

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE AIX-MARSEILLE

Discipline ou Spécialité :

Energétique et Sûreté Nucléaire

Présentée et soutenue par :

Shaoliang ZHANG

Le : 29/06/2012

**Etudes cinétiques de l'oxydation radicalaire en phase gazeuse
d'iodures organiques et de la formation de particules d'oxydes
d'iode sous conditions simulées de l'enceinte d'un réacteur
nucléaire en situation d'accident grave**

Ecole doctorale :

Sciences de l'environnement (ED251)

Unité de recherche :

CNRS/ FRE₃₄₁₆ et IRSN

JURY

Gérard COTE	Rapporteur (Paris Tech)
Denis PETITPREZ	Rapporteur (PC _{2A})
Hadrien PERRON	Examineur (EDF)
Henri WORTHAM	Examineur (LCE)
Aline GRATIEN	Examinatrice (Paris7)
Loïc BOSLAND	Encadrant (IRSN)
Anne MONOD	Directrice de thèse (LCE)
Rafal STREKOWSKI	Co-directeur de thèse (LCE)

RESUME

Dans le cadre des recherches menées dans le domaine de la sûreté des réacteurs nucléaires, la problématique de la formation des oxydes d'iode dans l'enceinte de confinement par la destruction d'iodures organiques lors d'un accident grave a été étudiée avec les moyens du domaine de la chimie atmosphérique.

La cinétique de destruction d'iodures organiques (tels que CH_3I , CH_2I_2 , CHI_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ et $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$) par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ a d'abord été étudiée avec un système de Photolyse Flash – Résonance Fluorescente, dans des conditions représentatives de l'enceinte d'un accident de réacteur nucléaire accidenté. Des constantes cinétiques et leurs énergies d'activation ont été déterminées, dont certaines pour la première fois dans la littérature. Les mécanismes d'oxydation par $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ des iodures organiques sont soit par abstraction d'un atome d'hydrogène, soit par la formation d'un complexe, menant à l'arrachement de l'atome d'iode.

Ensuite, une analyse avec le code IODAIR a permis de réactualiser certaines cinétiques et de compléter ce code avec l'ajout de nouvelles réactions publiées récemment. Une comparaison de la cinétique globale de destruction de CH_3I par $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ dans le code IODAIR et de la constante cinétique globale incluse dans le code ASTEC/IODE a mis en évidence une différence d'un facteur environ 2, ce qui montre l'influence de ces deux radicaux (et principalement de $\cdot\text{O}$) sur la destruction des iodures organiques. L'autre voie de destruction majoritaire serait par rayonnement électronique. Les autres radicaux comme $\cdot\text{H}$ ou $\cdot\text{N}$ ne contribueraient que très peu à leur disparition. Aussi, une étude de sensibilité a permis de mettre en évidence que les iodures organiques seraient majoritairement détruits en oxydes d'iode, avec une conversion quasi-complète au-delà de quelques heures.

Enfin, une chambre de simulation atmosphérique a permis d'étudier la conversion des iodures organiques en oxydes d'iode et leur composition par spectrométrie de masse. Dans les conditions étudiées, la formation d'oxydes d'iode est très rapide. Des particules de l'ordre de 200-400 nm sont formées en quelques heures. Les principaux paramètres favorisant leur formation sont l'humidité et l'ozone.

Mots-clés : oxydes d'iode, iodures organiques, irradiation, cinétique, aérosols, chambre de simulation atmosphérique, accident de réacteur nucléaire

ABSTRACT

Within the framework of the research in the nuclear reactor safety field, the iodine oxides formation by organic iodides destruction in the containment has been studied with the means of the atmospheric chemistry field.

The destruction kinetics and their activation energy of organic iodides by $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}$ radical has been quantified by a Flash Photolysis system able to monitor the oxidant radicals by resonance fluorescence. Those results have been published and some of them for the first time in the literature. The mechanisms leading to the organic iodides destruction are either by a hydrogen atom abstraction, either by the formation of a complex, depending on the organic iodide involved.

Then, certain kinetics reactions have been updated in the IODAIR code. Other reactions have been added based on the recent literature available. A comparison of the kinetics destruction of CH_3I by $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}$ with IODAIR and the global kinetics of destruction in ASTEC/IODE showed a difference of about 2 which shows the importance of these two radicals (and mainly $\cdot\text{O}$) in those destruction processes. The other main path of destruction would be by electron radiation. Other radicals like $\cdot\text{H}$ and $\cdot\text{N}$ would not contribute significantly to organic iodides destruction. A sensitivity analysis highlighted that organic iodides would mostly be destroyed into iodine oxides with a almost complete conversion within a few hours.

Finally, an atmospheric chamber has been used to quantify iodine oxides growth, density and composition. Under the conditions studied, their formation is fast. Particles sizes of about 200-400 nm are formed within a few hours. The main parameters influencing their growth are the relative humidity and the presence of ozone (whose function is to create $\cdot\text{O}$ and $\cdot\text{OH}$ radicals).

Key-words: iodine oxides, organic iodides, irradiation, kinetics, aerosols, atmospheric chamber, photolysis, nuclear reactor accident

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Chimie Environnement (LCE, CNRS/ FRE 3416) et l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN/DPAM/SEMIC/LETR). Je voudrais exprimer les remerciements à Henri WORTHAM et à Didier VOLA qui m'ont accueilli dans leur laboratoire et donné la chance d'entrer dans cette collaboration. C'est avec vos soutiens tant au niveau scientifique qu'au niveau administratif, que ce travail a pu avancer dans les meilleures conditions.

Mes gratitudes les plus sincères envers Loïc BOSLAND, Anne MONOD et Rafal STREKOWSKI, mes directeurs et encadrants. Loïc, je te remercie pour m'avoir fait confiance et m'avoir appris pour cette thèse passionnante; tes soutiens, écoutes, compréhensions, patiences inlassables et conseils avisés jusqu'au dernier moment, m'étaient précieux et indispensables. Anne, je te remercie pour ta claire voyance, tes idées et conseils originaux et toujours pertinents. Ton accessibilité, ta gentillesse et l'énergie positive que tu as insufflée ont aussi grandement contribué à ce travail. Rafal, mes vifs remerciements pour le temps que l'on a partagé ensemble, tant de choses que tu m'as montrées et apprises, pendant les moments les plus difficiles tes conseils et encouragements m'étaient chers et indispensables.

Cornelius ZETZSCH, je te suis pleinement reconnaissant pour tes qualités à la fois scientifiques et personnelles, et m'avoir accueilli chaleureusement dans ton laboratoire dans le cadre de cette thèse. Le temps que tu m'as accompagné dans ton laboratoire au lieu de le passer avec ta famille et tes passions exemplaires envers la science seront mes plus chers souvenirs. Une pensée spéciale pour Paulo ALARCON, pour tes soutiens durant mon séjour à Bayreuth et la préparation de la présentation pour la conférence '21st International symposium on gas kinetics'.

Je tiens à remercier les personnes qui ont participé au bon déroulement de cette thèse et à vos dispositions permanentes, dynamismes et contributions scientifiques. Nicolas MARCHANT, Brice TEMIME-ROUSSEL, Sasho GLIGOROVSKI, Etienne QUIVET et Sylvain RAVIER du côté LCE ; Laurent CANTREL, Christian MUN, Frédéric COUSIN, Frédéric PAYOT, Michel CRANGA, Christophe SEROPIAN et Katia DIESCHBOURG. Il m'est aussi important de remercier Marie-Claire KALLEND, Caroline THEURET, Michèle SOTO, Laurence COULOMB et Bruno MENGUY, pour m'avoir donné des coups de main pour la gestion et l'administration.

Et pour la vie au laboratoire, Aude VESIN c'est un plaisir d'avoir partagé un bureau avec toi, et Ehgere ABIDI, Vincent BARTOLOMEI, Marine DESERT, Anaïs DETOURNAY, Audrey MANOUKIAN (t'as eu une date avant moi), Pascal RENARD, Dalia SALAMEH, Frank SIEKMANN et Nathalie HAYECK. Pour ceux qui sont partis, Imad EL HADDAD, Sopheak NET et Yao LIU.

Merci à vous tous.

