes de carbone. Si la globalisation reste une étape indispensable pour la réalisation de mécanismes chimiques détaillés de taille raisonnable, il est nécessaire d'améliorer sa mise en œuvre pour prendre en compte la formation des polluants mineurs est nécessaire. Il pourrait être possible de représenter la décomposition de certaines espèces avec deux réactions différentes au lieu d'une réaction unique, ou de rendre compte de l'influence de plusieurs voies de décomposition en une réaction globale unique en écrivant des réactions comprenant des coefficients stœchiométriques décimaux. La détermination de nouvelles règles de globalisation nécessiterait cependant d'étudier la combustion de molécules beaucoup plus longues, ce qui dépasse le cadre de ce travail.

4. Analyse de vitesse

4.1. Présentation des schémas de flux

Afin de mettre en évidence les voies de formation des produits (majoritaires et minoritaires) issus de la combustion du propane et du *n*-butane à basse température, nous avons réalisés des analyses de vitesse sur ces réactifs ainsi que sur les alcènes conjugués (propène et butènes). Ces analyses de vitesse sont présentées dans les figures IV-38 à IV-41. Elles ont été réalisées à une pression de 1 bar et à une température proche de celle du maximum de réactivité (630 K dans le cas du propane et 640 K dans le cas du *n*-butane), et pour un temps de passage de 6 s. Ces analyses correspondent aux cas de mélanges stœchiométriques alcane/oxygène dilués dans l'hélium, avec une fraction molaire en entrée du réacteur de 12% dans le cas du propane et de 4% dans le cas du *n*-butane.

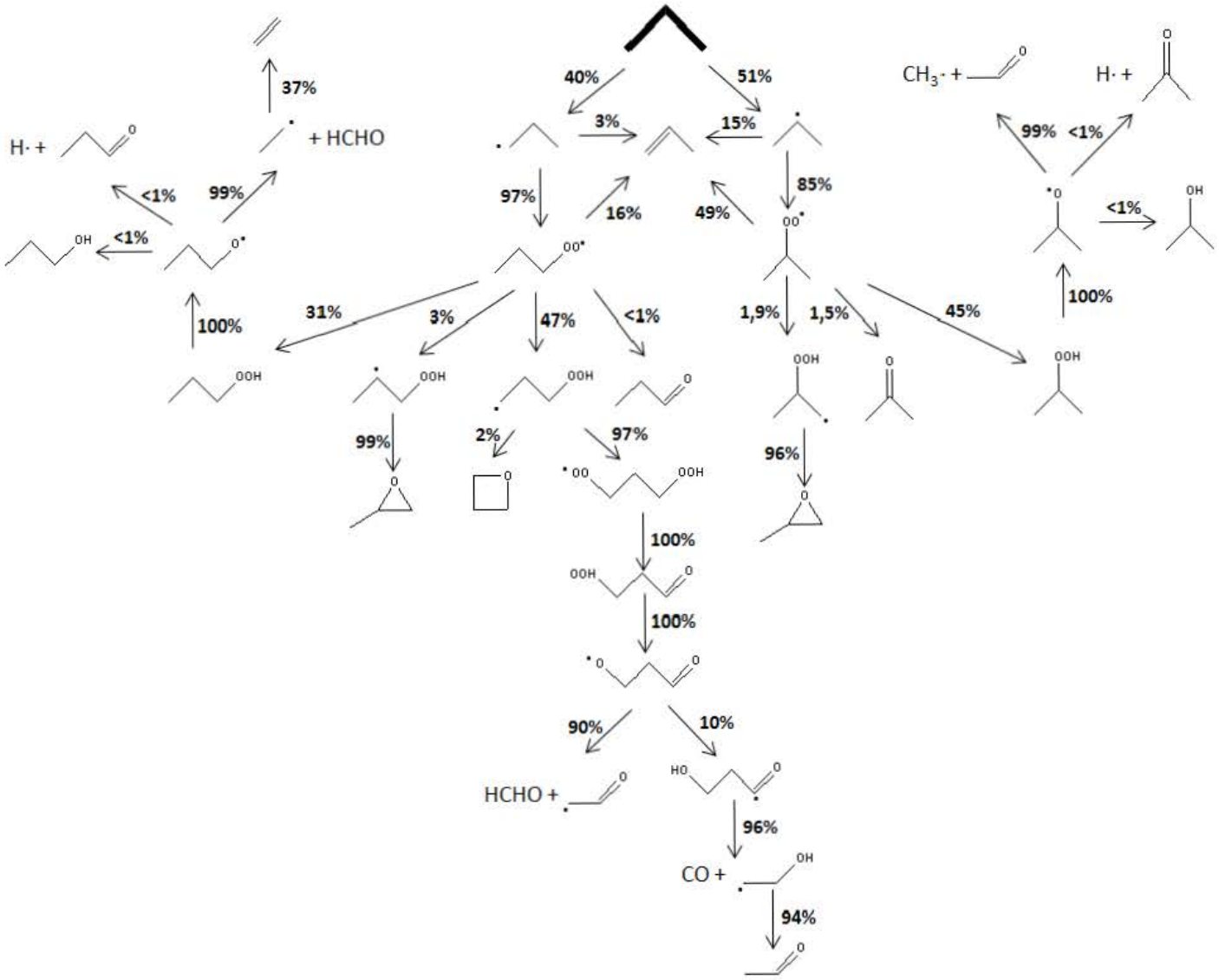


Figure IV-38 : Analyse de vitesse de la décomposition du propane à 630 K. Les valeurs mentionnées sur le graphique représentent les flux de consommation d'une espèce en (%) (le mécanisme utilisé est le mécanisme de type 3).

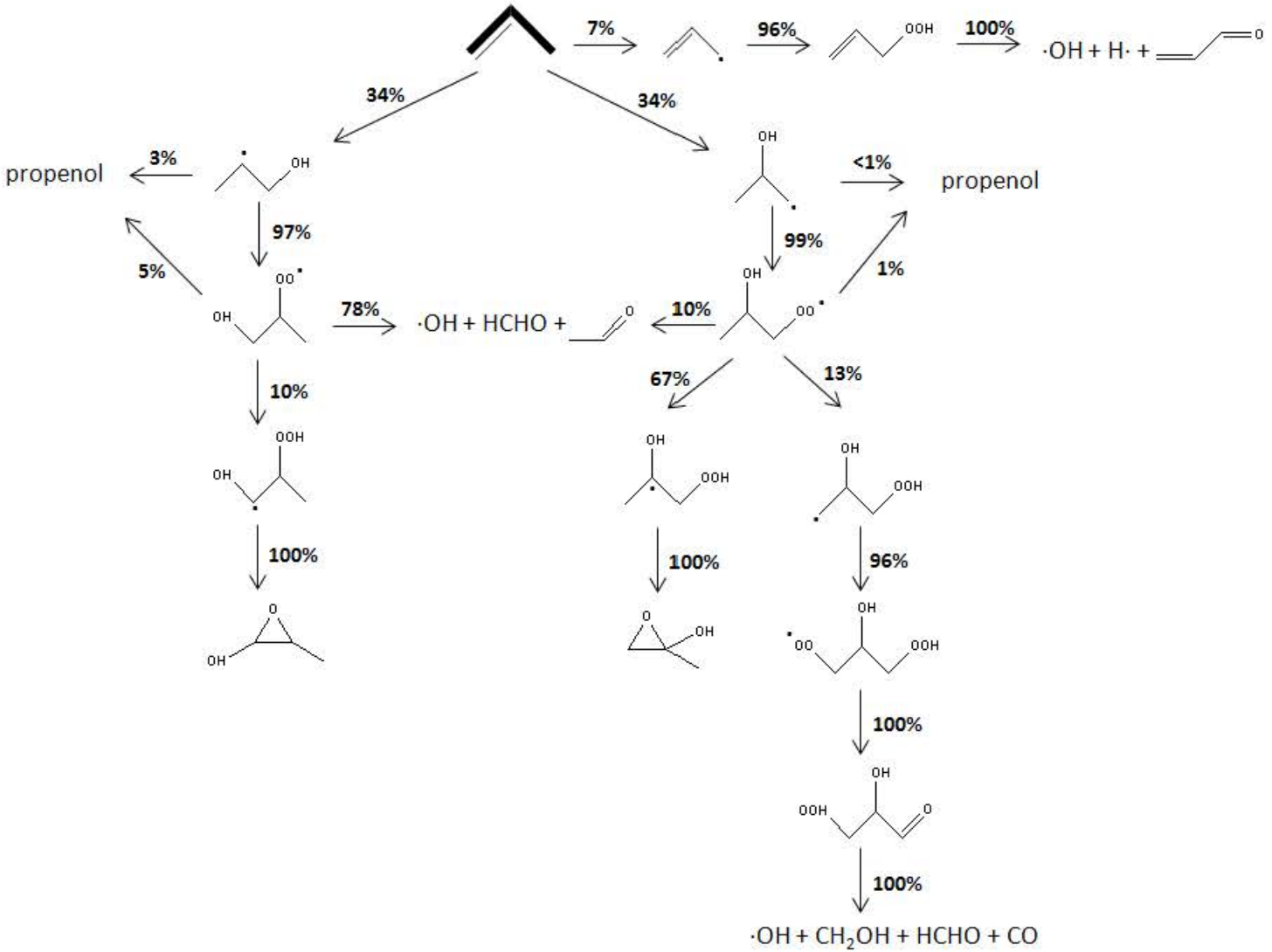


Figure IV-39 : Analyse de vitesse de la décomposition du propène à 630 K (le mécanisme utilisé est le mécanisme de type 3).

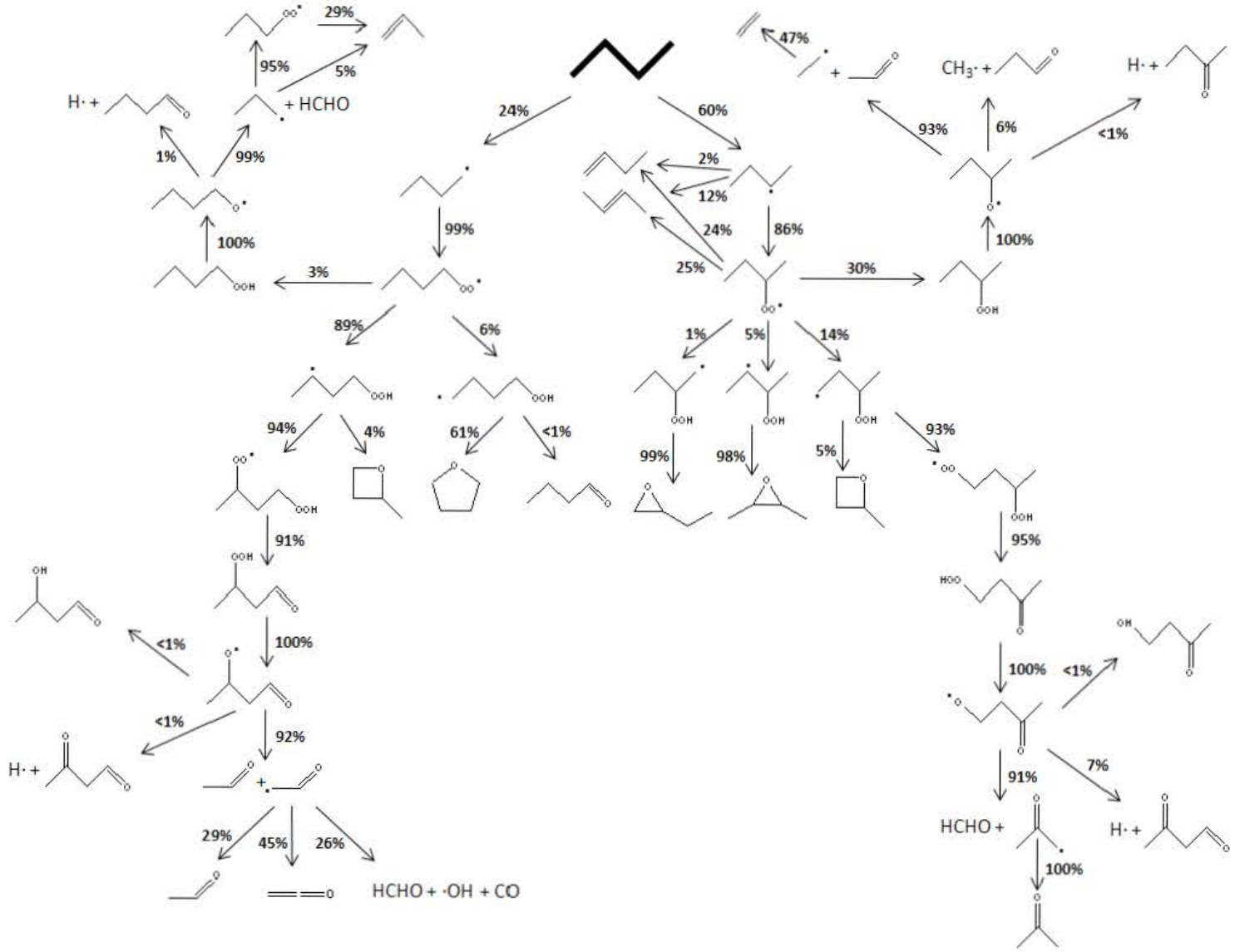


Figure IV-40 : Analyse de vitesse de la décomposition du n*-butane à 640 K (le mécanisme utilisé est le mécanisme de type 3).*

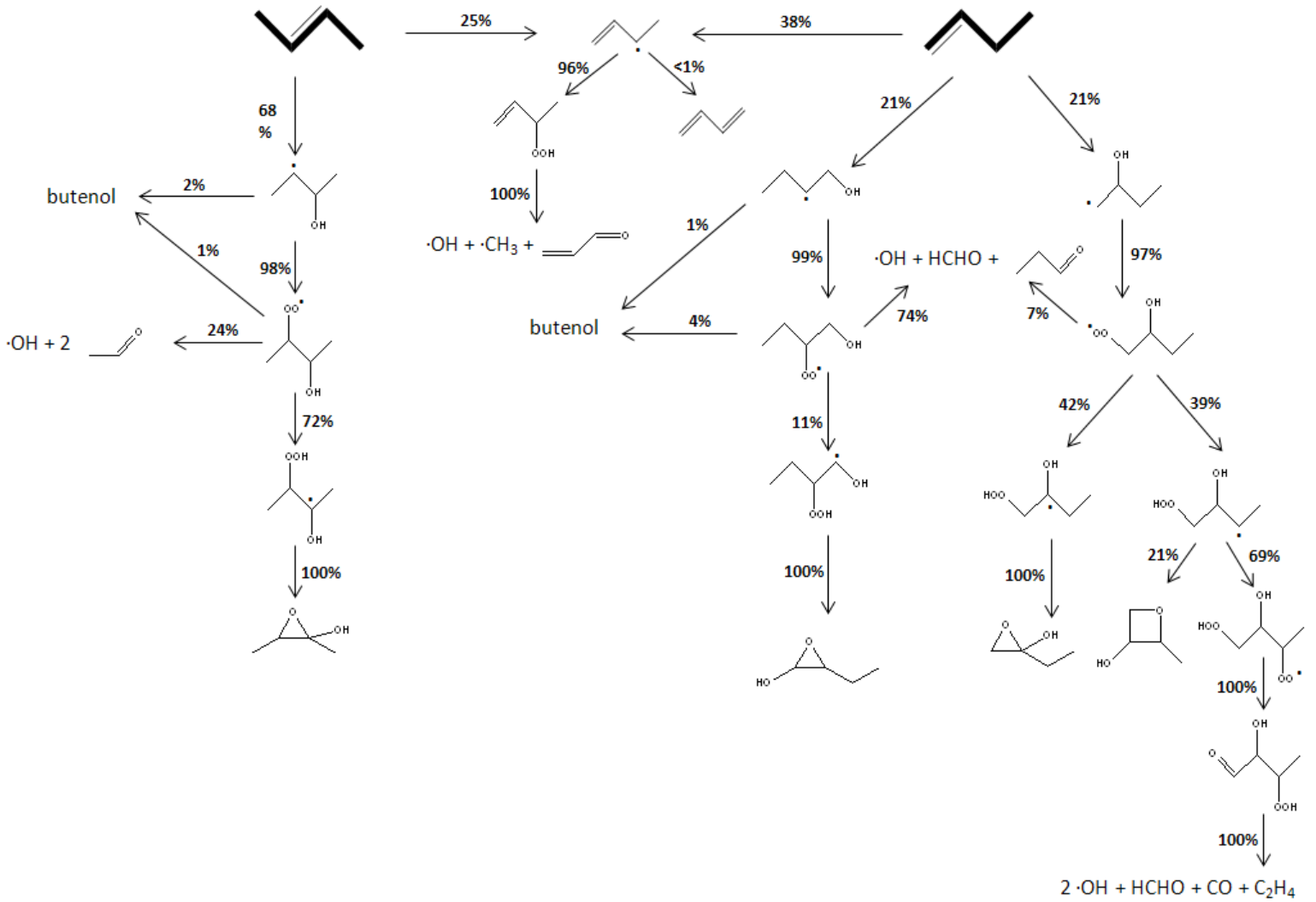


Figure IV-41 : Analyse de vitesse de la décomposition des butènes à 640 K (le mécanisme utilisé est le mécanisme de type 3).

4.2. Voies principales de la décomposition des réactifs à basse température

4.2.1. Cas du propane

Dans le cas du propane, l'alcane réagit par métathèse en produisant une quantité similaire de radicaux R• primaire et secondaire. Ces espèces vont principalement réagir par addition sur l'oxygène pour produire des radicaux ROO•. Une proportion notable des radicaux R• et ROO• secondaires vont par ailleurs réagir par oxydation pour former le propène. Les deux radicaux ROO• peuvent également réagir par isomérisation. Il s'agit de la voie de décomposition majoritaire du radical ROO• primaire : ce radical peut en effet réagir à travers une isomérisation facile à 6 centres. Ce n'est pas le cas du radical ROO• secondaire, pour lequel les isomérisations constituent des voies de décomposition minoritaires (tableau IV-1). Les radicaux ROO• peuvent enfin réagir par métathèse avec un atome d'hydrogène du propane pour former des hydroperoxydes : il s'agit de voies de décomposition importantes de ces radicaux, en particulier pour le radical ROO• secondaire. Les hydroperoxydes formés réagissent par la cassure de la liaison O-O pour former un radical alkoxyle qui se décompose principalement à travers la β-scission d'une liaison C-C.

La décomposition du radical •QOOH résultant de l'isomérisation à 6 centres et conduisant à la formation de l'oxétane constitue une voie minoritaire, alors que les radicaux •QOOH issues d'une isomérisation à 5 centres réagissent presque exclusivement pour former l'oxirane. Nous retrouvons le résultat discuté dans le paragraphe 2.1. selon lequel l'étape limitante de la formation d'éthers de type oxirane est la réaction d'isomérisation, alors qu'il s'agit de la réaction de décomposition du radical •QOOH dans le cas de la formation d'oxétane. Le radical •QOOH principal résultant de l'isomérisation à 6 centres réagit principalement par addition sur l'oxygène pour former un radical •OOQOOH qui va subir une isomérisation interne pour former un $U(OOH)_2$ instable qui se décompose en un aldohydroperoxyde et un radical hydroxyle. La cassure de la liaison O-O de cette espèce conduit au radical aldoalkoxyle, qui se décompose principalement par β-scission d'une liaison C-C.

4.2.2. Cas du *n*-butane

La métathèse sur le *n*-butane conduit à la formation de radicaux 2-butyle (60%) et 1-butyle (40%). Ces radicaux vont principalement s'additionner sur l'oxygène pour former des radicaux ROO•. Les butènes proviennent majoritairement de l'oxydation des radicaux R• et ROO• secondaires. Contrairement au cas du propane, la formation d'un hydroperoxyde à partir du radical ROO• primaire est une voie de décomposition minoritaire de ce radical. Ce n'est cependant pas le cas du radical ROO• secondaire pour lequel cette réaction est une voie importante. Une autre spécificité de la combustion du *n*-butane est que les deux radicaux ROO• peuvent réagir selon une isomérisation à 6 centres. L'isomérisation à 6 centres du radical ROO• primaire est plus facile car elle implique le transfert interne d'un atome d'hydrogène secondaire, et non primaire comme dans le cas du propane ou encore du radical ROO• secondaire du *n*-butane. Le radical ROO• primaire se décompose ainsi principalement par cette voie, ainsi que, dans une moindre mesure, par une isomérisation à 7 centres conduisant à la formation d'oxolane. L'isomérisation du radical ROO• secondaire à 6 centres

est également la réaction principale d'isomérisation, bien que ce ne soit pas la voie de décomposition majoritaire de ce radical.

Comme dans le cas du propane, les radicaux •QOOH issus des isomérisations à 6 centres vont principalement s'additionner sur l'oxygène pour former des radicaux •OOQOOH qui vont former par isomérisation un aldohydroperoxyde et un ketohydroperoxyde. Ces espèces vont subir une cassure de la liaison O-O pour former respectivement un radical aldoalkoxyle et un radical ketoalkoxyle. Ces radicaux réagissent principalement par β-scission d'une liaison C-C conduisant à la formation d'un aldéhyde et d'un radical stabilisé par résonance.

	propane	*n*-butane
I	$1{,}79 \cdot 10^{4}$	$5{,}02 \cdot 10^{4}$
II	$7{,}92 \cdot 10^{1}$	$1{,}79 \cdot 10^{4}$

Tableau IV-1 : Constantes de vitesse globales à 700 K des réactions d'isomérisation des radicaux ROO• primaire (I) ou secondaire (II) issus de la combustion du propane ou du n-*butane (en* s^{-1}*).*

4.3. Voies principales de la décomposition des alcènes à basse température

Les figures IV-39 et IV-41 présentent les analyses de vitesse de la décomposition respectivement du propène et des butènes à basse température.

4.3.1. Cas du propène

Le propène réagit de façon importante par métathèse, bien que la réaction principale soit l'addition du radical hydroxyle d'un côté ou de l'autre de la double liaison. La métathèse conduit au radical allyle qui réagit par dismutation avec le radical •OOH pour former l'hydroperoxyallyle qui se décompose en produisant de l'acroléine (C_2H_3CHO). Nous avons déjà mentionné que cette voie conduisait à une trop forte concentration de C_2H_3CHO. Les radicaux R(OH)• produits par addition du radical hydroxyle réagissent quant à eux par addition sur l'oxygène pour former les radicaux R(OH)OO•. Ces radicaux réagissent majoritairement par isomérisation (formation de radicaux •Q(OH)OOH ou réactions de Waddington). Des écarts sont constatés entre les flux nets et les flux directs de décomposition par les différentes isomérisations (tableau IV-2)[19].

[19] Le flux direct correspond à la quantité de radicaux R(OH)OO• transformés en radicaux •Q(OH)OOH par unité de temps, sans tenir compte de la quantité de radicaux •Q(OH)OOH transformés en radicaux R(OH)OO• dans le même intervalle de temps par le processus inverse. Le flux net correspond à la quantité de radicaux R(OH)OO• effectivement transformés en radicaux •Q(OH)OOH par unité de temps. Les flux directs sont proportionnels aux constantes de vitesse directes (voir tableau III-41).

		$\%_{direct}$	$\%_{net}$
$CH_2(OH)CH(OO•)CH_3$	5 - I - rH - Me0	1	0
	5 - II - rA - Me0 (*)	16	12
	Waddington	84	88
$CH_2(OO•)CH(OH)CH_3$	5 - III - rA - Me0 (*)	27	75
	6 - I - rA - Me0	68	14
	Waddington	5	11

Tableau IV-2 : Rapport (en %) entre le flux direct d'isomérisation d'un radical et le flux direct global d'isomérisation de ce radical ($\%_{direct}$), et entre le flux net d'isomérisation d'un radical et le flux net global d'isomérisation de ce radical ($\%_{net}$).

Le tableau IV-2 montre que si un accord correct existe dans le cas du radical 1-hydroxy-2-propyle (réaction de Waddington majoritaire), ce n'est plus le cas pour le radical 2-hydroxy-1-propyle. Pour ce dernier, le flux direct d'isomérisation majoritaire est celui de l'isomérisation en un radical •Q(OH)OOH impliquant un état de transition à 6 centres, alors que le flux net majoritaire est celui de l'isomérisation impliquant un état de transition à 5 centres. Ceci peut être expliqué par des considérations d'ordre thermodynamique. En effet, si la barrière d'énergie de l'isomérisation à 6 centres est plus faible que celle de l'isomérisation à 5 centres, la première réaction est bien plus endothermique que la première (figure III-20), ce qui favorise le processus inverse de formation du radical R(OH)OO• à partir du radical •Q(OH)OOH.

Les radicaux •Q(OH)OOH résultant d'une isomérisation à 5 centres se décomposent par la formation d'un éther de type hydroxy-oxirane, alors que celui issu d'une isomérisation à 6 centres s'additionne principalement sur l'oxygène pour former un radical •OOQ(OH)OOH puis un hydroxyaldohydroperoxyde.

4.3.2. Cas des butènes

L'arrachage de l'atome d'hydrogène allylique des butènes (conduisant principalement à la formation d'acroléine) est une voie importante de la décomposition de ces espèces, bien que comme dans le cas du propène, les additions du radical hydroxyle d'un côté ou de l'autre de la double liaison soient prépondérantes. Les radicaux R(OH)• s'additionnent sur l'oxygène pour former des radicaux R(OH)OO• qui se décomposent selon différentes isomérisations. Comme dans le cas du propène, des écarts sont constatés entre les flux nets et les flux directs d'isomérisation (tableau IV-3).

		$\%_{direct}$	$\%_{net}$
$CH_3CH(OH)CH(OO•)CH_3$	5 - I - rH - MeA	0	0
	5 - III - rA - MeH (*)	35	74
	6 - I - rA - MeH	53	1
	Waddington	12	25
$CH_2(OH)CH(OO•)CH_2CH_3$	5 - II - rA - MeH (*)	4	12
	5 - II - rH - Me0	1	2
	6 - I - rH - Me0	72	7
	Waddington	23	80
$CH_2(OO•)CH(OH)CH_2CH_3$	5 - III - rA - MeA (*)	11	45
	6 - II - rA - Me0	84	41
	7 - I - rA - Me0	3	7
	Waddington	2	7

Tableau IV-3 : *Rapport (en %) entre le flux direct d'isomérisation d'un radical et le flux direct global d'isomérisation de ce radical ($\%_{direct}$), et entre le flux net d'isomérisation d'un radical et le flux net global d'isomérisation de ce radical ($\%_{net}$).*

Le tableau IV-3 montre que les voies majoritaires sont des isomérisations en radicaux •Q(OH)OOH à 6 centres alors que les flux nets majoritaires observés sont des isomérisations à 5 centres impliquant le transfert d'un atome d'hydrogène tertiaire (cas des radicaux 2-hydroxy-3-butyle et 2-hydroxy-1-butyle) ou la réaction de Waddington (cas du radical 1-hydroxy-2-butyle). A nouveau, la forte endothermicité des isomérisations à 6 centres en radicaux •Q(OH)OOH peut être invoquée (figures III-21 à III-23).

La décomposition des radicaux •Q(OH)OOH est similaire à celle présentée dans le cas du propène.

4.4. Formations de différents produits de combustion

4.4.1. Cas du propane

Comme cela a été indiqué dans le paragraphe 3 de ce chapitre, les analyses de vitesse de la combustion du propane à basse température montrent qu'un certain nombre de produits sont formés par des voies minoritaires qui n'étaient pas toujours prises en compte dans les mécanismes de type 1. C'est par exemple le cas pour les isomères du propanol, produits par la métathèse du propane avec les radicaux alkoxyles, et pour le propenol, résultant des voies minoritaires d'oxydation des radicaux R(OH)• et R(OH)OO•.

Dans le mécanisme de type 1, les hydroperoxydes primaire et secondaire étaient globalisés en une seule espèce (figure III-51). L'espèce globalisée se décomposait une seule étape selon des règles de décomposition liées uniquement à l'hydroperoxyde primaire. Les résultats de la simulation basée sur le mécanisme de type 3 montre cependant que l'hydroperoxyde primaire est produit en quantité moins importante que l'hydroperoxyde secondaire, et que la prise en compte de la voie majoritaire de décomposition de ce dernier permet de rendre compte d'une part importante (57%) de l'acétaldéhyde formé. Par ailleurs, en plus des isomérisations à 4 centres des radicaux ROO• déjà considérées dans les

mécanismes de type 1, une part importante du propanal et de l'acétone (respectivement 43% et 21%) est également produite par des voies minoritaires de décomposition des radicaux alkoxyles respectivement primaire et secondaire, consistant en la β-scission d'une liaison C-H.

4.4.2. Cas du *n*-butane

Comme dans le cas du propane, le butenol est produit par des voies minoritaires d'oxydation des radicaux R(OH)• et R(OH)OO•. Le mécanisme de type 3, qui décrit de façon détaillé la décomposition du radical methylallyle issu de la métathèse des butènes, permet par ailleurs de rendre compte de la formation de butadiène.

Comme nous l'avons vu précédemment, les sous-mécanismes détaillés de décomposition du ketohydroperoxyde et de l'aldohydroperoxyde principaux introduits dans le chapitre III permettent de prédire la formation de produits mal décrit dans la simulation basée sur le mécanisme de type 1, comme les espèces $C_4H_6O_2$ et $C_3H_8O_2$ (paragraphe 3.2.) et l'acétone (paragraphe 3.3.2.). La décomposition du radical aldoalkoxyle permet également de rendre compte d'une part importante (42%) de l'acétaldéhyde formé.

Dans le cas du *n*-butane, l'hydroperoxyde utilisé pour la globalisation des hydroperoxydes primaire et secondaire est l'hydroperoxyde secondaire. Il s'agit bien dans ce cas de l'hydroperoxyde produit en quantité la plus importante. La déglobalisation de ces espèces, ainsi que la prise en compte de voies minoritaires, permet cependant de rendre compte de la formation de certains polluants mineurs. La majeure partie (58%) du butanal est ainsi produit par la β-scission d'une liaison C-H du radical alkoxyle primaire (23% étant par ailleurs produit par la formation d'un radical •QOOH instable à partir du radical 1-hydroperoxy-4-butyle), tandis que la totalité de la butanone est produite par la β-scission d'une liaison C-H du radical alkoxyle secondaire. Nous avons vu (figure IV-29) que ces deux espèces sont produites en quantité insuffisante, ce qui peut être dû aux imprécisions associées au calcul des constantes de vitesse de ces réactions, ou à l'existence d'autres voies de formation non-prises en compte dans le mécanisme de type 3.

Une part importante (31%) du propanal provient par ailleurs d'une β-scission minoritaire d'une liaison C-C (conduisant à la formation d'un radical méthyle) du radical alkoxyle secondaire, 68% étant par ailleurs formé par les réactions de Waddington des radicaux 1-hydroxy-2-butylperoxyle et 2-hydroxy-1-butylperoxyle. La β-scission majoritaire du radical alkoxyle secondaire permet quant à elle de rendre compte de 32% de la quantité d'acétaldéhyde formée.