TABLE DES MATIERES

RESUME	3
ABSTRACT	4
TABLE DES MATIERES	6
LISTE DES FIGURES	10
LISTE DES TABLEAUX	14
INTRODUCTION GENERALE	16
CHAPITRE I : CONTEXTE, PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS	19
1 LE CŒUR, LE COMBUSTIBLE	20
2 LE CIRCUIT PRIMAIRE ET LE CIRCUIT SECONDAIRE	20
3 L'ENCEINTE DE CONFINEMENT	21
4 PRINCIPE GENERAL DE SURETE DES REP FRANÇAIS	21
5 L'ACCIDENT DE REACTEUR NUCLEAIRE	22
6 PROBLEMATIQUE : L'IODE, UN ELEMENT PARTICULIEREMENT NEFASTE ...	23
6.1 Conséquence biologique d'une ingestion d'iode	23
6.2 Inventaire des isotopes de l'iode	23
6.3 Physicochimie de l'iode dans l'enceinte	24
6.4 Proposition de travail et objectifs	25
7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	25
CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES	29
1. LA RECHERCHE DANS LE DOMAINE DES ACCIDENTS GRAVES DE REACTEURS NUCLEAIRES	30
1.1. Résultats des essais PHEBUS-PF	31
1.2. Le code ASTEC	35
1.3. Comment traiter les questions soulevées par les tests PHEBUS ?	36
1.4. Bilan des connaissances sur la chimie de l'iode dans l'enceinte	37
2 LES PROGRAMMES DEDIES A L'ETUDE DES OXYDES D'IODE DANS LE DOMAINE NUCLEAIRE	40
2.1 PARIS (Program on Air Radiolysis and Iodine adsorption on Surfaces)	41
2.2 ThAI (Thermal hydraulique, Aérosol, Iode)	42
2.3 EXSI (Facility for EXperimental Study of Iodine chemistry)	44
3 LES PROGRAMMES DEDIES A L'ETUDE DES OXYDES D'IODE DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE EN ZONES COTIERES	46
3.1 Formation et destruction des iodures organiques	46
3.2 Caractérisation des oxydes d'iode formés	48
4 COMPARAISON ENTRE LES EXPERIENCES DU DOMAINE NUCLEAIRE ET CELLES DU DOMAINE DE LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE	52
5 LES ETAPES ELEMENTAIRES ET LEUR CINETIQUE MENANT DE L'IODE GAZEUX AUX OXYDES D'IODES	54
5.1 La formation de radicaux : première étape nécessaire	54

5.2	La nature de l'iode en phase gazeuse	57
5.2.1	L'iode inorganique	58
5.2.2	Les Iodures organiques.....	62
5.3	Comparaison des cinétiques des différentes voies de destruction de CH ₃ I.....	68
5.4	L'iode en phase particulaire (aérosol).....	69
6	CONCLUSION ET PROPOSITION DE TRAVAIL	69
7	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	71
	CHAPITRE III : SECTION EXPERIMENTALE.....	83
	INTRODUCTION	84
1	Système PF-RF en détail.....	84
1.1	Système d'injection.....	85
1.2	Lampe Flash.....	88
1.3	Lampe de résonance fluorescente (RF).....	89
1.4	Réacteur	90
1.5	Système de commande et de détection.....	92
1.6	La detection du Radical ·OH.....	92
1.7	La detection du Radical O·	93
2	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	95
2.1	Calcul de la concentration des réactifs dans le reacteur.....	95
2.2	Détermination de la constante cinétique du 2 ^{em} ordre par la méthode du pseudo premier ordre	96
3	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	97
	CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE	99
1	KINETIC STUDY OF THE REACTION OF OH WITH CH ₃ I REVISITED.....	102
	Abstract.....	102
	Introduction	102
	Background.....	104
	Experimental.....	105
	Results and Discussion	108
	Conclusions	113
	Acknowledgements.....	113
2	KINETIC STUDY OF THE REACTION OF OH WITH CH ₂ I ₂	117
	Abstract.....	117
	Introduction	117
	Background.....	119
	Experimental approach	120
	Results and discussion	123
	Conclusions	128
	Acknowledgements.....	130
3	TEMPERATURE-DEPENDENT KINETICS STUDY OF THE REACTIONS OF OH WITH C ₂ H ₅ I, N-C ₃ H ₇ I AND ISO-C ₃ H ₇ I.....	135
	Abstract.....	135
	Introduction	135
	Experimental approach	137

Results and discussion	140
Conclusions	150
Atmospheric implications.....	150
Nuclear field implications.....	151
Acknowledgements.....	151
4 KINETIC STUDIES OF THE OH(X ² Π) AND O(³ P) INITIATED REACTIONS WITH CHI ₃ AND C ₂ H ₅ I.....	157
Article to be submitted to Physical Chemistry and Chemical Physics	157
Abstract.....	157
Introduction	157
Experimental approach	160
Results	162
Discussion.....	168
Acknowledgements.....	173
References	174
5. MODELISATION DE LA CHIMIE DES IODURES ORGANIQUES SOUS IRRADIATION EN PHASE GAZEUSE	176
5.1 Inter-, intra-comparaison et modification des codes de prévention	176
5.1.1 Inter-comparaison de IODE et IODAIR pour le devenir de CH ₃ I.....	176
5.1.2 Révision de certaines réactions consommatrices et productrices de radical ·OH 181	
5.1.3 Mise à jour des constantes cinétiques concernant le radical ·OH	185
5.1.4 Révision de certaines réactions consommatrices et productrices de radical ·O 186	
5.1.5 Mise à jour de constantes cinétiques concernant les radicaux ·OH et ·O .	189
5.1.6 Propositions de modifications dans IODAIR.....	190
5.2 Impact de la concentration initiale de CH ₃ I sur la formation des oxydes d'iode	193
5.3 Impact de la spéciation des iodures organiques sur la formation des oxydes d'iode	195
6 CONCLUSION.....	200
7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	201
CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE	207
1 INTRODUCTION	208
2 DESCRIPTION DU MATERIEL :.....	208
3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL :	215
3.1 Protocole d'injection de CH ₃ I	216
3.2 Présentation de l'ensemble des expériences réalisées.....	217
4 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA FORMATION DES PARTICULES	217
4.1 Influence de la photolyse	218
4.2 Influence de l'ozone :.....	221
4.3 Influence de l'humidité relative	223

4.4	Influence de la concentration de CH ₃ I injectée, et problèmes de reproductibilité	226
5	DISCUSSIONS.....	229
5.1	Cinétiques de destruction de CH ₃ I.....	229
5.2	Rôles de l'humidité relative et de l'ozone.....	230
5.3	Composition des aérosols formés, et comparaison avec la littérature.....	233
5.4	Composition des aérosols d'oxydes d'iode de la littérature.....	237
5.5	Densité et masse des aérosols formés, et comparaison avec la littérature	239
6	CONCLUSION.....	246
7	PERSPECTIVES DE TRAVAIL:.....	246
8	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	247
	CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	249
	ANNEXE I : SCENARIO D'UN ACCIDENT GRAVE DE FUSION DU CŒUR (SIMULE PAR ASTEC)	255
	ASTEC.....	255
	ANNEXE II : CALCUL POUR LA COMPARAISON DE VITESSES CINETIQUE DE DESTRUCTION DE CH ₃ I DANS LA CHAMBRE DE SIMULATION	258
	ANNEXE III : MODELE IODAIR EN FACSIMILE.....	261
	IODAIR	261

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1 Schéma de principe d'une tranche nucléaire disposant d'un REP	21
Figure II- 1 : Illustration d'un REP (gauche) et de l'installation PHEBUS-PF (droite).....	31
Figure II-2 : concentration d'iode inorganique dans l'enceinte PHEBUS pour FPT0, FPT1, FPT2 et FPT3 (mol.L ⁻¹)	34
Figure II-3 : concentration d'iodures organiques dans l'enceinte PHEBUS pour FPT0, FPT1, FPT2 et FPT3 (1.10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹ = 0.224ppm à 1 atm)	34
Figure II-4 : Structure du logiciel ASTEC et principaux modules	36
Figure II-5 : illustration de la compréhension actuelle de la chimie de l'iode dans une enceinte de confinement d'un réacteur en situation d'accident grave telle qu'intégrée dans le code ASTEC/IODE	39
Figure II-6 : Réservoirs utilisés pour le programme PARIS (Bosland 2008).....	41
Figure II-7 : schéma et instrumentation de l'installation ThAI	43
Figure II- 8 : schéma de l'installation expérimentale EXSI utilisée pour étudier la décomposition de I ₂ et CH ₃ I sous UV et en présence de l'ozone	44
Figure II-9 : Emission et évolution des espèces iodées dans l'atmosphère marine (Hölscher 2002).....	47
Figure II-10 : Evolution des espèces iodées dans l'atmosphère en régions côtières (McFiggans 2000).....	47
Figure II-11: Espèces iodées en inter-conversion entre différents phases (Pechtl, Schmitz et al. 2007).....	48
Figure II-12 : particules d'oxyde d'iode observées par microscopie électronique à transmission (MET) (Saunders 2005).....	49
Figure II-13 : Masse des fragments des aérosols d'oxydes d'iode observée par (Hoffmann 2001).....	49
Figure II-14 : Composition des aérosols avec 50ppb de CH ₂ I ₂ , 500ppb de O ₃ et une humidité relative inférieure à 2% à température ambiante (D.O'Dowd 2002) (Jimenez 2003).....	50
Figure II- 15 : Comparaison de distribution d'aérosols mesurée par SMPS (SEMS) et AMS (Jimenez 2003)	51
Figure II- 16: Facteur hygroscopique des aérosols d'oxydes d'iode (Jimenez 2003)	51
Figure II- 17 : Ratio de [\cdot OH] / [\cdot O] calculé avec le logiciel IODAIR	56
Figure II- 18 : Evolution de différents produits radiolyse de l'air dans l'enceinte de confinement accidenté	57
Figure III- 1 : Système Flash Photolyse – Résonance Fluorescente.....	85
Figure III- 2 : le système d'injection (haut) comprenant deux saturateurs (bas)	86
Figure III- 3 : Spectre de transmission de la fenêtre MgF ₂	88
Figure III- 4 : Schéma de la lampe (gauche) et spectre de la lampe RF à 308nm, radical OH (A ² Σ^+ → X ² Π).	90