La β-scission majoritaire du radical alkoxyle primaire conduit à la formation du radical propyle (84% de la quantité produite de ce radical) puis propylperoxyle primaire qui, par oxydation, est responsable de la formation du propène. Nous avons vu (paragraphe 3.2.) que le profil de cette espèce est mal prédit par notre mécanisme (qualitativement et quantitativement). Les données cinétiques utilisées pour l'oxydation sont les mêmes que celles qui ont été utilisées dans le cas de la combustion du propane à basse température. Or, le mécanisme de type 3 de combustion du propane permet de rendre compte de façon satisfaisante du profil de propène (figure IV-15), ce qui fournit une validation de ces données. La mauvaise prédiction du profil de propène pourrait donc être due à des incertitudes sur des données cinétiques de réactions en amont, par exemple la β-scission du radical alkoxyle

primaire, ou encore sur la non-prise en compte d'un processus de formation de propène par une voie différente.

4.5. Conclusion

Les analyses de vitesse confirment un certain nombre de points clés de la chimie de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température : les alcanes et les alcènes se décomposent selon une séquence d'additions sur l'oxygène et d'isomérisations, pour conduire à la formation d'agents de branchements. Parmi les réactions d'isomérisations, les plus faciles sont celles associées à un état de transition à 6 centres ou faisant intervenir un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone portant une fonction oxygénée. Par ailleurs, un certain nombre de processus importants existent en parallèle des séquences d'additions sur l'oxygène et d'isomérisations, notamment les réactions de métathèse des atomes d'hydrogène allyliques des alcènes, de dismutation des radicaux ROO•, de décomposition des radicaux •QOOH pour former des éthers cycliques. Parmi ces dernières réactions, celles conduisant à la formation d'oxirane sont plus faciles que celles conduisant à la formation d'oxétane ou d'oxolane.

Par ailleurs, ces analyses confirment l'importance pour rendre compte de la formation de polluants mineurs, de revoir certaines règles de globalisation et de prendre en compte des voies réactionnelles minoritaires.

Références

Cord et al. (2012a)
CORD, M., SIRJEAN, B., FOURNET, R., TOMLIN, A., RUIZ-LOPEZ, M. et BATTIN-LECLERC, F. Improvement of the Modeling of the Low-Temperature Oxidation of *n*-Butane: Study of the Primary Reactions. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, n° 24, p. 6142-6158.

Cord et al. (2012b)
CORD, M., HUSSON, B., LIZARDO-HUERTA, J.C., HERBINET, O., GLAUDE, P.A, FOURNET, R., SIRJEAN, B., BATTIN-LECLERC, F., WANG, Z., XIE, M., CHENG, Z., QI, F. Study of the low temperature oxidation of propane. *En cours de rédaction*.

DeSain et al. (2003)
DESAIN, J.D., KLIPPENSTEIN, S.J., MILLER, J.A. et TAATJES, C.A. Measurements, theory, and modeling of OH formation in ethyl + O_2 and propyl + O_2 reactions. *J. Phys. Chem. A*, 2003, vol. 107, n° 22, p. 4415-4427.

Herbinet et al. (2012)
HERBINET, O., HUSSON, B., SERINYEL, Z., CORD, M., WARTH, V., FOURNET, R., GLAUDE, P.A., SIRJEAN, B., BATTIN-LECLERC, F., WANG, Z., XIE, M., CHENG, Z. et QI, F. Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of *n*-heptane. *Combustion and Flame*, 2012, sous presse

Gersen et al. (2010)
GERSEN, S., MOKHOV, A.V., DARMEVEIL, J.H. et LEVINSKY, H.B. Ignition properties of *n*-butane and *iso*-butane in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 2010, vol. 157, n° 2, p. 240-245.

Goldsmith et al. (2011)
GOLDSMITH, C.F., KLIPPENSTEIN, S.J. et GREEN, W.H. Theoretical rate coefficients for allyl + HO_2 and allyloxy decomposition. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, vol. 33, n° 1, p. 273-282.

Goldsmith et al. (2012)
GOLDSMITH, C.F., GREEN, W.H. et KLIPPENSTEIN, S.J. Role of O_2 + QOOH in Low-Temperature Ignition of Propane. 1. Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, n° 13, p. 3325-3346.

Healy et al. (2010)
HEALY, D., DONATO, N.S., AUL, C.J., PETERSEN, E.L., ZINNER, C.M., BOURQUE, G. et CURRAN, H.J. *n*-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations. *Combustion and Flame*, 2010, vol. 157, n° 8, p. 1526-1539.

Herbinet et al. (2011)
HERBINET, O., BATTIN-LECLERC, F., BAX, S., GALL, H.L., GLAUDE, P.A., FOURNET, R., ZHOU, Z., DENG, L., GUO, H., XIE, M. et QI, F. Detailed product analysis during the low temperature oxidation of *n*-butane. *Physical Chemistry Chemical Physics*,

2011, vol. 13, n° 1, p. 296-308.

Le Crâne et al. (2006)
LE CRANE, J.P., RAYEZ, M.T., RAYEZ, J.C. et VILLENAVE, E. A reinvestigation of the kinetics and the mechanism of the $CH_3C(O)O_2$+ HO_2 reaction using both experimental and theoretical approaches. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, n° 18, p. 2163-2171.

Troe (2011)
TROE, J. The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide III.: Analysis and representation of the temperature and pressure dependence over wide ranges. *Combustion and Flame*, 2011, vol. 158, n° 4, p. 594-601.

Verdicchio et al. (2012)
VERDICCHIO, M., LAGANA, A., CORD, M., SIRJEAN, B., FOURNET, R., BATTIN-LECLERC, F. Ab initio study of cyclic ether formation from hydroxyperoxy alkyl radicals: failure of single-reference methods? Présentation sous forme de poster lors du 34^{e} International Symposium on Combustion, Warsaw, 2012.

Conclusion

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse avait pour buts principaux :

► d'améliorer les corrélations utilisées dans le logiciel EXGAS pour évaluer les données thermodynamiques et cinétiques associées aux mécanismes détaillés de combustion d'alcanes et d'alcènes à basse température, afin de prédire avec une meilleure précision la réactivité globale et la formation des produits de combustion ;

► d'étudier en détail les voies de formation ou de décomposition de certaines espèces, notamment afin de rendre compte de la formation de polluants mineurs.

Pour mener à bien cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la combustion du propane et du *n*-butane à basse température. Ces molécules répondent en effet à une chimie représentative des alcanes de taille plus importante tout en contenant un nombre d'atomes lourds compatible avec l'utilisation de méthodes de calcul quantique. A partir de ces méthodes, il nous a été possible de calculer et tester l'influence des données thermodynamiques ou cinétiques associées respectivement à un type d'espèces ou à une classe de réactions. Par ailleurs, nous disposions pour ces molécules de résultats expérimentaux récents et détaillés qui nous ont permis de réaliser une analyse théorique approfondie. Cette analyse approfondie a pu être initiée à partir de la comparaison entre les résultats des simulations obtenus à partir des mécanismes générés par EXGAS et les résultats expérimentaux. En effet, les premiers résultats de simulation, basés sur un mécanisme prenant en compte les paramètres cinétiques et thermodynamiques jusqu'alors utilisés dans EXGAS, ont montré des désaccords avec les données expérimentales sur un certain nombre de points :

► la réactivité globale était surestimée par les simulations ;

► les mécanismes ne rendaient pas compte de la production en quantité importante de certaines espèces (par exemple, l'acide acétique et l'acétone pour la combustion du *n*-butane à basse température) ;

► de nombreux produits mineurs quantifiés expérimentalement, n'étaient pas ou mal décrits par les mécanismes.



Une méthodologie a été mise au point pour calculer de façon systématique les propriétés thermodynamiques et cinétiques. La méthode composite CBS-QB3 a été retenue pour le calcul des géométries, des fréquences et énergies électroniques. Les constantes de vitesse que nous avons réévaluées ont été calculées en faisant appel à la théorie de l'état de transition. Afin d'améliorer le calcul des entropies, les rotors ont été considérés comme étant des rotors empêchés, et ont été traités à partir de la méthode de Pitzer et Gwinn, en effectuant des scans relaxés des différents rotors au niveau de théorie B3LYP/cbsb7. Ces scans ont par ailleurs permis d'évaluer la géométrie associée au minimum global, et non local, d'énergie électronique. Lorsque l'effet tunnel était significatif, il a été pris en compte par la méthode d'Eckart 1-D.
La méthode des réactions isodesmiques a été utilisée pour le calcul des enthalpies de formation et des énergies d'activation.



A partir de la méthodologie adoptée, nous avons calculé de façon systématique les propriétés thermodynamiques des principaux radicaux intervenant dans le mécanisme primaire de combustion à basse température du propane, du *n*-butane, du propène et du 1- et

2-butène (radicaux R•, ROO•, •QOOH et •OOQOOH dans le cas de la combustion des alcanes et radicaux R(OH)•, R(OH)OO•, •Q(OH)OOH et •OOQ(OH)OOH dans le cas de la combustion des alcènes). Les propriétés thermodynamiques d'autres radicaux oxygénés, ainsi que des molécules-parents de l'ensemble des radicaux considérés, ont également été calculées. Parmi les points importants liés à l'estimation de données thermodynamique, nous pouvons souligner que :

- Ces calculs de chimie quantique ont permis de déterminer des groupes de Benson impliquant des fonctions oxygénées. Une particularité de ce travail est que nous avons déterminé des groupes de Benson distincts selon que la fonction oxygénée soit ou non impliquée dans des interactions hydrogènes. Grâce à cette approche, l'impact de ces dernières a été évalué (diminution de l'enthalpie d'environ 1,3 kcal/mol et diminution de l'entropie d'environ 4,0 cal/(mol·K)), même si des écarts peuvent encore subsister pour certaines espèces entre les données évaluées par ces groupes et les données calculées à partir de la méthode CBS-QB3.

- Des énergies de liaison (EDL) C-H et O-H ont par ailleurs été calculées et comparées aux prédictions du logiciel THERGAS. Ce travail de thèse a mis en évidence des écarts importants (plusieurs kcal/mol) lorsque les modèles d'EDL considérés par THERGAS n'étaient pas suffisamment représentatifs de la liaison mise en jeu. Nos calculs pourraient donc servir de base à la construction de modèles d'EDL plus détaillés et plus précis.

Au niveau des corrélations structure-réactivité du mécanisme primaire, notre attention s'est principalement portée vers les réactions d'isomérisation des radicaux ROO• et R(OH)OO• respectivement en radicaux •QOOH et •Q(OH)OOH, ainsi que sur les décompositions de ces derniers en éthers cycliques et sur les réactions de Waddington. Les diagrammes d'énergie associés à ces réactions ont été construits dans le cas du propane, du *n*-butane et de leurs alcènes conjugués. Plusieurs points ressortent du travail entrepris :

- Dans le cas des alcanes, un apport important du calcul des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation de radicaux ROO• a été de mettre en évidence la forte sous-estimation de ces constantes pour des isomérisations à 6 centres dans EXGAS.

- Des écarts conséquents (plusieurs ordres de grandeur) ont également été observés entre les résultats des calculs de constantes de vitesse des réactions de formation d'éthers cycliques et les prédictions de la corrélation utilisée par EXGAS, basée sur un nombre limité de données de référence. Les calculs ont été comparés à des résultats théoriques de la littérature. Si l'accord est globalement bon entre les différents calculs, une dispersion importante peut parfois être constatée, notamment pour les réactions de formation d'éthers cycliques. Ceci met en évidence les incertitudes actuelles liées à l'évaluation de constantes de vitesse basée sur des calculs de chimie quantique, en particulier pour l'estimation de l'entropie et du facteur de transmission : les différents auteurs font, en effet, chacun appel à des méthodologies différentes.

- Nous avons également noté le problème de la contamination de spin des états de transition des réactions de formation d'éthers cycliques. Alors que la plupart des auteurs se contentent de mentionner ce problème sans le traiter, nous avons évalué un ordre de grandeur de son impact : en collaboration avec M. Verdicchio, nous avons montré que la contamination pourrait conduire à une surestimation des énergies d'activation de l'ordre de 2 à 4 kcal/mol.

- Par ailleurs, les constantes de vitesse de certaines réactions importantes du mécanisme du propane et du *n*-butane ont été calculées de façon spécifique : il s'agit de réactions d'isomérisation et de β-scission.

- Enfin, alors que les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation se sont révélées être des paramètres particulièrement sensibles pour la prédiction de la réactivité globale, les constantes de vitesse de ces réactions sans barrière n'ont pas pu être calculées à partir de la

méthodologie considérée dans le cadre de ce travail : nous avons donc utilisé des résultats de la littérature pour construire de nouvelles corrélations.

Dans le cas des alcènes, des paramètres supplémentaires ont été introduits dans les corrélations des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques, afin de rendre compte de la plus grande complexité des structures des espèces associées à ces réactions. Ainsi :

- Pour les isomérisations des radicaux R(OH)OO•, le paramètre le plus important semble être celui qui spécifie que l'hydrogène arraché se trouve au pied d'un atome de carbone portant une fonction oxygénée. Ce paramètre a été évalué comme étant associé à une diminution de l'ordre de 2 kcal/mol des énergies d'activation. Globalement, l'impact des nouveaux paramètres des deux corrélations sur les valeurs prédites des constantes de vitesse reste difficile à quantifier à partir des seules constantes de vitesse évaluées dans le cadre de ce travail.
- En ce qui concerne les réactions de Waddington, les constantes de vitesse calculées peuvent être très différentes selon la structure du réactif (un ordre de grandeur d'écart selon que la fonction peroxyle du réactif soit primaire ou secondaire), sans que la raison en soit évidente, les chemins réactionnels semblant être très proches : la question reste ouverte afin de savoir s'il s'agit d'un fait chimique réel ou un problème numérique lié à l'utilisation des méthodes de chimie quantique utilisées.
- Comme dans le cas des alcanes, les constantes de vitesse de réactions spécifiques ont été calculées : il s'agit d'une part des réactions les plus importantes d'isomérisation de radicaux •Q(OH)OOH en radicaux R(O•)OOH, de β-scissions de radicaux •Q(OH)OOH, et d'autre part d'une réaction d'élimination d'eau de radicaux •Q(OH)OOH pour lesquels le point radicalaire se trouve au pied du carbone portant la fonction hydroxyle. Il ressort de ces calculs que lorsque la fonction hydroperoxyle du réactif est portée par le carbone en α du carbone portant le point radicalaire, cette réaction n'est pas compétitive par rapport à la décomposition conduisant à la formation d'oxirane ; cependant, lorsque le carbone portant la fonction hydroperoxyle se trouve en β, cette réaction est bien plus rapide que celle conduisant à la formation d'oxétane.
- Enfin, les constantes de vitesse des réactions sans barrière d'addition du radical hydroxyle sur la double liaison ont été évaluées à partir de données de la littérature.

Au niveau du mécanisme secondaire, un mécanisme détaillé de décomposition des éthers cycliques impliqués dans le mécanisme de combustion du propane à basse température a été construit. Nous avons observé que ce mécanisme a un impact faible sur la réactivité globale et les profils des produits de combustion, mais apparaît comme nécessaire pour prédire certaines espèces à l'exception de certaines espèces mineures telles que l'acétone ou le propanal.