Figure III- 5 : les positions de la lampe flash, de la lampe fluorescente et du PMT.....	91
Figure III- 6 : Schémas du système de détection et de contrôle	92
Figure III- 7 Spectre d'absorption du filtre.....	93
Figure III- 8 : Spectre de transmission de la fenêtre CaF ₂	94
Figure IV- 1 : Flux de vitesse des réactions consommatrices de ·OH les plus importantes dans les conditions standard.....	183
Figure IV- 2 : Flux de vitesse des réactions productrices de ·OH les plus importantes dans les conditions standard.	185
Figure IV- 3 : Flux de vitesse des réactions consommatrices de ·O, les plus importantes dans les conditions standards	188
Figure IV- 4 : Flux de vitesse des réactions productrices de ·O, les plus importantes dans les conditions standards.....	189
Figure IV- 5 : Concentrations moyennes des espèces iodées sur le temps total étudié en fonction de la concentration initiale de CH ₃ I, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 3.6kGy/h	193
Figure IV- 6 : Pourcentages moyens (par rapport à I _{total}) des espèces iodées sur le temps total étudié en fonction de la concentration initiale CH ₃ I à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 3.6kGy/h	194
Figure IV- 7 : Concentrations moyennes des espèces iodées sur le temps total étudié en fonction de la concentration initiale CH ₃ I, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 36kGy/h	194
Figure IV- 8 : Pourcentages moyens des espèces iodées sur le temps total étudié en fonction de la concentration initiale CH ₃ I à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 36kGy/h	195
Figure IV- 9 : Pourcentage moyen des espèces iodées sur le temps total en fonction de la concentration initiale des iodures organiques à plus longue chaîne, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 3.6kGy/h	196
Figure IV- 10 : Pourcentage moyen sur le temps total des espèces iodées en fonction de la concentration initiale des iodures organiques à plus longue chaîne, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 36kGy/h	197
Figure V- 1 : Schéma du dispositif expérimental	210
Figure V- 2: Spectre de la lampe à vapeur de mercure basse pression.....	211
Figure V- 3 : Spectre de transmittance du Quartz	211
Figure V- 4: Sections efficaces des espèces du milieu réactionnel (Ackerman 1971) (Eden, Limão-Vieira et al. 2006)	212
Figure V- 5 : Schéma de principe de la colonne DMA	213
Figure V- 6 : Schéma de principe du CPC.....	213
Figure V- 7 : Schéma de principe du HR-ToF-AMS (DeCarlo, Kimmel et al. 2006).....	214

Figure V- 8 : Distribution granulométrique des aérosols en nombre (mesurée par le SMPS) lors de l'expérience 1, durant 6h. CH ₃ I 15ppb, HR 60%, O ₃ 1ppm, à 30°C SANS photolyse (dans le noir)	218
Figure V- 9 : Distribution granulométrique en nombre d'un blanc dans la chambre (mesurée par le SMPS), réalisé avant l'expérience 2	218
Figure V- 10 : Evolution de la distribution granulométrique des aérosol (en nombre, mesuré par le SMPS) pour l'expérience 2 (CH ₃ I 15ppb, HR 60%, O ₃ 2ppm, à 30°C, avec photolyse) chaque courbe représente un scanne de SMPS (de 6 min 42 s).....	219
Figure V- 11 : Evolution en fonction du temps de la distribution granulométrique modale pour l'expérience 2	220
Figure V- 12 : Evolution de masse totale des aérosols pour l'expérience 2, CH ₃ I 15ppb, HR 60%, O ₃ 2ppm, à 30°C avec photolyse (sans correction de la dilution, due aux flux d'air entrants et sortants, et en supposant une densité de 4 g/cm ³)	220
Figure V- 13 : Schéma réactionnel simplifié de la formation des aérosols d'oxydes d'iode dans la chambre de simulation, dans nos conditions expérimentales	221
Figure V-14 : Evolution de la distribution granulométrique de l'expérience 7 lorsque la concentration résiduelle d'ozone est de 0.07ppm (générateur d'ozone éteint).....	222
Figure V- 15 : Evolution de la distribution granulométrique de l'expérience 7 à partir du démarrage du générateur d'ozone	222
Figure V- 16 : Evolution du nombre total d'aérosols lors de l'expérience 7	223
Figure V- 17: Comparaison du nombre et de la taille des particules entre les expériences 2 (en haut : HR 60%) et 4 (en bas : HR 15%).....	224
Figure V- 18: Influence de l'humidité relative sur la concentration massique des aérosols (en considérant une densité de 4 g/cm ³ , d'après Jimenez et al., 2003) pour les expériences 2, 7 (HR 60%) et 4, 5 (HR 15%)	224
Figure V- 19: Influence de l'humidité relative sur la cinétique d'apparition des particules pour les expériences 2, 7 (HR 60%) et 4, 5 (HR 15%). L'évolution de nombre total des aérosols durant le temps total en haut à gauche.....	225
Figure V- 20: Influence de l'humidité relative sur l'évolution du mode granulométrique en fonction du temps	226
Figure V- 21 : Comparaison du nombre totale d'aérosols pour différentes concentrations de CH ₃ I (15ppbV, pour exp 2, 3 et 7, et 45 ppb pour exp 6, 9 et 10). [exp 8 CH ₃ I 15+15 ppbV]	227
Figure V- 22 : Comparaison de la masse totale d'aérosols pour différentes concentrations de CH ₃ I (15ppb pour exp 2, 3 et 7 et 45 ppbV pour exp 6, 9 et 10). [exp 8 CH ₃ I 15+15 ppbV]	228
Figure V- 23 : Conditions nécessaires à la nucléation des aérosols d'oxydes d'iode des différentes expériences	232
Figure V-24: Spectre moyen de masse des aérosols (sur la durée totale) mesuré par HR-ToF-AMS lors de l'expérience 9	233
Figure V- 25 : Evolution des fragments les plus intenses (I ⁺ , CO ₂ ⁺ et I ₂ ⁺) en fonction du temps lors de l'expérience 9.....	234
Figure V- 26 : Evolution des fragments IO ⁺ , CO ⁺ , HI ⁺ , IO ₂ ⁺ , HIO ⁺ , I ₂ O ⁺ , HIO ₃ ⁺ et I ₂ O ₃ ⁺ en fonction du temps lors de l'expérience 9.....	234

Figure V- 27 : Evolution des fragments IO^+ , CO^+ , HI^+ , IO_2^+ , HIO^+ , I_2O^+ , HIO_3^+ , I_2O_3^+ , I_2O_4^+ , I_2O_5^+ et IO_3^+ en fonction du temps lors de l'expérience 9	234
Figure V- 28 : Ratio des signaux des fragments des aérosols d'oxydes d'iode par rapport au signal de I^+ lors de l'expérience 9	235
Figure V- 29 : Rapport des éléments constituant les aérosols en fonction du temps lors de l'expérience 9	236
Figure V- 30 : Structure de I_2O_5	237
Figure V- 31 : Structure de I_4O_{12} avec deux contacts intermoléculaires entre chaque maille .	238
Figure V- 32 : Distributions granulométriques des aérosols mesurées par SMPS et AMS à 166 min (expérience 9)	239
Figure V- 33 : Densité des aérosols d'oxydes d'iode en fonction du temps.....	240
Figure V- 34 : Concentration massique réelle des aérosols en fonction de temps pour l'expérience 9, calculée à partir de l'équation précédente et de la densité expérimentale (Figure V- 33).....	241
Figure V- 35 : Fraction $\xi_{\text{aer},i}$ d'une espèce i semi-volatile en phase condensée à l'équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse, en fonction de sa pression de vapeur saturante pour des conditions atmosphériques typiques. D'après Valorso et al., (2011).	243
Figure V- 36 : Fraction $\xi_{\text{aer},i}$ d'une espèce i semi-volatile en phase condensée à l'équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse, en fonction de sa pression de vapeur saturante dans les conditions de l'expérience 9, à t_{max} ($T= 30^\circ\text{C}$, $C_{\text{aer}} = 69.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et en supposant $M_{\text{aer}} = 200 \text{ g}/\text{mol}$).....	244

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II- 1: Comparaison des testes PHEBUS-PF	32
Tableau II-2 : Différentes conditions expérimentales lors du projet NROI.....	45
Tableau II- 3 : Différentes conditions expérimentales et méthodes d'analyse entre les différents projets	53
Tableau II- 4 : Produits primaire de radiolyse des composants principaux de l'air lors d'une situation accidentelle et valeur de 'G' associées (nombre d'espèces formées (égales ou supérieures à 0,01) dans un milieu absorbant une énergie de 100 eV).....	55
Tableau II- 5 : Différentes études pour la réaction $\cdot\text{OH} + \text{I}_2$	58
Tableau II- 6 : Différentes études pour la réaction $\cdot\text{O} + \text{I}_2$	59
Tableau II- 7 : Différentes études pour la réaction $\text{O}_3 + \text{I}_2$	59
Tableau II- 8 : Différentes études pour la réaction $\cdot\text{I} + \text{O}_3$	60
Tableau II- 9 : Réactions pour la formation de HI.....	60
Tableau II- 10 : Réactions et cinétique de destruction de HI.....	61
Tableau II- 11: Constantes d'Antoine et pression de vapeur saturante à 298K des iodures organiques (Stull 1947).....	63
Tableau II- 12 : Etudes cinétiques entre le radical $\cdot\text{OH}$ et CH_3I	66
Tableau II- 13:Etudes cinétiques entre le radical $\cdot\text{O}$ et CH_3I	66
Tableau II- 14 : Etats de connaissance des réactions radicalaire réagissant avec des iodures organiques.....	67
Tableau II- 15 : Etudes cinétiques entre le radical $\text{N}\cdot$ et CH_3I	67
Tableau II- 16: Constantes cinétiques $k_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ à 90°C utilisées par IODAIR.....	68
Tableau II- 17: Constantes $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ à 90°C et 80% de humidité relative et débit de dose 3.6kGy.h ⁻¹	68
Tableau-II 18 : Rapport $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}/k'_{\text{total}}$ à 90°C et 80% de humidité relative et débit de dose 3.6kGy.h ⁻¹	68
Tableau II- 19 : formules brutes, degrés d'oxydation et masse molaires des oxydes d'iode	69
Tableau IV- 1 : k'_{IODE} à 3.6kGy.h ⁻¹ et 36kGy.h ⁻¹	179
Tableau IV- 2 : Concentrations moyennes des radicaux impliquant la destruction de CH_3I dans IODAIR à 90°C et 80% de humidité relative et débit de dose 3.6kGy.h ⁻¹	179
Tableau IV- 3 : Constantes cinétiques $k_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ à 90°C utilisées par IODAIR.....	179
Tableau IV- 4 : Constantes $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ (s ⁻¹) à 90°C et 80% de humidité relative et débit de dose 3.6kGy.h ⁻¹ et de 36kGy.h ⁻¹ . k'_{IODAIR} représente la somme de toutes les $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$	179
Tableau IV- 5 : Rapport de k' intra-comparaison dans IODAIR et inter-comparaison entre IODE et IODAIR.....	180
Tableau IV- 6: conditions initiales de appliquées au code IODAIR pour notre modélisation dans les « conditions standard »	181
Tableau IV- 7 : Réactions consommatrices de $\cdot\text{OH}$ prises en compte dans IODAIR	182
Tableau IV- 8 : Réactions productrices de $\cdot\text{OH}$ prises en compte dans IODAIR	182
Tableau IV- 9 : Réactions consommatrices de $\cdot\text{OH}$ ayant un flux de vitesse élevé	184

Tableau IV- 10 : Réactions productrices de $\cdot\text{OH}$ ayant un flux de vitesse élevé	185
Tableau IV- 11 : Réactions consommatrices de $\cdot\text{O}$ prises en compte dans IODAIR	186
Tableau IV- 12 : Réactions productrices de $\cdot\text{O}$ prises en compte dans IODAIR	187
Tableau IV- 13 : Réactions consommatrices de $\cdot\text{O}$ ayant un flux de vitesse élevé	188
Tableau IV- 14 : Réactions productrices de $\cdot\text{O}$ les plus importants	189
Tableau IV- 15 : Variations des concentrations des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ après la mise à jour des constantes cinétiques à partir des conditions standard pour un débit de dose $3.6\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ et de $36\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ($[\text{radical}]_{\text{mis à jour}}/[\text{radical}]_{\text{std}}/[\text{radical}]_{\text{std}}\times 100\%$).....	190
Tableau IV- 16 : Rapport de k' (intra-comparaison dans IODAIR) et inter-comparaison entre IODE et IODAIR, et les différences obtenues après les mises à jour cinétiques dans les conditions standard (90°C , 80% de humidité relative et 6.02×10^{10} molécul. cm^{-3} de CH_3I) pour deux débits de dose différents.....	190
Tableau IV- 17 : Concentrations absolues, pourcentage et variation de concentrations des espèces iodées en phase gazeuse après les mises à jour et l'ajout de la réaction $\cdot\text{CH}_2\text{I}+\text{O}_2\rightarrow\text{IO}+\text{HCHO}$	192
Tableau IV- 18 : Réactions de IO prises en compte dans IODAIR	192
Tableau IV- 19 : Variation des concentrations moyennes en espèces iodées sur le temps total en fonction de la concentration initiale en iodures organiques, à 90°C , humidité relative à 80% et débit de dose de $3.6\text{kGy}/\text{h}$. Par rapport aux conditions standard, la constante cinétique de $\text{CH}_2\text{I}_2+\cdot\text{O}$ a remplacé celle de $\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{O}$ et celle de $\text{CHI}_3+\cdot\text{OH}$ a remplacé celle de $\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}$	198
Tableau IV- 20 : Variation des concentrations moyennes en espèces iodées sur le temps total en fonction de la concentration initiale des iodures organiques à plus longue chaîne à 90°C , humidité relative à 80% et débit de dose de $36\text{kGy}/\text{h}$. Par rapport aux conditions standard, la constante cinétique de $\text{CH}_2\text{I}_2+\cdot\text{O}$ a remplacé celle de $\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{O}$ et celle de $\text{CHI}_3+\cdot\text{OH}$ a remplacé celle de $\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}$	199
Tableau IV- 21 : Liste des données cinétiques que nous avons déterminées par le système PF-RF	200
Tableau V- 1 : Liste de l'ensemble des expériences réalisées dans la chambre de simulation	217
Tableau V- 2 : Comparaison des intensités des fragments relatives à celle de I^+ entre les expériences de Jimenez et al. (2003) et les nôtres (expérience 9)	236
Tableau V- 3 : Comparaisons des rapports des éléments constituant les aérosols d'oxydes d'iode entre notre étude et celles de Saunders et al., 2006 et de Jimenez et al., 2003.....	237
Tableau V- 4 : Pression de vapeur saturante des espèces iodées calculées ou estimées à 25 ou 30°C , et leurs répartition estimée d'après l'équilibre thermodynamique dans nos conditions expérimentales	245

INTRODUCTION GENERALE

La production d'électricité d'origine nucléaire a atteint 13.8%¹ de la production mondiale en 2010. Actuellement, 435 réacteurs nucléaires sont en fonctionnement dans 30 pays. En France, une cinquantaine de réacteurs sont en fonctionnement et produisent près de 80% de l'électricité. L'énergie nucléaire est donc devenue une composante énergétique essentielle dans certains pays et prend une place de plus en plus importante dans les pays dits « émergents » (Chine et Inde principalement). En effet, en février 2012, une soixantaine de réacteurs sont en construction dans 14 pays, 150 autres sont prévus et 330 proposés.