Comme pour les éthers cycliques, les réactions de décomposition des espèces comportant une fonction hydroperoxyde ne sont pas détaillées dans les mécanismes générés par EXGAS : ces composés sont regroupés en une espèce globalisée unique se décomposant en une seule étape en produits de petites tailles. Dans le cadre de ce travail, les hydroperoxydes et les ketohydroperoxydes impliqués dans la combustion du propane, du *n*-butane et du propène à basse température ont été distingués et leurs voies de décomposition ont été écrites en détail. Ces modifications ont eu un impact important au niveau des résultats de simulation :

- Dans le cas du propane, l'hydroperoxyde majoritaire n'était pas celui qui avait été considéré pour effectuer la globalisation : la déglobalisation a ainsi permis de rendre compte d'une part importante de l'acétaldéhyde formé.

- La prise en compte des voies minoritaires de décomposition des hydroperoxydes a permis de mettre en évidence leur rôle notable pour la production de certaines espèces minoritaires (notamment, propanal et acétone dans le cas du propane et propanal dans le cas du *n*-butane).

- Dans le cas du *n*-butane, l'écriture détaillée du mécanisme de décomposition des ketohydroperoxydes s'est avérée indispensable pour rendre compte de la formation de $C_4H_6O_2$, de $C_4H_8O_2$ et de l'acétone.

Par ailleurs, des réactions concertées impliquant les ketohydroperoxydes (arrachage de l'hydrogène au pied de la fonction hydroperoxyde et transfert du groupe hydroxyle au pied du carbone portant de la fonction carboxyle) ont également été étudiées. Le calcul des énergies d'activation a montré que d'un point de vue énergétique, ces réactions pourraient être compétitives par rapport à la rupture non-concertée de la liaison O-O (amorçage unimoléculaire), bien qu'une évaluation précise des constantes de vitesse n'ait pu être réalisée dans le cadre de ce travail.

Enfin, la base C_0-C_2 a été revisitée en intégrant un mécanisme de formation de l'acide acétique, en ajoutant des réactions de dismutation et en mettant à jour les constantes de vitesse de certaines réactions à partir de travaux récents de la littérature.



Les données réévaluées ont été testées en les intégrant à des mécanismes de combustion du propane et du *n*-butane générés par EXGAS. Ces mécanismes comprenaient également ceux de leurs alcènes conjugués. La réactivité globale a tout d'abord été étudiée en comparant les profils de réactivité simulés aux profils expérimentaux dans le cas d'expériences en réacteurs agités à jets gazeux. Une analyse de sensibilité réalisée dans le cas du *n*-butane a pu mettre en évidence des paramètres très influant ; par exemple les propriétés thermodynamiques des radicaux R• et les constantes de vitesse de la seconde addition sur l'oxygène, des oxydations et de la formation des éthers cycliques. Par rapport à ces dernières, il a été montré qu'une diminution de 3 kcal/mol des énergies d'activation conduit à une bonne prédiction de la réactivité, dans le cas du *n*-butane comme dans le cas du propane. Cette diminution est en très bon accord avec celle calculée théoriquement au laboratoire (au niveau CASPT2) et a donc été adoptée pour la réalisation des simulations ultérieures. Les mécanismes ont alors été testés en réalisant des simulations de délais d'auto-inflammation de la littérature : les résultats sont globalement très satisfaisants, sauf pour certaines données obtenues en mélange pauvre.

Les produits principaux de combustion (H_2O, HCHO et CO dans le cas du propane, H_2O, CO et CO_2 dans le cas du *n*-butane) sont correctement décrits par les simulations. Les prédictions des profils des produits primaires (éthers cycliques et alcènes) ont ensuite été comparées aux profils expérimentaux. Un bon accord est observé dans le cas du propane, tant pour les éthers cycliques que pour le propène. Dans le cas du *n*-butane, un bon accord est observé pour les profils d'éthers cycliques aux plus basses températures, alors que les simulations prédisent une quantité d'éthers surestimée au-delà de 680 K. Une amélioration remarquable réside dans la prédiction de leur sélectivité : alors que des tendances inversées étaient observées avec les simulations basées sur les mécanismes générés par EXGAS, un très bon accord est observé avec les nouvelles simulations. Nous notons par ailleurs une surestimation de la quantité de butène produite. Ceci pourrait être dû aux limites des corrélations utilisées pour les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation : les grandeurs

de référence de ces corrélations sont relatives au propane, qui pourrait être un modèle trop simple pour la description de la réactivité des alcanes de plus grande taille.

Les produits non-primaires ont été étudiés en indiquant leurs voies de formation principales dans les simulations basées sur les mécanismes intégrant les calculs effectués dans le cadre de ce travail. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance de la déglobalisation et de la prise en compte de voies de décomposition minoritaires. Par ailleurs, un apport important des analyses de vitesse réalisées a été de montrer que les radicaux R(OH)OO• ne s'isomérisaient pas exclusivement selon la réaction de Waddington : cette dernière peut au contraire être une voie minoritaire par rapport à d'autres isomérisations.

Nous avons observé que les simulations prédisent correctement le profil d'acide acétique dans le cas du *n*-butane, alors que le profil simulé est largement surestimé dans le cas du propane. Ce désaccord montre que les voies de formation de l'acide acétique restent encore à élucider. Deux pistes peuvent cependant être retenues pour expliquer ces différences. D'une part la sélectivité de la réaction entre le radical $CH_3C(O)OO•$ et $HO_2•$, menant à l'acide acétique et à l'acide peracétique a été déterminée expérimentalement à 298 K et 1 bar uniquement. L'extrapolation du rapport entre ces deux voies de décomposition à d'autres conditions de pression et de température constitue certainement une approximation forte. D'autre part, le rôle de la décomposition des ketohydroperoxydes dans la formation d'acide reste à explorer. Si pour le *n*-butane les voies de décomposition unimoléculaires de ces espèces clés peuvent conduire à la formation d'acide acétique, dans le cas du propane seul l'acide formique peut être produit. La question se pose également de savoir si le désaccord observé dans le cas du propane est dû à des incertitudes expérimentales.



Des voies d'amélioration de ce travail sont envisageables. Du point de vue de la méthodologie utilisée pour réaliser les calculs de chimie quantique :

► l'emploi de méthodes multidéterminentales permettrait d'évaluer avec davantage de précision les constantes de vitesse des réactions de formation d'éthers cycliques et les réactions concertées de décomposition des ketohydroperoxydes ;

► la prise en compte du profil détaillé des scans des rotations empêchées (méthode 1D-HR) et du couplage entre les rotors (méthode de Van Speybroeck, paragraphe 4.1.2. du chapitre II) permettrait d'améliorer le calcul de l'entropie et des capacités calorifiques et donc des constantes de vitesse, notamment dans le cas des rotors non-symétriques et des rotors associés à des atomes impliqués dans des interactions de type hydrogène ;

► l'utilisation de la théorie de l'état de transition variationnelle (VTST) permettrait aussi d'améliorer la précision des constantes de vitesse, principalement pour les réactions mettant en jeu des faibles énergies d'activation. Le recours à des logiciels comme Variflex ou Polyrate pourraient de ce point de vue être utile.

Par ailleurs, les corrélations proposées dans le cadre de ce travail pourraient être améliorées par le calcul d'un plus grand nombre de grandeurs de références, impliquant des structures de tailles plus importantes. C'est notamment le cas pour les groupes de Benson, les corrélations des réactions d'isomérisation de radicaux R(OH)OO• et de formation d'éthers cycliques dans le cas des alcènes, et les réactions d'addition sur l'oxygène et d'oxydation. De même, étudier l'effet de la déglobalisation de certaines espèces du mécanisme secondaire de combustion d'alcanes et d'alcènes de tailles plus importantes pourrait permettre d'établir de nouvelles règles de construction du mécanisme secondaire. En parallèle, il serait intéressant d'introduire les corrélations proposées dans le cadre de ce travail dans le logiciel EXGAS afin

de générer des mécanismes d'oxydation pour des molécules plus complexes que le propane ou le *n*-butane et vérifier leur cohérence par des comparaisons expériences-simulations, à partir notamment de résultats expérimentaux de l'oxydation du *n*-heptane, ou des isomères du 1-hexène en tube à onde de choc, en réacteur agité à jets gazeux et en machine à compression rapide. En particulier, il a été montré que les modèles actuellement générés par EXGAS ne reproduisaient pas toujours de façon satisfaisante la sélectivité des produits de combustion des isomères du 1-hexène, et il serait particulièrement intéressant de déterminer si cette prédiction peut être ou non améliorée grâce aux corrélations construites dans le cadre de ce travail.

Publications et communications

Revues à comité de lecture

CORD, M., SIRJEAN, B., FOURNET, R., TOMLIN, A., RUIZ-LOPEZ, M. et BATTIN-LECLERC, F. Improvement of the Modeling of the Low-Temperature Oxidation of *n*-Butane: Study of the Primary Reactions. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, n° 24, p. 6142-6158.

HERBINET, O., HUSSON, B., SERINYEL, Z., CORD, M., WARTH, V., FOURNET, R., GLAUDE, P.A., SIRJEAN, B., BATTIN-LECLERC, F., WANG, Z., XIE, M., CHENG, Z. et QI, F. Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of *n*-heptane. *Combustion and Flame*, 2012, vol. 159, n° 12, p. 3455-347.

CORD, M., HUSSON, B., LIZARDO-HUERTA, J.C., HERBINET, O., GLAUDE, P.A, FOURNET, R., SIRJEAN, RUIZ-LOPEZ, M., B., BATTIN-LECLERC, F., WANG, Z., XIE, M., CHENG, Z. et QI, F. Study of the low temperature oxidation of propane. *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, n° 50, p. 12214-12228.

Conférences internationales avec acte

CORD, M., SIRJEAN, B., RUIZ-LOPEZ, M., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Revisiting Rules and Correlations for the Automatic Generation of Detailed Chemical Mechanisms for the Low-Temperature Combustion of alkanes. Communication par affiche au *5th European Combustion Meeting*, avec actes, Cardiff (Pays de Galles), 2011.

Conférence nationale avec acte

CORD, M., SIRJEAN, B., RUIZ-LOPEZ, M., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes à basse température par des approches de chimie quantique. Communication orale au *Séminaire 2011 de l'Ecole Doctorale RP2E*, avec actes, Nancy (France), 2011.

Conférences sans acte

CORD, M., SIRJEAN, B., RUIZ-LOPEZ, M., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Modélisation de la réactivité des radicaux alkylperoxy et hydroxyalkylperoxy par des approches de chimie quantique. Communication par affiche à l'*Ecole de Combustion 2010 du CNRS*, Porticcio (France), 2010.

CORD, M., SIRJEAN, B., RUIZ-LOPEZ, M., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Etude théorique de la réactivité des radicaux alkylperoxy et hydroxyalkylperoxy. Communication par affiche à la *Réunion annuelle du Groupe Français de Cinétique et Photochimie*, Wimereux (France), 2010.

CORD, M., SIRJEAN, B., RUIZ-LOPEZ, M., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Theoretical Investigation of the Reactivity of Alkylperoxy Radicals and Hydroxyalkylperoxy

Radicals. Communication par affiche au *21st International Symposium on Gas Kinetics*, Leuven (Belgique), 2010.

CORD, M., SIRJEAN, B., RUIZ-LOPEZ, M., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Theoretical investigation of the reactivity of alkylperoxy radicals and hydroxyalkylperoxy radicals. Communication par affiche au *1st COST Annual Meeting*, Nancy (France), 2010.

CORD, M., SIRJEAN, B., RUIZ-LOPEZ, M., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Modélisation de la combustion des alcanes à basse température par des approches de chimie quantique. Communication orale à la *Journée Nationale des Doctorants en Combustion*, Rouen (France), 2010.

CORD, M., SIRJEAN, B., RUIZ-LOPEZ, M., FOURNET, R. et BATTIN-LECLERC, F. Modélisation de la combustion des alcanes à basse température par des approches de chimie quantique. Communication orale à la *Réunion annuelle du Groupe Français de Cinétique et Photochimie*, Lille (France), 2011.

TOMLIN, A.S., DAVIS, M.J., SKODJE, R.T., BATTIN-LECLERC, F. et CORD, M. The role of sensitivity analysis in model improvement. Communication orale à la *7th International Conference on Chemical Kinetics*, conference invitée, Cambridge (Massachusetts), 2011.

VERDICCHIO, M., LAGANA, A., CORD, M., SIRJEAN, B., FOURNET, R., BATTIN-LECLERC, F. Ab initio study of cyclic ether formation from hydroxyperoxy alkyl radicals: failure of single-reference methods? Communication par affiche au *34th International Symposium on Combustion*, Warsaw (Pologne), 2012.

Annexe -1-

Fonctionnement du logiciel Chemkin II

Les simulations des expériences de combustion ont été réalisées avec le programme PSR (Perfectly Stirred Reactor) de Chemkin II [*Kee et al. (1993)*] qui permet de résoudre numériquement le système d'équations constitué des bilans de matière et d'énergie en réacteur parfaitement agité.

Le bilan de matière pour une espèce j (équation (A1.1)) et le bilan énergétique global (équation (A1.2)) sont donnés par :

$$\dot{m}\left(x_j^s - x_j^e\right) - r_j M_j V = 0 \qquad \text{(A1.1)}$$

$$\dot{m}\sum_j \left(x_j^s h_j^s - x_j^e h_j^e\right) + Q = 0 \qquad \text{(A1.2)}$$

où x_j, h_j, r_j et M_j correspondent respectivement à la fraction massique, l'enthalpie massique de formation, la vitesse nette de production par unité de volume et la masse molaire de l'espèce *j*. Les exposants « s » et « e » désignent la sortie et l'entrée du réacteur. V est le volume du réacteur, $\dot{m}$ est le débit massique total dans le réacteur et Q est la chaleur échangée entre le réacteur et l'extérieur.

Le système obtenu est constitué de n+1 équations (n équations de bilan de matière et une équation de bilan énergétique) et de n+1 inconnues (n fractions massiques en sortie du réacteur et température de la réaction).

En réacteur isotherme (température constante, $Q = 0$), le système se ramène à un système à n équations (bilan de matière) et n inconnues (les fractions massiques des espèces en sortie du réacteur).

Pour fonctionner, le programme PSR nécessite deux fichiers : un premier fichier binaire correspondant au mécanisme cinétique détaillé et un fichier dans lequel sont spécifiées les conditions de fonctionnement du réacteur (fraction molaire en entrée du réacteur, température de la réaction, temps de passage des gaz dans le réacteur, pression au sein du réacteur). La figure A1-1 illustre la manière dont fonctionne le logiciel Chemkin II.

Le logiciel propose deux outils complémentaires permettant de réaliser une analyse cinétique du mécanisme : l'analyse de vitesse et l'analyse de sensibilité.

L'analyse de vitesse permet d'extraire du mécanisme les réactions conduisant aux flux de production et de consommation les plus importants pour une espèce donnée. Le logiciel indique la vitesse nette de chaque processus ainsi que sa part relative dans la production ou la consommation de l'espèce considérée. C'est à partir de ces données que sont construits les diagrammes de flux.

L'analyse de sensibilité permet de mettre en évidence les réactions qui exercent une influence importante sur la fraction molaire d'une espèce donnée, quelle que soit l'importance de ces réactions en terme de flux de production et de consommation.