Toutefois, même si un accident grave de réacteur nucléaire a une probabilité très faible d'occurrence, les accidents de Three Miles Island (USA, 1979), Tchernobyl (URSS, 1986) et de Fukushima (Japon, 2011) montrent que cette technologie a ses défauts et que les conséquences humaines et environnementales à proximité d'un réacteur accidenté peuvent être très lourdes à court et à long termes.

Afin de les limiter, des programmes de recherches ont été lancés à partir de la fin des années 1980 afin de mieux comprendre la phénoménologie d'un réacteur accidenté. Leur but est de permettre de mieux estimer les rejets de radioactivité (apportés par les produits de fission) dans l'environnement au cours d'un accident et donc de protéger les populations de façon adéquate.

Parmi les produits de fission, l'iode 131 est un élément hautement radiotoxique à court et moyen termes (demi-vie de 8 jours). Il peut se trouver sous différentes formes chimiques volatiles comme I₂ et les iodures organiques à plus ou moins longues chaînes carbonées (CH₃I, CH₃CH₂I, CH₃CH₂CH₂I...), et sous différentes formes physiques comme les aérosols d'iode mixtes et aérosols d'oxydes d'iode. Tous ces corps ont une grande mobilité dans l'environnement. Ils peuvent aussi être assimilés par l'organisme et notamment par la glande thyroïde, ce qui peut provoquer des cancers chez l'enfant et l'adulte. A titre d'exemple, d'après un bilan établi 10 ans après l'accident de Tchernobyl, chez l'enfant, l'incidence des cancers de la thyroïde a été multipliée par 30 en Biélorussie, et plus particulièrement par 100 dans la région de Gomel, qui est la deuxième ville de Biélorussie, et qui a été fortement survolée par le nuage radioactif consécutif à l'accident de Tchernobyl. Chez l'adulte, l'incidence a été multipliée par 3 (Gourmelon 1996). Ce sont les raisons pour lesquelles, la qualification et la quantification des espèces iodées relâchées durant un accident sont particulièrement importantes.

Les études lancées dans ce domaine depuis près de 25 ans ont permis de faire des progrès significatifs dans l'identification et la modélisation du comportement des espèces iodées dans l'enceinte de confinement d'un réacteur accidenté, que ce soit en phase liquide, gazeuse ou au contact des surfaces (adsorption et désorption). Toutefois, la complexité physico-chimique du comportement de l'iode sous irradiation ne permet pas encore de modéliser de façon satisfaisante son comportement dans un réacteur accidenté. En effet, des incertitudes existent encore, notamment et particulièrement sur la formation et le comportement des aérosols d'iode. En effet, dans un réacteur accidenté, des processus physico-

¹ <http://www.world-nuclear.org>

INTRODUCTION GENERALE

chimiques impliquant parfois les nombreux radicaux formés par l'irradiation ambiante peuvent mener à la formation d'aérosols d'iode comme CsI ou les oxydes d'iode. D'autres aérosols avec une composition plus complexe peuvent aussi être formés.

A ce jour, la formation des oxydes d'iode dans l'enceinte de confinement n'est pas totalement comprise. Il est connu que la destruction radiolytique des iodures organiques et du diiode mènent à la formation d'aérosols d'oxydes d'iode mais les processus impliqués ne sont pas bien identifiés. De plus, la composition finale des oxydes d'iode et leurs propriétés physico-chimiques ne sont pas connues. La modélisation de la chimie de l'iode dans l'enceinte de confinement, c'est-à-dire juste avant son éventuelle dispersion dans l'environnement, est donc incomplète et il est particulièrement important de l'affiner afin de mieux estimer les éventuels rejets.

Cette thèse a donc été menée pour contribuer à l'amélioration des connaissances sur la chimie des iodures organiques dans une enceinte nucléaire accidentée. Etant donnée la difficulté de réaliser des expériences sous rayonnement (peu d'installations sont disponibles dans le monde et sont très coûteuses), nous nous sommes rapprochés du domaine de la chimie atmosphérique. En effet, la production d'iode volatil à partir du phytoplancton en mer mène à la présence d'iode volatil dans l'atmosphère, qui, sous rayonnement solaire, et en présence de l'ozone atmosphérique, mène à la formation d'oxydes d'iode. La similitude de la problématique étant très proche entre le domaine de la sûreté d'un réacteur nucléaire accidenté et celui de la chimie atmosphérique (présence d'ozone, de radicaux oxydants tels que OH...), il nous a semblé opportun de nous rapprocher de ce domaine dans le but de combler le manque de connaissances sur la formation des oxydes d'iode. Nous avons donc réalisé des expériences avec les moyens expérimentaux issus du domaine de la chimie atmosphérique mais dans des conditions représentatives d'une enceinte de confinement d'un réacteur accidenté. Deux types d'expériences ont été réalisés:

- Une étude des cinétiques d'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ d'iodures organiques en phase gazeuse,
- Une étude de la formation d'aérosols d'oxydes d'iode à partir de la photooxydation de CH_3I en présence d'ozone.

Cette thèse s'organise en 5 chapitres :

Le chapitre I dévoile le contexte, la problématique et les objectifs des études. La description d'un réacteur, d'un accident de réacteur et ses conséquences y sont notamment décrits.

Le chapitre II présente les connaissances acquises sur la formation des oxydes d'iode issues du domaine de la chimie atmosphérique et de celui de la sûreté nucléaire, en mettant en avant les résultats et les zones d'ombres.

Le chapitre III et le chapitre IV concernent les études cinétiques réalisées en phase gazeuse. Le chapitre III détaille la construction d'un système Photolyse Flash-Résonance

INTRODUCTION GENERALE

Fluorescente que nous avons réalisé durant la première étape de ce travail. Cette technique nous a permis de réaliser des études de cinétiques rapides (c'est-à-dire de la 1^{ère} étape élémentaire de réaction) pour déterminer les constantes cinétiques d'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ de plusieurs iodures organiques en phase gazeuse. Dans le chapitre IV, les résultats cinétiques des réactions radicalaires entre les iodures organiques et les radicaux libres faisant le fruit de quatre publications sont présentés. Les mécanismes réactionnels sont discutés. L'ensemble des résultats nous permet ensuite d'évaluer et de proposer des améliorations aux codes utilisés dans la modélisation de la conversion des iodures organiques vers les oxydes d'iode dans l'enceinte d'un réacteur accidenté.

Le chapitre V concerne l'étude de la formation d'aérosols d'oxydes d'iode à partir de la photooxydation de CH_3I en présence d'ozone. Le protocole expérimental est très différent de celui utilisé dans les chapitres III et IV car, si les particules d'oxydes d'iode se forment rapidement, elles ne se forment pas lors de la 1^{ère} étape élémentaire. Nous avons donc étudié la photooxydation de CH_3I dans sa globalité (c'est-à-dire l'ensemble du mécanisme réactionnel) en chambre de simulation atmosphérique sur des pas de temps allant de 2 à 10 heures. Nous avons caractérisé la granulométrie et la composition chimique des aérosols formés, et nous avons testé l'influence de différents paramètres sur leur formation.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et plusieurs perspectives sont données pour la suite de ce travail.

CHAPITRE I : CONTEXTE, PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

Un réacteur nucléaire est un système de production d'énergie qui utilise comme combustible du dioxyde d'Uranium. Le réacteur à eau pressurisée ou REP fait partie des réacteurs dits de deuxième génération. C'est la filière de réacteurs nucléaires la plus répandue dans le monde en 2006². Elle est utilisée dans l'immense majorité des navires à propulsion nucléaire et les 58 réacteurs français de puissance en fonctionnement utilisent cette technique.

1 LE CŒUR, LE COMBUSTIBLE

Le cœur du réacteur est constitué de « crayons » contenant 272 pastilles d'oxyde d'uranium ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (combustible dit MOX) groupés en « assemblages » de combustible contenant 264 crayons chacun. Lors de leur fission, les noyaux d'uranium ou de plutonium émettent des neutrons qui provoquent, à leur tour, d'autres fissions : c'est la réaction en chaîne. Ces fissions nucléaires dégagent une grande quantité d'énergie, sous forme de chaleur qui est transférée au circuit primaire.