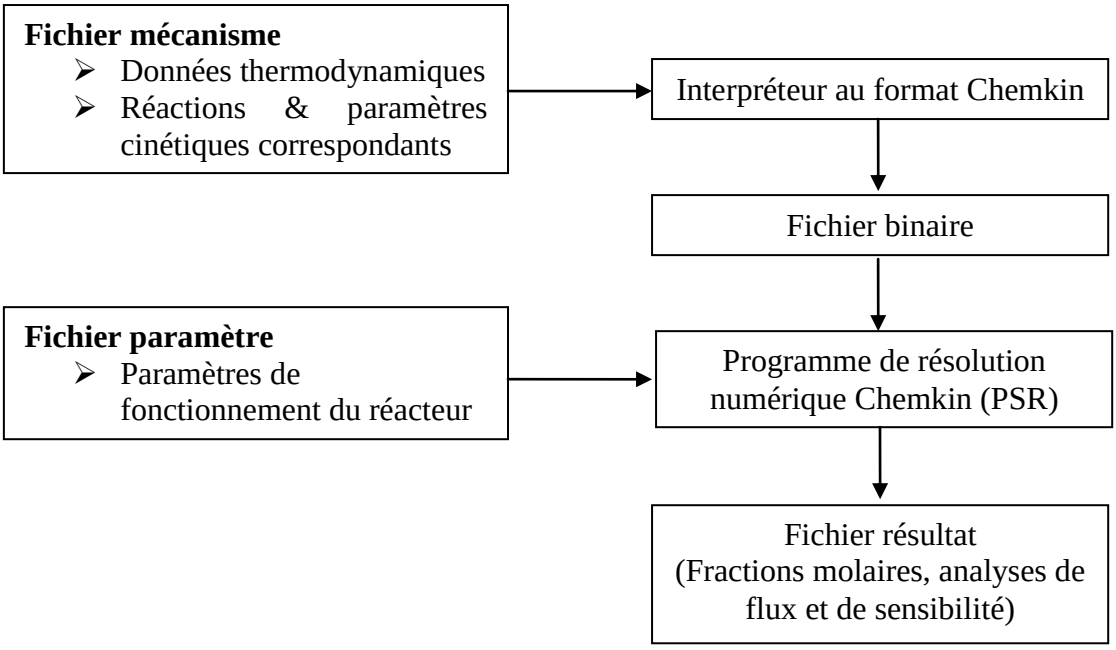


Figure A1-1 : Schéma de fonctionnement du logiciel Chemkin II.

Références

Kee et al. (1993)
KEE, R.J., RUPLEY, F.M. et MILLER, J.A. SAND Chemkin II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia National Laboratories Report. SAND89–8009B, 1993.

Annexe -2-

AEQS sur les radicaux ROO· et ·QOOH du mécanisme de combustion du neopentane

L'égalisation des flux de production et de consommation des radicaux ROO• et •QOOH du mécanisme du neopentane (paragraphe 6.2. du chapitre I) s'écrit :

$$\begin{cases} r_2 + r_{-3} = r_{-2} + r_3 \\ r_3 = r_{-3} + r_{4a} + r_{4b} + r_5 \end{cases} \quad \text{(A2.1)}$$

En remplaçant les vitesses des processus élémentaires par leurs expressions :

$$\begin{cases} k_2[R\cdot][O_2] + k_{-3}[QOOH] = (k_{-2} + k_3)[RO_2\cdot] \\ k_3[RO_2\cdot] = k_{-3}[QOOH] + (k_{4a} + k_{4b})[QOOH] + k_5[QOOH][O_2] \end{cases} \quad \text{(A2.2)}$$

Soit :

$$\begin{cases} (k_{-2} + k_3)[RO_2\cdot] - k_{-3}[QOOH] = k_2[R\cdot][O_2] \\ k_3[RO_2\cdot] - (k_{-3} + k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2])[QOOH] = 0 \end{cases} \quad \text{(A2.3)}$$

Les égalités précédentes peuvent être écrites sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} k_{-2} + k_3 & -k_{-3} \\ k_3 & -(k_{-3} + k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2]) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [RO_2\cdot] \\ [QOOH] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_2[R\cdot][O_2] \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{(A2.4)}$$

Une inversion de matrice conduit à la relation ci-dessous :

$$\begin{pmatrix} [RO_2\cdot] \\ [QOOH] \end{pmatrix} = \frac{1}{-(k_{-2}+k_3)(k_{-3}+k_{4a}+k_{4b}+k_5[O_2])+k_3k_{-3}} \begin{pmatrix} -(k_{-3} + k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2]) & k_{-3} \\ -k_3 & k_{-2} + k_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_2[R\cdot][O_2] \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{(A2.5)}$$

Soit :

$$\begin{pmatrix} [RO_2\cdot] \\ [QOOH] \end{pmatrix} = \frac{1}{-(k_{-2}+k_3)(k_{-3}+k_{4a}+k_{4b}+k_5[O_2])+k_3k_{-3}} \begin{pmatrix} -k_2[R\cdot][O_2](k_{-3} + k_{4a} + k_{4b} + k_5[O_2]) \\ -k_3k_2[R\cdot][O_2] \end{pmatrix} \quad \text{(A2.6)}$$

Annexe -3-

Propriétés thermodynamiques de molécules oxygénées utilisées pour la détermination des groupes de Benson

Les propriétés thermochimiques d'alcools, d'hydroperoxydes, de dihydroperoxydes, d'hydroxyalcools, d'hydroxyhydroperoxydes et d'hydroxydihydroperoxydes calculées pour la détermination des groupes de Benson (paragraphe 1.3.1. du chapitre III) sont présentées dans les tableaux A3.1 à A3.6.

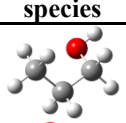
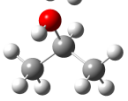
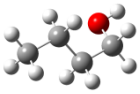
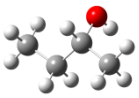
name	species	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
propan-1-ol		-61,4 (-61,6)	76,1 (77,5)	21,6 (20,9)	26,7 (26,0)	31,3 (30,5)	35,3 (34,5)	41,6 (41,0)	46,4 (45,9)
propan-2-ol		-65,4 (-65,2)	74,1 (73,9)	22,1 (21,3)	27,2 (26,9)	31,7 (31,7)	35,5 (35,8)	41,6 (42,2)	46,2 (46,8)
butan-1-ol		-66,4 (-66,0)	85,4 (86,4)	26,7 (26,3)	33,5 (33,1)	39,7 (39,0)	44,9 (44,1)	53,1 (52,3)	59,1 (58,4)
butan-2-ol		-70,5 (-69,9)	83,2 (85,6)	27,6 (27,2)	34,1 (33,8)	40,0 (39,6)	45,1 (44,7)	53,0 (52,7)	58,9 (58,6)

Tableau A3-1 : Enthalpies de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) d'alcools, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS).

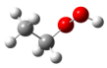
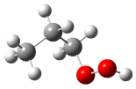
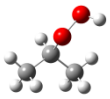
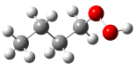
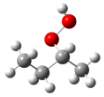
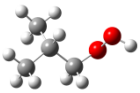
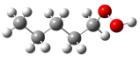
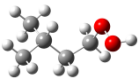
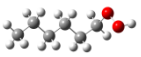
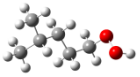
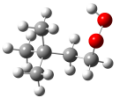
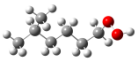
name	species	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
ethyl-1-hydroperoxyde		-39,2 (-40,4)	73,9 (77,2)	20,4 (19,9)	24,8 (24,1)	28,7 (27,7)	32,0 (30,7)	36,9 (35,4)	40,4 (38,8)
propyl-1-hydroperoxyde		-44,4 (-45,3)	83,8 (86,6)	25,5 (25,4)	31,5 (31,0)	37,0 (35,9)	41,5 (40,0)	48,2 (46,5)	53,0 (51,1)
propyl-2-hydroperoxyde		-48,5 (-49,8)	81,3 (84,1)	26,5 (26,0)	32,3 (31,8)	37,4 (36,7)	41,6 (40,8)	48,0 (47,1)	52,6 (51,7)
butyl-1-hydroperoxyde		-49,5 (-50,3)	94,0 (96,0)	30,8 (30,9)	38,5 (38,0)	45,5 (44,1)	51,2 (49,4)	59,8 (57,6)	65,8 (63,5)
butyl-2-hydroperoxyde		-53,7 (-54,8)	90,5 (94,8)	31,7 (31,5)	39,1 (38,8)	45,7 (45,0)	51,2 (50,2)	59,4 (58,2)	65,3 (64,0)
1-isobutyl-2-hydroperoxyde		-51,5 (-51,9)	90,5 (92,7)	31,4 (30,8)	38,9 (38,0)	45,6 (44,2)	51,2 (49,5)	59,6 (57,7)	65,5 (63,6)
pentyl-1-hydroperoxyde		-54,7 (-55,2)	103,5 (105,3)	35,9 (36,3)	45,3 (44,9)	53,8 (52,4)	60,9 (58,7)	71,4 (68,7)	78,6 (75,8)
1-isopentyl-3-hydroperoxyde		-56,1 (-56,8)	100,2 (102,0)	36,5 (36,3)	45,8 (45,0)	54,0 (52,4)	60,8 (58,8)	70,9 (68,8)	78,1 (76,0)
hexyl-1-hydroperoxyde		-59,7 (-60,2)	113,4 (114,7)	41,0 (41,8)	52,1 (51,9)	62,2 (60,6)	70,5 (68,1)	82,9 (79,8)	91,3 (88,1)
1-isohexyl-4-hydroperoxyde		-61,3 (-61,8)	109,7 (111,4)	41,6 (41,8)	52,6 (51,9)	62,4 (60,7)	70,6 (68,2)	82,7 (79,9)	91,2 (88,3)
1-tertiohexyl-3-hydroperoxyde		-63,2 (-64,3)	103,2 (105,2)	42,5 (41,7)	53,6 (52,7)	63,3 (62,0)	71,2 (69,8)	83,1 (81,5)	91,5 (89,3)
heptyl-1-hydroperoxyde		-66,3 (-66,7)	120,6 (120,7)	46,8 (47,2)	59,4 (58,9)	70,8 (68,9)	80,2 (77,5)	94,1 (91,0)	103,9 (100,6)

Tableau A3-2 : Enthalpies de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) d'hydroperoxydes, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS).

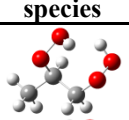
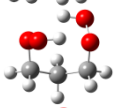
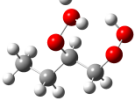
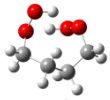
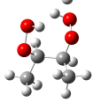
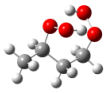
name	species	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
1,2-dihydroperoxy-propane		-68,4 (-70,0)	97,7 (104,9)	33,9 (33,6)	40,9 (40,2)	47,1 (45,6)	52,3 (50,0)	60,0 (56,5)	65,2 (60,9)
1,3-dihydroperoxy-propane		-65,6 (-65,5)	98,7 (104,6)	32,6 (33,0)	40,0 (39,4)	46,6 (44,7)	52,1 (49,2)	60,6 (55,9)	66,3 (60,4)
1,2-dihydroperoxy-butane		-73,7 (-74,9)	106,2 (114,2)	39,0 (39,1)	47,8 (47,1)	55,5 (53,8)	62,0 (59,3)	71,5 (67,6)	78,0 (73,3)
1,4-dihydroperoxy-butane		-74,2 (-70,4)	108,0 (114,0)	37,7 (38,5)	46,5 (46,4)	54,4 (53,0)	61,2 (58,5)	71,8 (66,9)	79,4 (72,8)
2,3-dihydroperoxy-butane		-77,7 (-79,4)	104,1 (111,7)	40,0 (39,7)	48,3 (47,9)	55,7 (54,7)	61,8 (60,1)	71,1 (68,2)	77,6 (73,8)
2,4-dihydroperoxy-butane		-75,3 (-74,9)	105,3 (114,2)	38,7 (39,1)	47,4 (47,1)	55,1 (53,8)	61,6 (59,3)	71,6 (67,6)	78,6 (73,3)

Tableau A3-3 : Enthalpies de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) de dihydroperoxydes, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS).

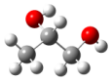
name	species	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
2-hydroxy-propanol		-104,1 (-101,4)	81,0 (87,1)	26,0 (24,5)	31,9 (30,3)	37,3 (35,3)	41,8 (39,5)	48,5 (46,0)	53,1 (50,7)

Tableau A3-4 : Enthalpies de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) d'un hydroxy-alcool, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS).

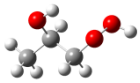
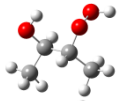
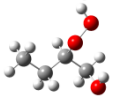
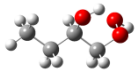
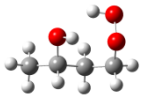
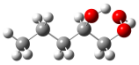
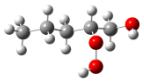
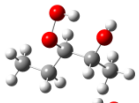
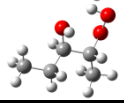
name	species	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
1-hydroxy-2-hydroperoxy-propane		-85,6 (-85,7)	90,1 (95,3)	30,1 (29,0)	36,6 (35,2)	42,4 (40,4)	47,1 (44,7)	54,0 (51,2)	58,6 (55,8)
2-hydroxy-1-hydroperoxy-propane		-86,0 (-85,7)	90,0 (96,6)	30,1 (29,0)	36,7 (35,2)	42,5 (40,4)	47,3 (44,7)	54,1 (51,2)	58,7 (55,8)
2-hydroxy-3-hydroperoxy-butane		-94,9 (-95,1)	96,0 (103,5)	36,0 (35,1)	44,0 (43,0)	51,0 (49,5)	56,8 (54,9)	65,4 (62,9)	71,4 (68,7)
1-hydroxy-2-hydroperoxy-butane		-90,7 (-90,6)	99,2 (104,6)	35,4 (34,5)	43,6 (42,2)	50,8 (48,7)	56,8 (54,1)	65,4 (62,3)	71,2 (68,2)
2-hydroxy-1-hydroperoxy-butane		-91,5 (-90,6)	99,1 (104,6)	35,2 (34,5)	43,5 (42,2)	50,9 (48,7)	56,9 (54,1)	65,7 (62,3)	71,5 (68,2)
3-hydroxy-1-hydroperoxy-butane		-92,2 (-90,6)	97,3 (106,0)	34,6 (34,5)	42,9 (42,2)	50,3 (48,7)	56,5 (54,1)	66,1 (62,3)	72,8 (68,2)
2-hydroxy-1-hydroperoxy-pentane		-96,5 (-95,6)	108,7 (115,4)	40,4 (40,2)	50,5 (49,0)	59,4 (56,7)	66,6 (63,4)	77,1 (73,8)	84,2 (80,2)
1-hydroxy-2-hydroperoxy-pentane		-95,7 (-95,6)	108,9 (114,0)	40,6 (40,2)	50,5 (49,0)	59,4 (56,7)	66,6 (63,4)	77,1 (73,8)	84,2 (80,2)
2-hydroxy-3-hydroperoxy-pentane		-98,6 (-100,1)	104,9 (112,9)	41,2 (40,6)	50,7 (49,9)	59,3 (57,8)	66,4 (64,2)	77,1 (74,0)	84,5 (81,0)
3-hydroxy-2-hydroperoxy-pentane		-98,4 (-100,1)	105,0 (114,2)	41,1 (40,6)	50,5 (49,9)	58,9 (57,8)	66,0 (64,2)	76,8 (74,0)	84,3 (81,0)

Tableau A3-5 : Enthalpies de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) d'hydroxyhydroperoxydes, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS).