2 LE CIRCUIT PRIMAIRE ET LE CIRCUIT SECONDAIRE

Le circuit primaire est composé de boucles de refroidissement (trois pour un réacteur de 900 MWe et quatre pour un réacteur de 1300 MWe, de 1450 MWe ou pour un réacteur de type EPR) dont le rôle est d'extraire la chaleur dégagée dans le cœur par circulation d'eau pressurisée. Chaque boucle, raccordée à la cuve du réacteur, comprend une pompe de circulation, dite pompe primaire, et un générateur de vapeur (GV). L'eau du circuit primaire, qui pénètre dans le cœur par la partie inférieure, à une température d'environ 285 °C, remonte le long des crayons de combustibles et ressort par la partie supérieure à une température de l'ordre de 320 °C. L'eau du circuit primaire est maintenue à une pression de 155 bars par le pressuriseur, afin d'éviter sa vaporisation. Puis, la chaleur du circuit primaire est transférée au circuit secondaire via les générateurs de vapeur.

Les générateurs de vapeur sont des échangeurs qui contiennent des milliers de tubes, dans lesquels circule l'eau du circuit primaire. Ces tubes baignent dans l'eau du circuit secondaire qui est ainsi portée à ébullition sans être mis en contact physiquement avec l'eau du circuit primaire. La vapeur, produite dans les GV, subit une détente partielle dans une turbine haute pression, puis traverse des séparateurs surchauffeurs avant d'être admise pour une détente finale dans les turbines basse pression d'où elle s'échappe vers le condenseur. Ces turbines ont le rôle de transformer l'énergie mécanique en l'électricité.

Dans le condenseur, la vapeur est condensée, l'eau est ensuite renvoyée vers les GV par des pompes d'extraction relayées par des pompes alimentaires. La Figure I- 1 illustre le fonctionnement d'un réacteur.

² http://www.aveva-np.com/common/liblocal/docs/Environnement/FBFC_CERCA_TSN_2006.pdf

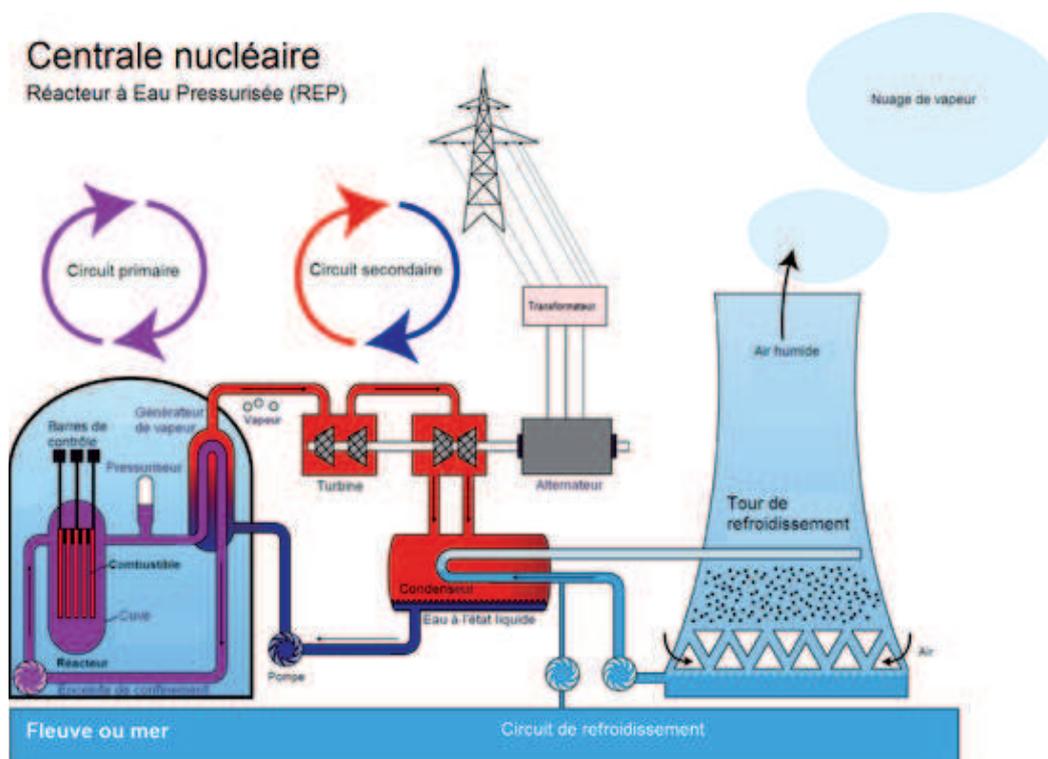


Figure I- 1 Schéma de principe d'une tranche nucléaire disposant d'un REP³

3 L'ENCEINTE DE CONFINEMENT

L'enceinte de confinement des réacteurs à eau sous pression assure deux fonctions : 1) la protection du réacteur contre les agressions externes ; 2) la protection du public et de l'environnement contre les produits radioactifs susceptibles d'être relâchés hors du circuit primaire en cas d'accident. A cette fin, les enceintes ont été conçues pour résister aux températures et pressions qui pourraient être atteintes en cas d'accident et pour consolider une étanchéité satisfaisante dans ces conditions. Par exemple, pour un REP 900 MWe, l'épaisseur de la cuve est d'une vingtaine de centimètres, la paroi de l'enceinte de confinement a une paroi cylindrique d'une épaisseur de 90 cm et le dôme une épaisseur de 80 cm.

4 PRINCIPE GENERAL DE SURETE DES REP FRANÇAIS

Afin de limiter la propagation de produits de fission vers l'environnement en cas d'accident, le principe de 3 barrières de sécurité a été défini dès la conception des REP. Ainsi, en cas de fusion du cœur, les produits de fission (PF) devraient traverser successivement 3 barrières étanches avant d'être relâchés dans l'environnement :

- La gaine de combustible
- La cuve et le circuit primaire
- L'enceinte de confinement

³ <http://fr.academic.ru/dic.nsf/frwiki/1466452>

Cette conception permet de limiter la propagation de PF en cas d'accident. Cette conception permet de limiter la propagation de PF en cas d'accident. Rappelons que le réacteur de Tchernobyl n'avait pas de troisième barrière étanche et que les réacteurs de Fukushima avaient une enceinte de quelques cm d'épaisseur, elle-même englobée dans un bâtiment réacteur dont les parois étaient en béton et le toit en taule.

5 L'ACCIDENT DE REACTEUR NUCLEAIRE

Par définition, un accident grave est un accident au cours duquel le combustible du réacteur est significativement dégradé par une fusion plus ou moins complète du cœur. Les accidents de Three Miles Island (TMI), de Tchernobyl et de Fukushima en sont trois illustrations. Dans un tel scénario, des PF peuvent être relâchés dans l'enceinte de confinement puis dans l'environnement. L'iode est un des PF connu pour être un des plus nocifs en termes de radio-toxicité. Il est donc particulièrement important de prévoir quelle quantité d'élément radioactif serait rejetée dans l'environnement afin que les autorités puissent prendre des mesures les plus adéquates de protection pour la population.

Afin de mieux prédire les conséquences de tels accidents, un approfondissement des connaissances était nécessaire. Le programme expérimental PHEBUS-PF a donc été lancé, il y a une vingtaine d'années (HANNIET and REPETTO 1999; SCHWARZ, HACHE et al. 1999; JACQUEMAIN, BOURDON et al. 2000; GREGOIRE, MARCH et al. 2008; SIMONDI-TEISSEIRE 2008; PAYOT, HASTE et al. 2010). Il consiste en la reproduction à échelle réduite (1:5000) d'un accident de réacteur nucléaire. Les objectifs étaient les suivants:

- Etudier la dégradation des barres de combustible,
- analyser le transport des PF dans le circuit primaire ainsi que leur comportement physico-chimique,
- comprendre leur comportement dans l'enceinte de confinement.

La compréhension de ces phénomènes est en effet capitale pour développer des modèles permettant de reproduire le comportement global du réacteur expérimental et d'extrapoler ces modèles à des situations accidentelles grâce aux codes de calculs d'accident grave développés dans ce domaine. Par exemple, le code ASTEC (VAN DORSSELAERE, PIGNET et al. 2005; VAN DORSSELAERE 2008; VAN DORSSELAERE, SEROPIAN et al. 2009; VAN DORSSELAERE, CHATELARD et al. 2010) est développé conjointement par l'IRSN (France) et GRS (Allemagne) afin de prédire le comportement d'un accident de réacteur. Il capitalise plus de 20 ans de recherche dans le domaine des accidents graves de réacteurs.