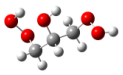
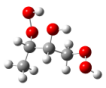
name	species	$\Delta_f H_{298}$	S_{298}	$C_{P,300}$	$C_{P,400}$	$C_{P,500}$	$C_{P,600}$	$C_{P,800}$	$C_{P,1000}$
2-hydroxy-1,3-dihydroperoxy-propane		-105,9 (-105,8)	105,1 (114,7)	37,3 (36,7)	45,4 (43,6)	52,4 (49,3)	58,1 (53,9)	66,1 (60,6)	71,3 (65,1)
2-hydroxy-1,3-dihydroperoxy-butane		-114,4 (-115,3)	111,5 (124,3)	43,4 (42,8)	52,7 (51,3)	60,8 (58,4)	67,4 (64,0)	77,1 (72,3)	83,7 (77,9)

Tableau A3-6 : Enthalpies de formation (kcal/mol), entropies et capacités calorifiques (cal/(mol·K)) de d'hydroxydihydroperoxydes, calculées au niveau de théorie CBS-QB3 (entre parenthèses : données issues de THERGAS).

Annexe -4-

Résultats détaillés des expériences et des simulations de la combustion du propane et du *n*-butane en réacteur à jets gazeux

Oxydation du propane

Les conditions expérimentales ont été précisées dans le paragraphe 6.1.1. du chapitre I.

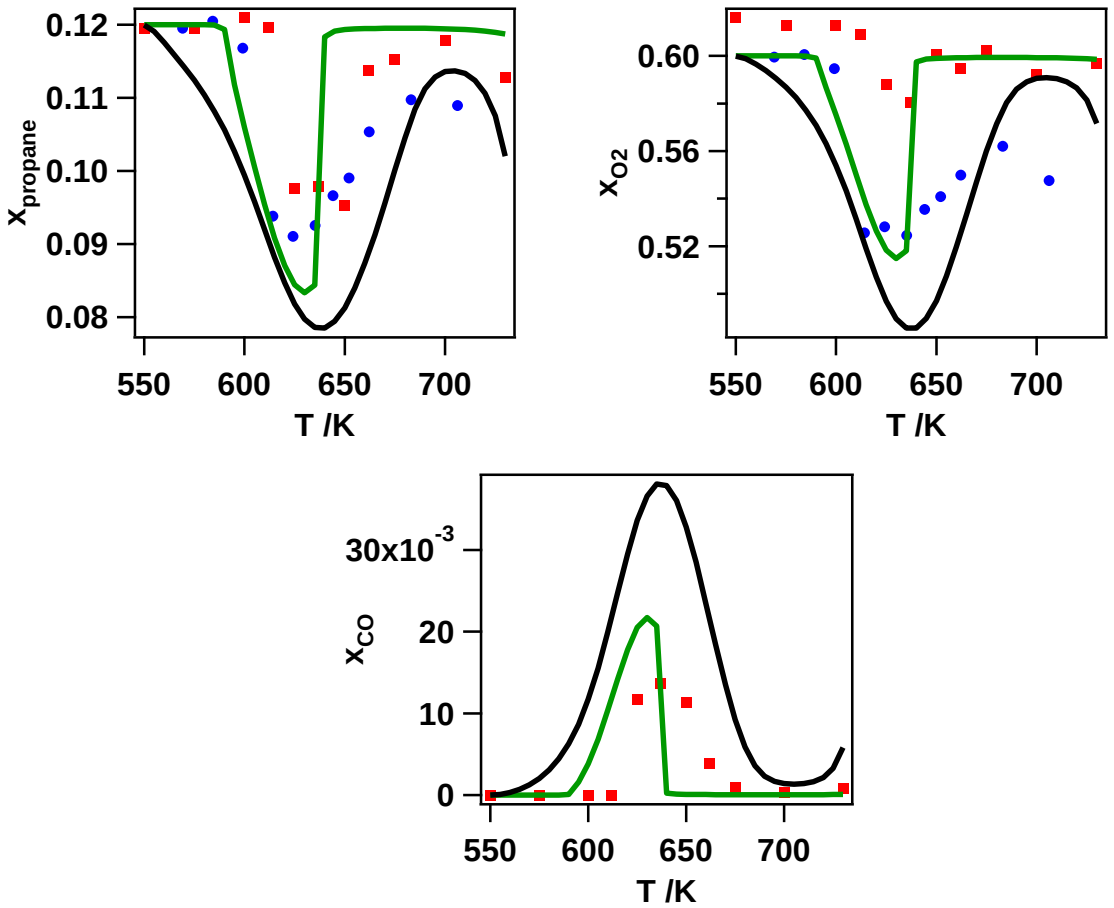


Tableau A4-1 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1[20], trait vert = mécanisme de type 3) du propane, de l'oxygène et de CO pour la combustion du propane à basse température.

[20] Voir chapitre IV pour la définition des mécanismes.

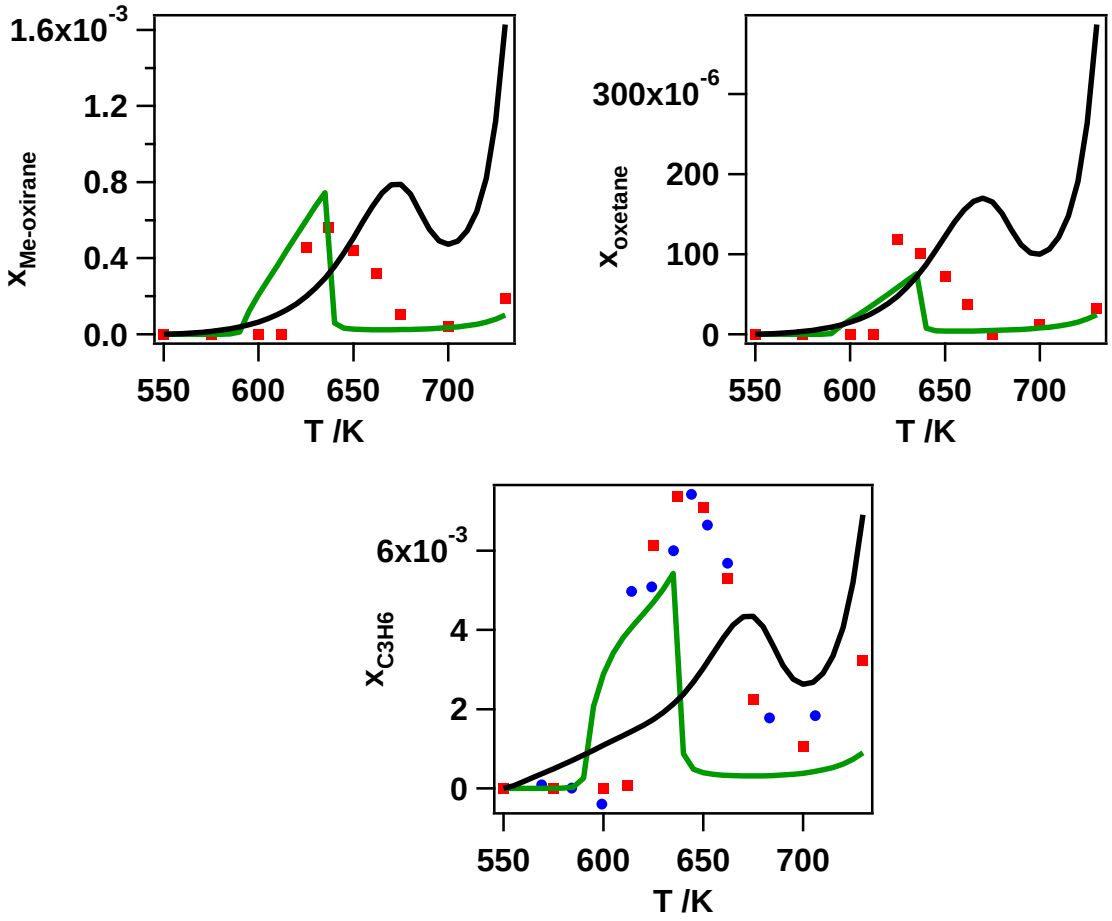


Tableau A4-2 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) des éthers cycliques à trois atomes de carbone et du propène pour la combustion du propane à basse température.

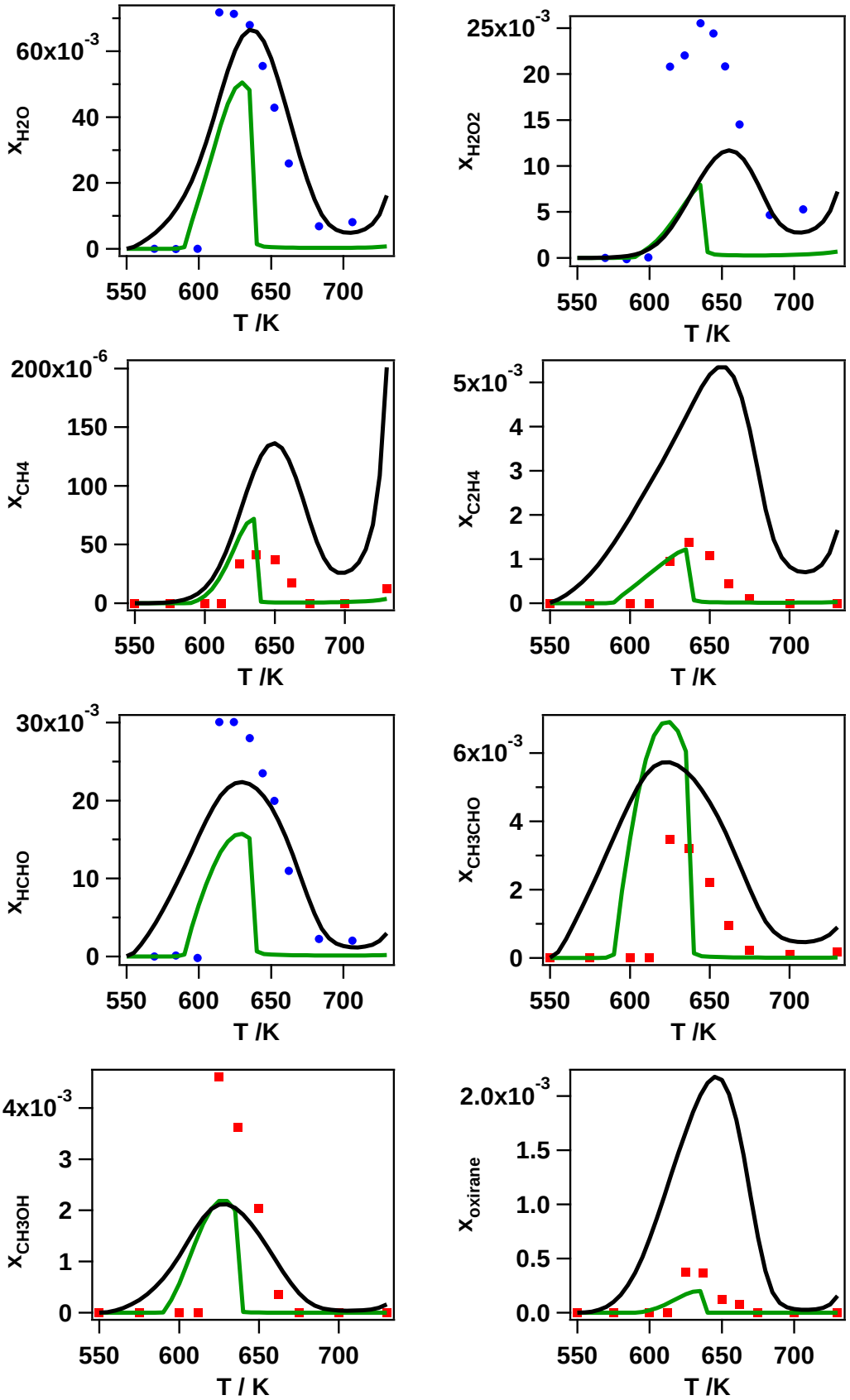


Tableau A4-3 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) des produits non-primaires contenant au plus deux atomes de carbone pour la combustion du propane à basse température.

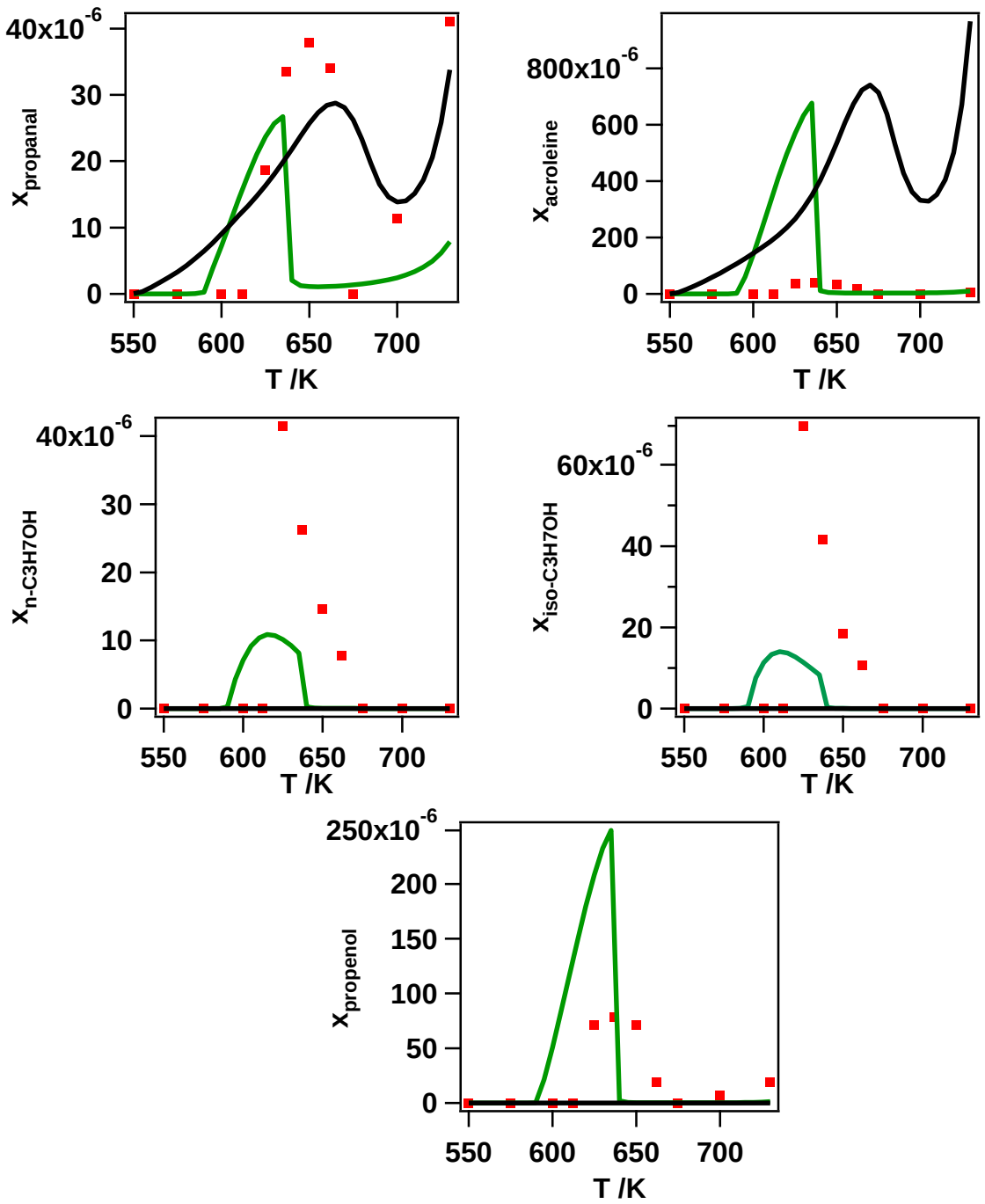


Tableau A4-4 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) des produits non-primaires contenant trois atomes de carbone pour la combustion du propane à basse température.