Suite à ces tests semi-intégraux PHEBUS, d'autres tests plus ciblés et à plus petite échelle ont été réalisés ou sont actuellement en cours afin d'étudier plus précisément un phénomène particulier. Par exemple, à l'IRSN, il y a le programme BECARRE pour étudier la dégradation d'un cœur de réacteur (DOMINGUEZ, COCUAUD et al. 2008; HASTE, PAYOT et al. 2011), le programme CHIP pour étudier le transport des PF dans le circuit primaire (LACOUE-NEGRE 2010) et le programme EPICUR pour étudier sous irradiation l'interaction de l'iode avec les peintures de l'enceinte de confinement (GUILBERT, BOSLAND et al.

2007; GUILBERT, BOSLAND et al. 2008; BOSLAND, CANTREL et al. 2010; BOSLAND, COLOMBANI et al. 2010).

6 PROBLEMATIQUE : L'IODE, UN ELEMENT PARTICULIEREMENT NEFASTE

En cas d'accident de réacteur nucléaire avec relâchement de produits de fission dans l'environnement, les PF contaminent la chaîne alimentaire et peuvent être inhalés par la population, ce qui peut engendrer des problèmes de santé. Parmi les PF, l'iode est particulièrement scruté pour son action sur la glande thyroïdienne.

6.1 Conséquence biologique d'une ingestion d'iode

En cas de contamination d'aliments, l'iode apporté par la nourriture est rapidement absorbé (90 % en 1 heure) au niveau de l'estomac et de l'intestin grêle et se retrouve dans le plasma sanguin. De même, l'iode inhalé est transféré rapidement en totalité dans le sang. Les iodures incorporés dans les hormones thyroïdiennes quittent la thyroïde avec une période d'environ 80 jours et pénètrent dans d'autres tissus où ils sont retenus avec une période de 12 jours.⁴

Selon un bilan 10 ans après l'accident de Tchernobyl, chez l'enfant, l'incidence des cancers de la thyroïde a été multipliée par 30 en Biélorussie, par 100 dans la région de Gomel. Chez l'adulte, l'incidence a été multipliée par 3 (Gourmelon 1996). Il est donc particulièrement important de prédire quelles quantités d'iode seraient relâchées en situation d'accident afin de prendre les meilleures mesures de protection pour la population.

6.2 Inventaire des isotopes de l'iode

L'iode naturel est composé de l'isotope stable ^{127}I . Il possède 25 isotopes dont les masses s'échelonnent de 117 à 141. À l'exception de l'iode naturel, tous sont radioactifs et treize sont des produits de fission avec des durées de vie très variables (Tableau I. 1). La masse d'iode totale dans un cœur de réacteur de type REP 900 MWe et 1300 MWe est estimée à 12 kg et 22 kg, respectivement. Dans un réacteur à eau sous pression, la fission des noyaux ^{235}U et ^{239}Pu mène à la formation de ces isotopes. Toutefois, seulement deux d'entre eux retiennent particulièrement l'attention : ^{131}I et ^{129}I . En effet, ^{129}I est faiblement radioactif mais a une durée de vie longue (Catégorie A). (Tableau I. 1) ^{131}I a une durée de vie de 8 jours ce qui est particulièrement important vis-à-vis de la radioprotection des populations, parmi la catégorie B. Les isotopes de catégories C, à durée de vie très courte, n'ont pas de conséquence dommageable car ils disparaissent très rapidement après avoir été relâchés du cœur du réacteur.

⁴ <http://www.laradioactivite.com/fr/site/pages/RadioPDF/I131SAN.pdf>

	Durée de vie	Isotope
Catégorie A	Supérieure à 1 million d'années	¹²⁷ I (stable), ¹²⁹ I
Catégorie B	De 1 h à 8 jours environ	¹³⁰ I, ¹³¹ I, ¹³² I, ¹³³ I, ¹³⁴ I, ¹³⁵ I
Catégorie C	Environ 1 min ou moins	¹³⁶ I, ¹³⁷ I, ¹³⁸ I, ¹³⁹ I, ¹⁴⁰ I, ¹⁴¹ I

Tableau I. 1 : Classement des isotopes de l'iode selon leur durée de vie

Durant un accident grave, l'iode est un des premiers PF dégagé du cœur du réacteur avec les gaz rares. Des réactions physico-chimiques complexes se produisent dans le circuit primaire avant l'arrivée de tous ces PF dans l'enceinte de confinement dans laquelle l'iode subit d'autres transformations décrites sommairement ci-dessous.

6.3 Physicochimie de l'iode dans l'enceinte

Différentes réactions chimiques (qui seront détaillées dans le chapitre suivant) ont lieu dans l'enceinte de confinement, que ce soit par voie thermique ou sous l'effet de l'irradiation et dans différents milieux:

- en phase liquide: formation d'iodes volatiles inorganique comme I₂ ou des iodures organiques comme CH₃I,
- adsorption d'iode sur les surfaces peintes de l'enceinte de confinement en phase gaz et en phase liquide pour lesquelles I₂ a une grande affinité. Cependant, sous irradiation, I₂ est désorbé et des iodures organiques volatils sont formés et relâchés de la peinture,
- l'irradiation modifie aussi la volatilité de l'iode organique et inorganique puisqu'elle mène à la formation d'aérosols d'oxydes d'iode « I_xO_y » sous irradiation, domaine qui a peu été étudié jusqu'alors.

L'ensemble de ces phénomènes entraine la persistance d'iode volatil à long terme dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement. Ces espèces iodées, sous forme gazeuse (I₂, CH₃I...) ou aérosol (oxydes d'iode) peuvent donc être relâchées dans l'environnement, notamment en cas de dépressurisation de l'enceinte (dispositions U4⁵ et procédure U5⁶)⁷.

En raison de sa grande mobilité dans l'environnement, de sa bonne assimilation dans l'organisme et de ses accumulations dans la thyroïde, l'iode est particulièrement étudié dans le domaine de la sûreté nucléaire. La prédiction de ses formes physico-chimiques ainsi que de leur quantité est en effet primordiale pour protéger la population en situation d'accident.

Afin de mieux comprendre et estimer ces quantités d'iode potentiellement relâchée dans l'environnement, des expériences comme CHIP (LACOUÉ-NEGRE 2010), EPICUR (GUILBERT, BOSLAND et al. 2007; GUILBERT, BOSLAND et al. 2008), PARIS (BOSLAND, FUNKE et al. 2008; BOSLAND, FUNKE et al. 2011), EXSI (KARKELA,

⁵ L'objectif de la procédure U4 est la suppression, dans les radiers des bâtiments du réacteur des tranches REP, des chemins de fuite des produits radioactifs vers l'environnement sans filtration

⁶ L'objectif de la procédure U5 est d'éviter la défaillance de l'enceinte de confinement par surpression en procédant à des rejets filtrés

⁷ http://www.irsn.fr/FR/base_de_connaissances/Installations_nucleaires/La_surete_Nucleaire/Les-accidents-nucleaires/three-mile-island-1979/Pages/6_ans_apres_1_accident.aspx?dId=c64d2d86-5f28-4517-8b40-445805ca9bae&dwId=ccfa8ce8-8e94-4bf5-ab02-ad9c8eebaaf7

HOLM et al. 2009; KARKELA, HOLM et al. 2010), GAEC (LACOUE-NEGRE 2010), ThAI (SONNENKALB and POSS 2009) et PHEBUS-PF (HANNIET and REPETTO 1999; JACQUEMAIN, BOURDON et al. 2000; GREGOIRE, MARCH et al. 2008; PAYOT, HASTE et al. 2010) ont été réalisées avec les objectifs suivants

- d'étudier le comportement de l'iode dans le réacteur

6.4 Proposition de travail et objectifs

La physicochimie de l'iode inorganique (I_2) et organique (RI) dans l'enceinte faisant toujours l'objet d'études expérimentales significatives dans la littérature depuis les années 1990, nous nous proposons d'étudier la thématique de la formation des oxydes d'iode dans l'enceinte de confinement par destruction de l'iode organique, thématique relativement récente dans cette spécialité (la destruction de l'iode inorganique a déjà été étudié au cours du programme PARIS). Pour cela, nous nous fixons les objectifs suivants : d'une part, déterminer des constantes cinétiques de destruction des iodures organiques par des radicaux libres créés sous irradiation en conditions accidentelles ; d'autre part, étudier les produits de ces réactions dont la spéciation et le mécanisme de formation d'aérosols d'oxydes d'iode.