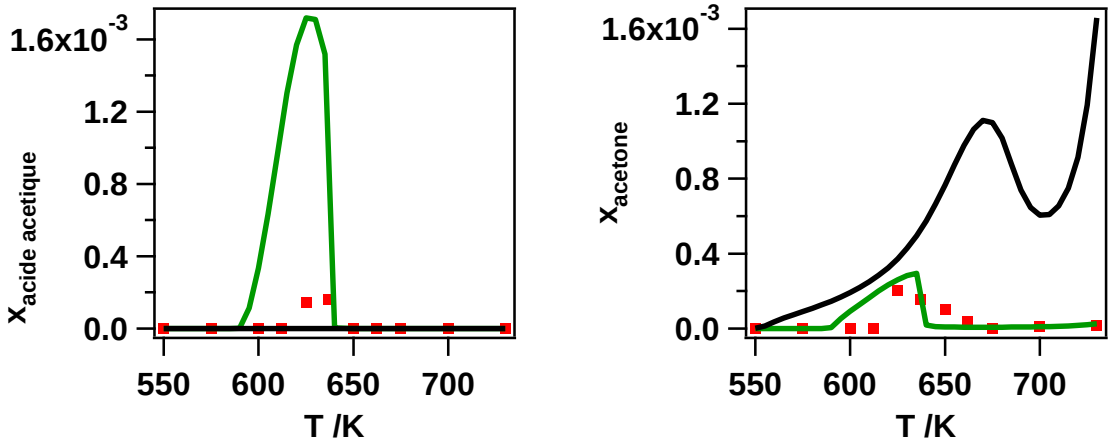


Tableau A4-5 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) de l'acide acétique et de l'acétone pour la combustion du propane à basse température.

Oxydation du *n*-butane

Les conditions expérimentales ont été précisées dans le paragraphe 6.1.2. du chapitre I.

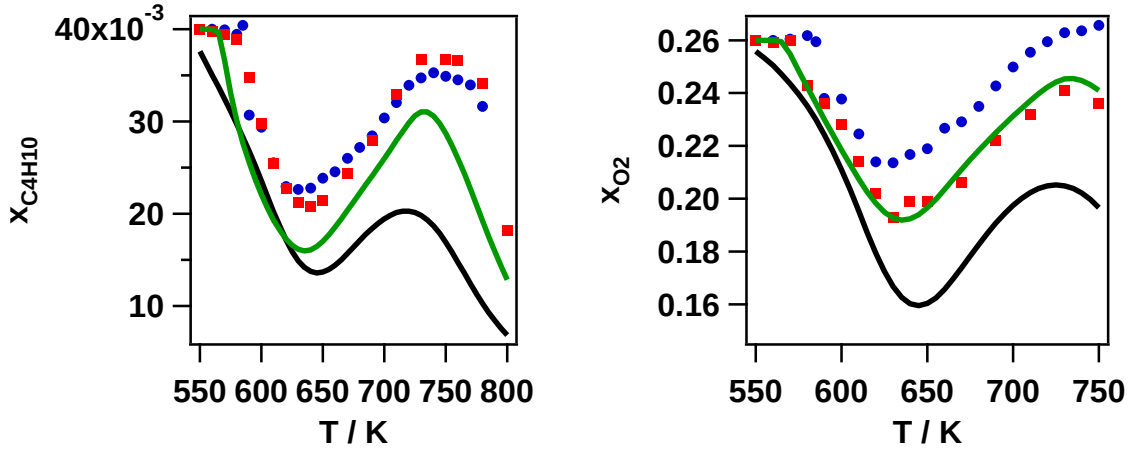


Tableau A4-6 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1[21], trait vert = mécanisme de type 3) du n-*butane et de l'oxygène pour la combustion du* n-*butane à basse température.*

[21] Voir chapitre IV pour la définition des mécanismes.

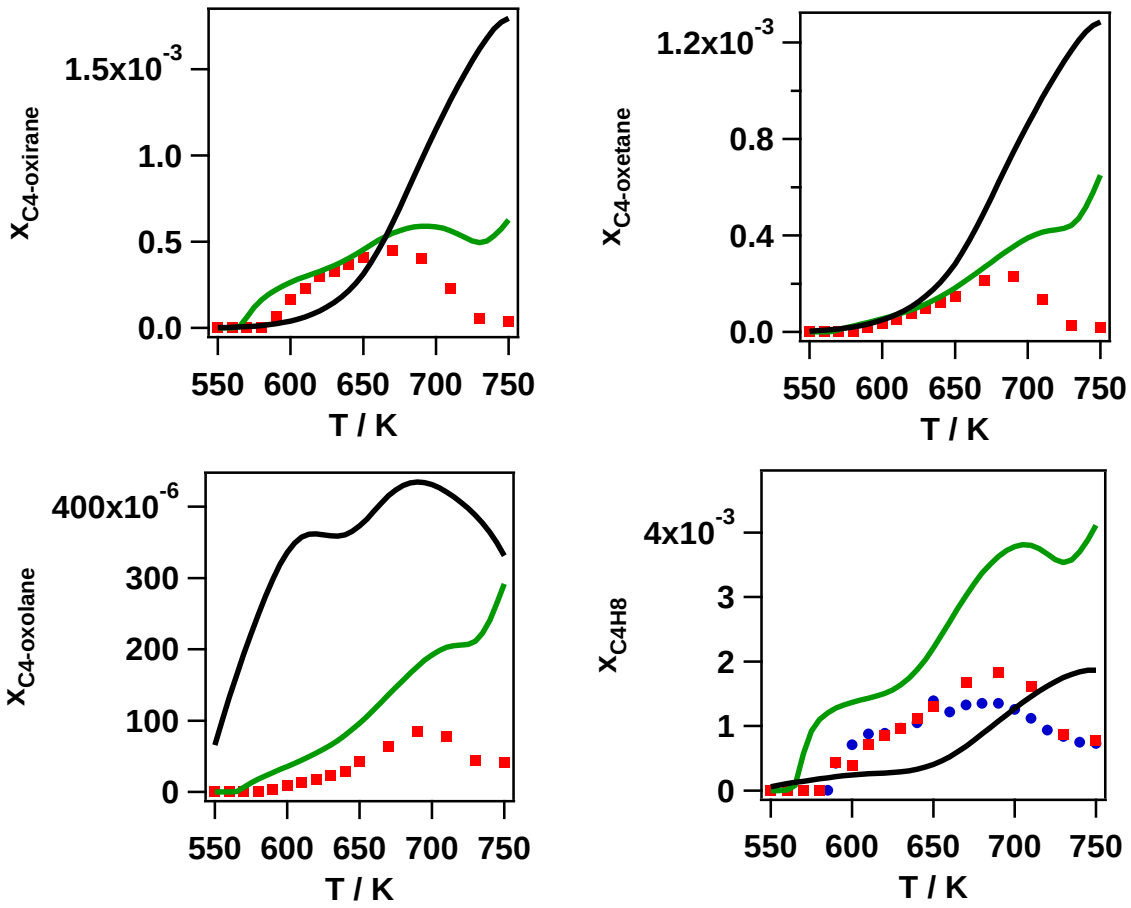


Tableau A4-7 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) des éthers cycliques à quatre atomes de carbone et des butènes pour la combustion du n-*butane à basse température.*

*

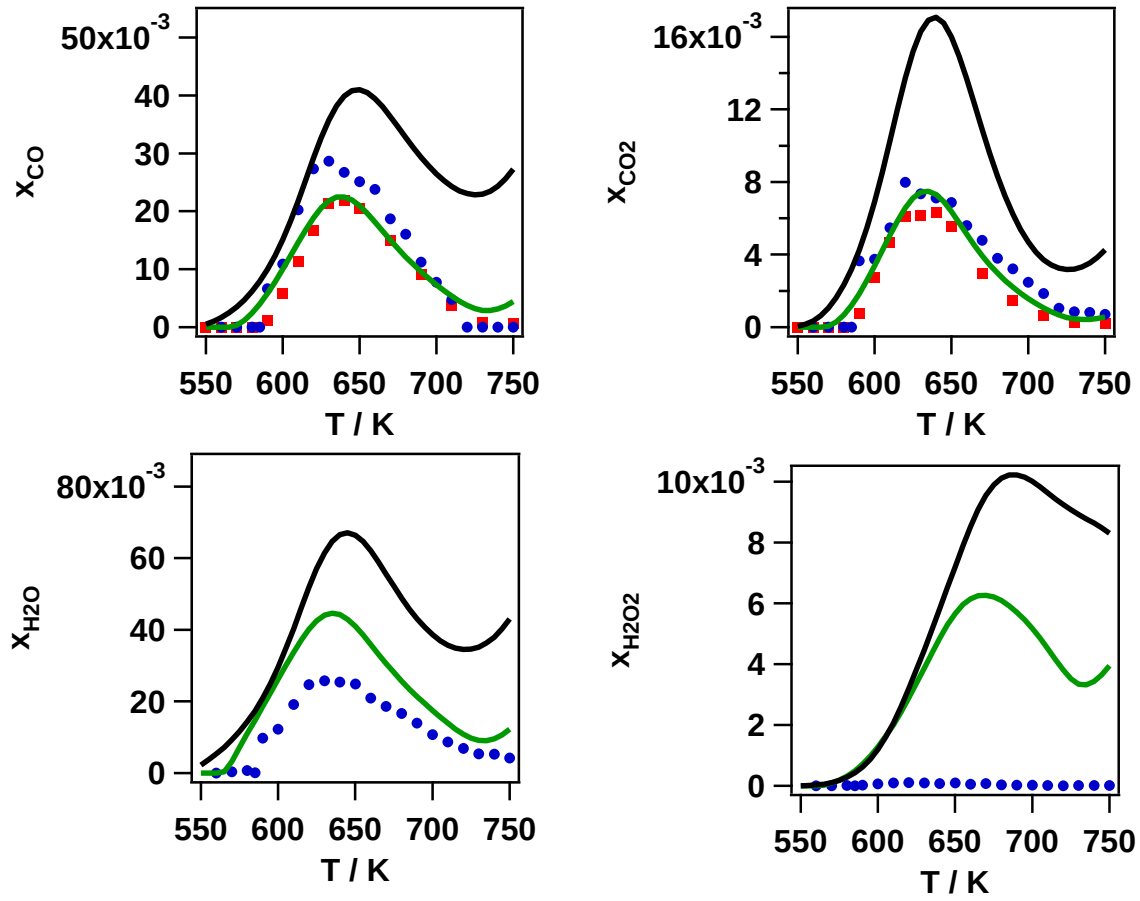


Tableau A4-8 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) de CO, CO_2, H_2O et H_2O_2 pour la combustion du n-*butane à basse température.*

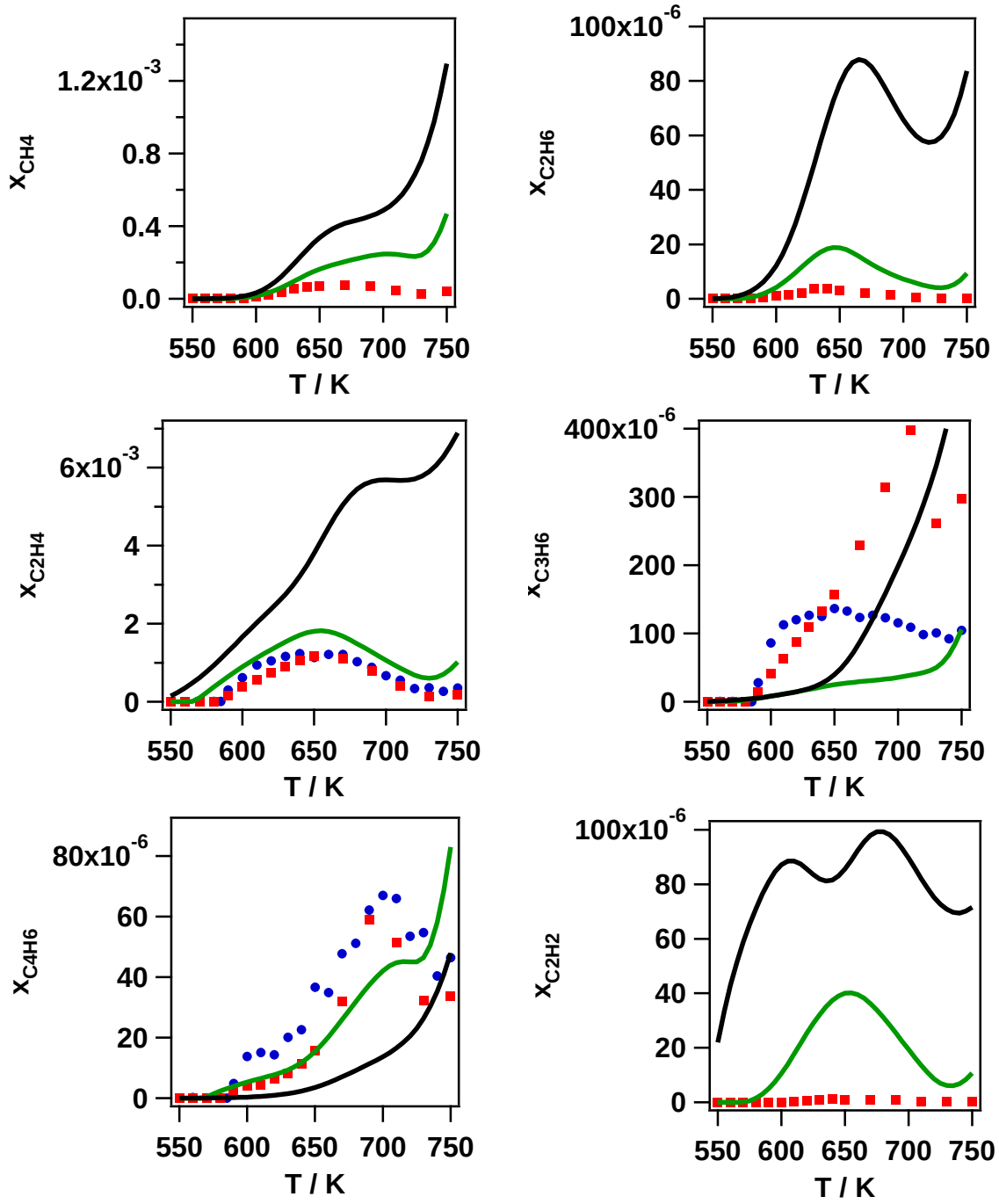


Tableau A4-9 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) des produits non-primaires sans fonction oxygénée pour la combustion du n-*butane à basse température.*

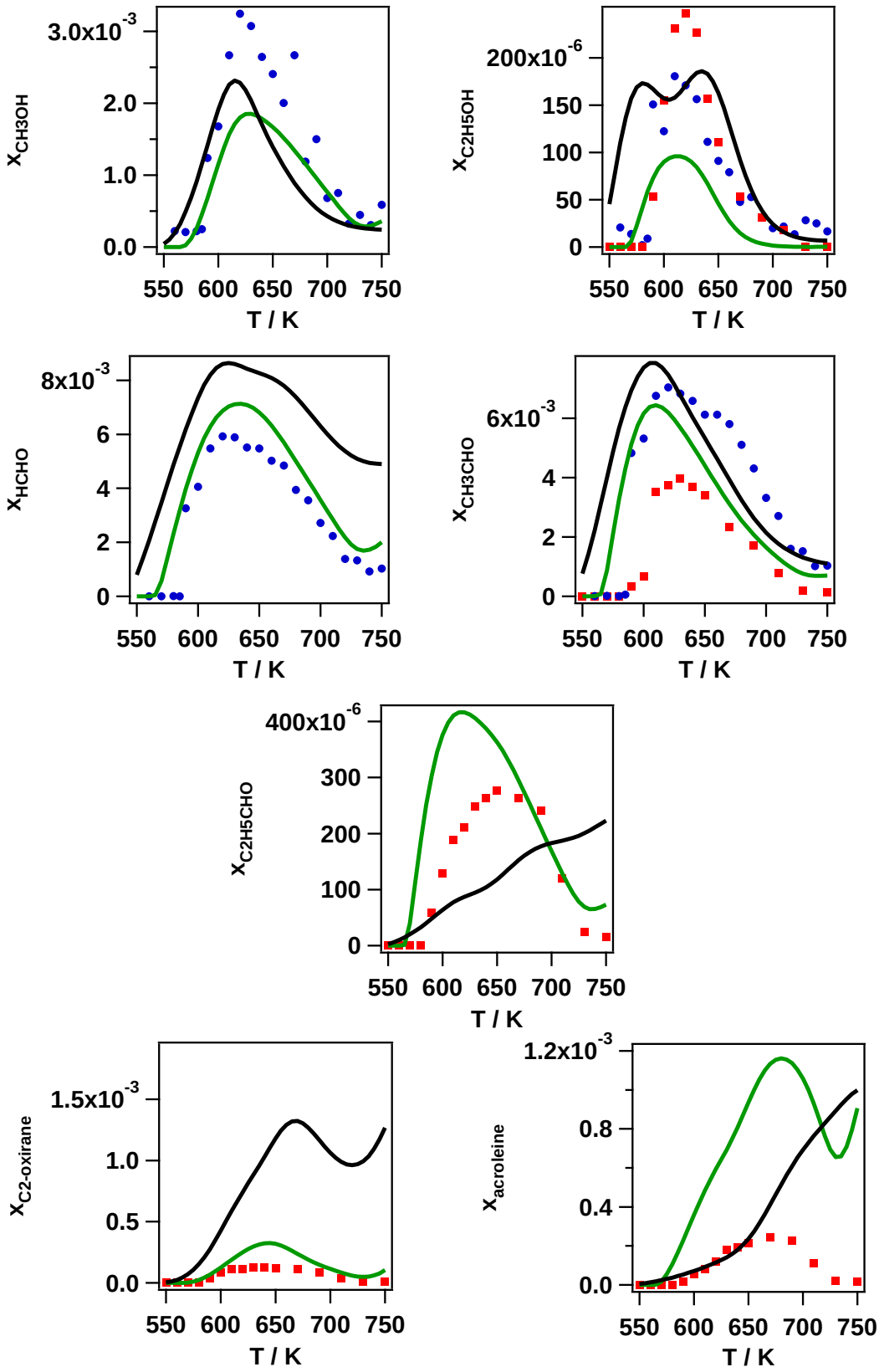


Tableau A4-10 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) des produits non-primaires contenant au plus trois atomes de carbone et comprenant une fonction oxygénée pour la combustion du n*-butane à basse température.*

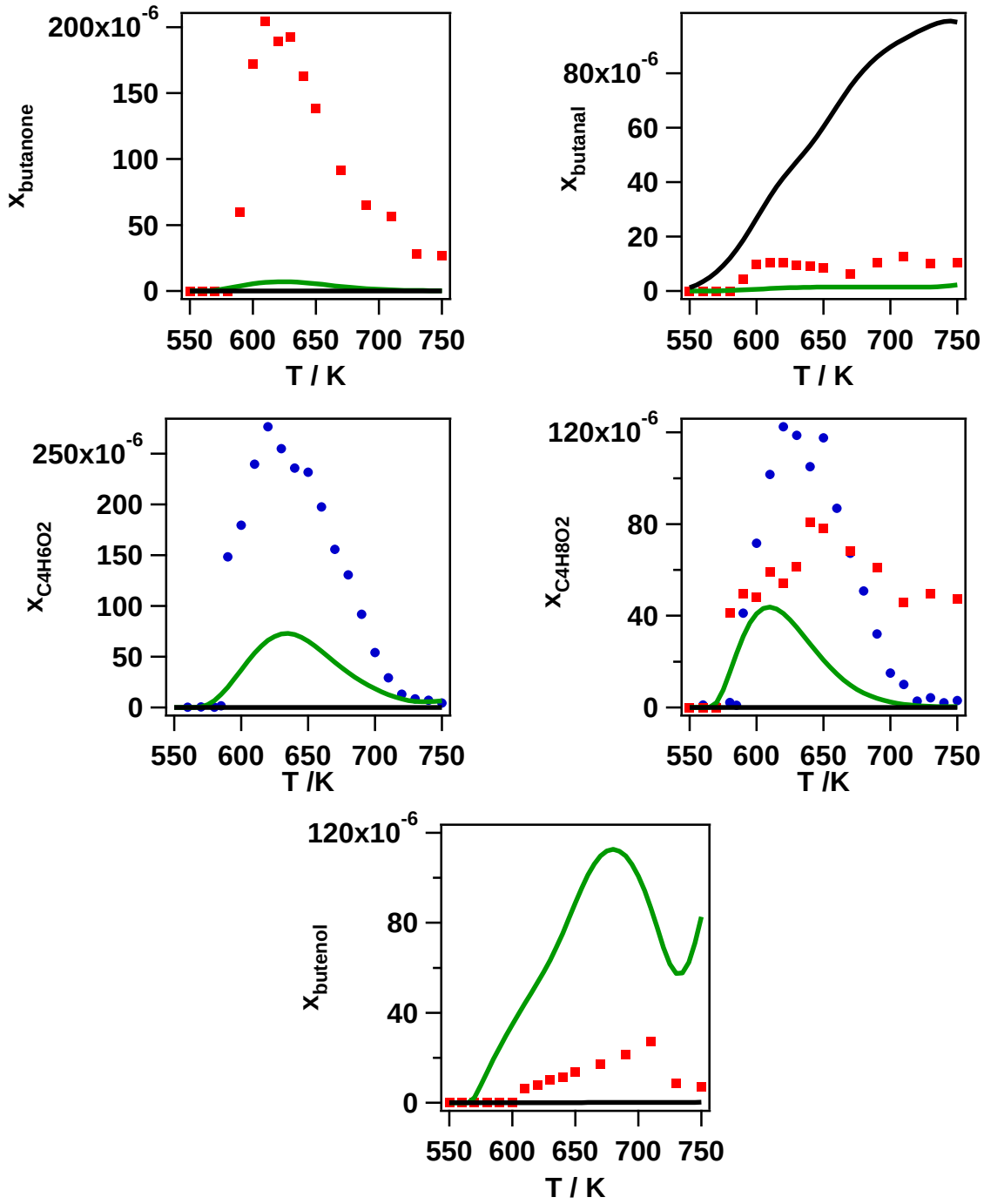


Tableau A4-11 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) des produits non-primaires contenant quatre atomes de carbone et comprenant au moins une fonction oxygénée pour la combustion du n-*butane à basse température.*

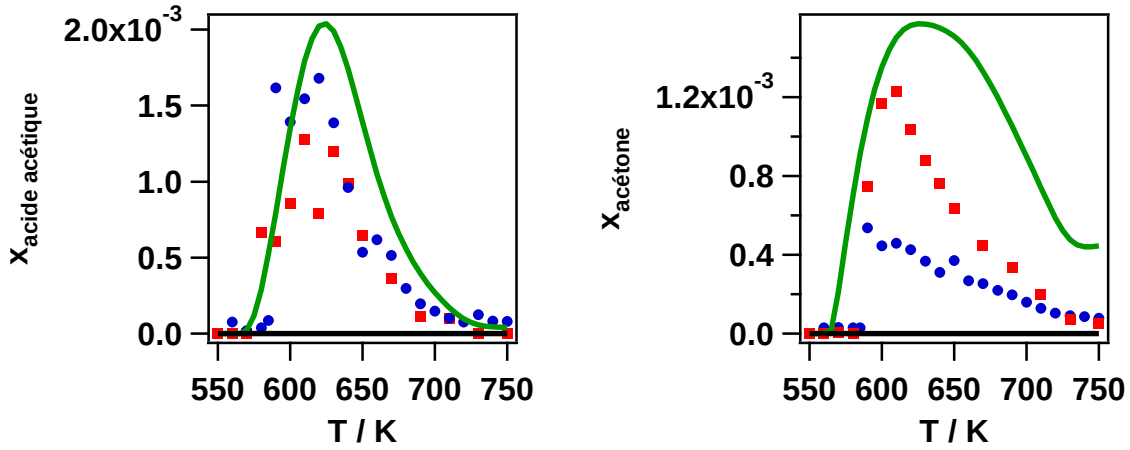


Tableau A4-12 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) de l'acide acétique et de l'acétone pour la combustion du n-*butane à basse température.*

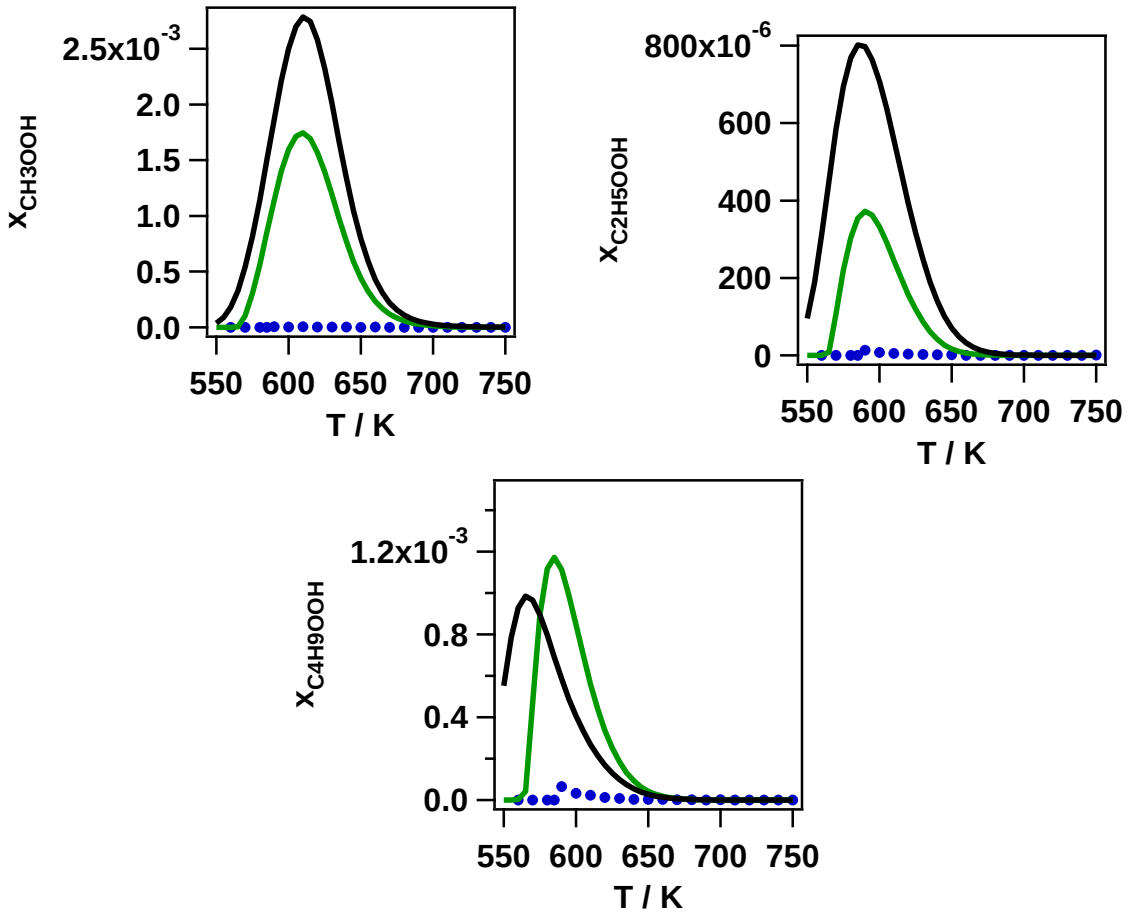


Tableau A4-13 : Profils expérimentaux (carrés = expériences réalisées à Nancy, ronds = expériences réalisées à Hefei) ou simulés (trait noir = mécanisme de type 1, trait vert = mécanisme de type 3) des hydroperoxydes pour la combustion du n-*butane à basse température.*

Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température par des approches de chimie quantique

Les mécanismes chimiques détaillés de combustion des carburants à basse température font intervenir un nombre important d'espèces et de réactions. Les logiciels de génération automatique permettent de faire face à cette complexité. Ces logiciels font appel à des corrélations permettant de prédire les propriétés thermodynamiques (enthalpies de formation, entropies et capacités calorifiques) et cinétiques (constantes de vitesse) associées aux espèces et aux réactions. Ces corrélations reposent cependant, généralement, sur un nombre limité de données de référence.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé une méthode faisant appel à la chimie quantique pour développer de nouvelles corrélations pour le logiciel de génération automatique EXGAS. En ce qui concerne les données thermodynamiques, des groupes de Benson associés aux fonctions hydroxyle et hydroperoxyle ont été évalués, ainsi que des énergies de liaison C-H, et O-H de fonctions hydroxyle et hydroperoxyle. En ce qui concerne les données cinétiques, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux réactions d'isomérisation des radicaux alkylperoxyles et hydroxyalkylperoxyles, ainsi qu'aux réactions de formation d'éthers cycliques. Nous avons également étudié l'impact de certaines règles de globalisation et introduit de nouvelles réactions pour rendre compte de la formation de produits de combustion jusqu'ici négligés ou sommairement prédits par les modèles.

Les résultats obtenus ont été introduits dans des mécanismes chimiques détaillés générés par EXGAS. Ces mécanismes ont servi de base pour réaliser des simulations de la combustion du propane et du n-butane à basse température. Les résultats de ces simulations ont été comparés à des résultats expérimentaux récents afin de valider les calculs effectués. Les résultats des simulations ont montré que la prise en compte des nouvelles corrélations ainsi que la modification des règles de globalisation dans les mécanismes permettaient d'améliorer la prédiction de certains polluants mineurs pouvant avoir un impact sanitaire et environnemental majeur.

Mots-clés : combustion, alcanes, alcènes, chimie quantique, EXGAS.

Modeling of combustion chemistry of alkanes and alkenes at low temperature by quantum chemical approaches

Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of fuels involve a large number of species and reactions. Automatic generation of kinetic mechanisms is a powerful tool to deal with this complexity. These softwares are based on correlations that predict thermodynamic (enthalpies of formation, entropies and heat capacities) and kinetic (rate constants) properties associated with species and reactions. However, these correlations are generally based on a limited number of reference data. In this work, we used a method involving quantum chemistry to develop new correlations for EXGAS, a software for the automatic generation of kinetic mechanisms. For thermodynamic data, new Benson groups associated with hydroxyl and hydroperoxyl functions were evaluated. Bond dissociation energies of C-H bonds and O-H bonds of these groups were also evaluated. For the kinetic data, we focused our study on the isomerization reactions of alkylperoxyl and hydroxyalkylperoxyl radicals, and on the reactions of formation of cyclic ethers. We also studied the impact of some rules of globalization and introduced new reactions to account for the formation of minor combustion products usualy neglected or imperfectly predicted by the current models. The results obtained have been introduced into detailed chemical mechanisms generated by EXGAS. These mechanisms were used to simulate the combustion of propane and n-butane at low temperatures. The results of these simulations were compared with recent experimental results to validate the calculations. The simulations showed that taking into account the new correlations and the modifications of the rules of globalization in the mechanisms improved the prediction of some minor pollutants that can have major health and environmental impacts.

Keywords: combustion, alkanes, alkenes, quantum chemistry, EXGAS.