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOSLAND, L., L. CANTREL, ET AL. (2010). IODINE BEHAVIOR IN THE PRIMARY CIRCUIT AND ON PAINTED SURFACES OF A CONTAINMENT REACTOR: DESCRIPTION OF THE MODELING STRATEGY. TRANSACTIONS OF THE AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, ANNUAL MEETING, NOVEMBER, 7TH-11TH, LAS VEGAS, UNITED STATES.
- BOSLAND, L., J. COLOMBANI, ET AL. (2010). TOWARDS A MECHANISTIC INTERPRETATION OF IODINE AND PAINT INTERACTIONS. PROCEEDINGS OF THE 4RD EUROPEAN REVIEW MEETING ON SEVERE ACCIDENT RESEARCH (ERMSAR 2010), SESSION 6 "SOURCE TERM", PAPER 6.2, BOLOGNE, ITALY, 10-12 MAY, 2010.
- BOSLAND, L., F. FUNKE, ET AL. (2008). "PARIS PROJECT: RADIOLYTIC OXIDATION OF MOLECULAR IODINE IN CONTAINMENT DURING A NUCLEAR REACTOR SEVERE ACCIDENT. PART 1. FORMATION AND DESTRUCTION OF AIR RADIOLYSIS PRODUCTS-EXPERIMENTAL RESULTS AND MODELLING." NUCL. ENG. DES. 238(12): 3542-3550.
- BOSLAND, L., F. FUNKE, ET AL. (2011). "PARIS PROJECT: RADIOLYTIC OXIDATION OF MOLECULAR IODINE IN CONTAINMENT DURING A NUCLEAR REACTOR SEVERE ACCIDENT: PART 2: FORMATION AND DESTRUCTION OF IODINE OXIDES COMPOUNDS UNDER IRRADIATION – EXPERIMENTAL RESULTS MODELLING." NUCL. ENG. DES. 241: 4026-4044.
- DOMINGUEZ, C., N. COCUAUD, ET AL. (2008). "INVESTIGATION ON BORON CARBIDE OXIDATION FOR NUCLEAR REACTOR SAFETY: EXPERIMENTS IN HIGHLY OXIDISING CONDITIONS." J. NUCL. MAT. 374(3): 473-481.

CHAPITRE I : CONTEXTE, PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

- GOURMELON (1996). TCHERNOBYL, 10 ANS APRES. TCHERNOBYL, 10 ANS APRES, CEA FONTENAY-AUX-ROSES.
- GREGOIRE, A. C., P. MARCH, ET AL. (2008). FPT-2 FINAL REPORT, IRSN/DPAM/DIR 2008 - 272 - REPORT PHEBUS-FP IP/08/579.
- GUILBERT, S., L. BOSLAND, ET AL. (2008). FORMATION OF ORGANIC IODIDE IN THE CONTAINMENT IN CASE OF A SEVERE ACCIDENT. TRANSACTIONS OF THE AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, ANNUAL MEETING, JUNE, 08 - 12 ANAHEIM, UNITED STATES.
- GUILBERT, S., L. BOSLAND, ET AL. (2007). RADIOLYTIC OXIDATION OF IODINE IN THE CONTAINMENT AT HIGH TEMPERATURE AND DOSE RATE. INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ENERGY FOR NEW EUROPE (NENE), SEPTEMBER, 10 - 13, PORTOROSE, SLOVENIA.
- HANNIET, N. AND G. REPETTO (1999). FPT-0 FINAL REPORT, CEA/IPSN/DRS/SEA/PEPF - REPORT PHEBUS PHPF IP/99/423.
- HASTE, T., F. PAYOT, ET AL. (2011). "STUDY OF BORON BEHAVIOUR IN THE PRIMARY CIRCUIT OF WATER REACTORS UNDER SEVERE ACCIDENT CONDITIONS: A COMPARISON OF PHEBUS FPT3 RESULTS WITH OTHER RECENT INTEGRAL AND SEPARATE-EFFECTS DATA." NUCL. ENG. DES. IN PRESS.
- JACQUEMAIN, D., S. BOURDON, ET AL. (2000). FPT-1 FINAL REPORT, CEA/IPSN/DRS/SEA/PEPF - RAPPORT SEA 1/100 - REPORT PHEBUS FP IP/00/479.
- KARKELA, T., J. HOLM, ET AL. (2009). GAS PHASE OXIDATION OF ELEMENTAL IODINE IN CONTAINMENT CONDITIONS, , PROCEEDINGS OF THE 17TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ENGINEERING, ICONE17, BELGIUM, 12-16 JULY, 2009.
- KARKELA, T., J. HOLM, ET AL. (2010). GAS PHASE REACTIONS OF ORGANIC IODINE IN CONTAINMENT CONDITIONS. INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCES IN NUCLEAR POWER PLANTS 2010, ICAPP 2010, SAN DIEGO, CA, USA; 13-17 JUNE 2010.
- LACOUÉ-NEGRE, M. (2010). CHIMIE DE L'IODE DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE D'UN REACTEUR NUCLEAIRE EN SITUATION D'ACCIDENT GRAVE – ETUDE DE MELANGES CSI/MO₃ SOUS VAPEUR D'EAU, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE (THESE).
- PAYOT, F., T. HASTE, ET AL. (2010). FPT-3 FINAL REPORT, DPAM/DIR-2010-148 - PF IP/10/587.
- SCHWARZ, M., G. HACHE, ET AL. (1999). "PHEBUS FP: A SEVERE RESEARCH PROGRAMME FOR CURRENT AND ADVANCED LIGHT WATER REACTIONS." NUCL. ENG. DES. 187: 47.
- SIMONDI-TEISSEIRE, B. (2008). "DESCRIPTION OF THE PHEBUS FP PROGRAMME." TRANS. OF THE AMER. SOC. 98: 267-269.
- SONNENKALB, M. AND G. POSS (2009). THE INTERNATIONAL TEST PROGRAMME IN THE THAI FACILITY AND ITS USE FOR CODE VALIDATION. EUROSAFE

CHAPITRE I : CONTEXTE, PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

FORUM, NOVEMBER 2ND AND 3RD, SHERATON HOTEL, BRUSSELS, BELGIUM.

VAN DORSSELAERE, J. P. (2008). APPLICATIONS OF ASTEC INTEGRAL CODE IN THE SARNET NETWORK, PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ENGINEERING, ICONE 16, MAY 11 - 15, ORLANDO, FLORIDA, UNITED STATES.

VAN DORSSELAERE, J. P., P. CHATELARD, ET AL. (2010). "VALIDATION STATUS OF THE ASTEC INTEGRAL CODE FOR SEVERE ACCIDENT SIMULATION." NUCL. TECH. 170(3): 397-415.

VAN DORSSELAERE, J. P., S. PIGNET, ET AL. (2005). DEVELOPMENT AND ASSESSMENT OF ASTEC CODE FOR SEVERE ACCIDENT SIMULATION. 11TH NURETH, POPES PALACE CONFERENCE CENTER, AVIGNON, FRANCE, OCTOBER 2-6.

VAN DORSSELAERE, J. P., C. SEROPIAN, ET AL. (2009). "THE ASTEC INTEGRAL CODE FOR SEVERE ACCIDENT SIMULATION." NUCL. TECH. 165(3): 293-307.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Dans ce chapitre, sont recensées les connaissances sur la chimie de l'iode dans le domaine de la chimie atmosphérique et de la sûreté nucléaire des réacteurs. Ces résultats sont importants pour avoir une meilleure compréhension et connaissance sur le comportement des espèces iodées. Face aux contraintes légales et expérimentales liées à l'utilisation d'une installation nucléaire irradiante, il serait tentant d'extrapoler les connaissances du domaine atmosphérique au domaine nucléaire. Cependant, ces deux domaines recouvrent des conditions expérimentales assez différentes. Par exemple, la température de la phase gazeuse dans l'enceinte de confinement est de l'ordre de 80-120°C et sous irradiation bêta et gamma principalement ; dans le domaine de la chimie atmosphérique, les études sont réalisées pour encadrer la température ambiante sous irradiation UV-vis. Ces différences induisent que les résultats ne peuvent pas être tous directement extrapolables d'un domaine à l'autre.

Néanmoins, dans les deux domaines, la chimie de l'iode implique des réactions radicalaires similaires. Il est donc intéressant de prendre en compte les résultats issus du domaine de la chimie atmosphérique et d'évaluer leur pertinence dans les conditions expérimentales représentatives d'un accident nucléaire afin qu'ils soient exploitables dans ce domaine.

Pour cela, dans ce chapitre, nous décrirons d'abord l'état de l'art dans le domaine de la sûreté nucléaire puis de la chimie atmosphérique. Ensuite, nous ferons une synthèse de ces résultats permettant de comprendre l'état des connaissances dans le domaine de la formation des oxydes d'iode par la destruction de l'iode volatil sous irradiation.

1. LA RECHERCHE DANS LE DOMAINE DES ACCIDENTS GRAVES DE REACTEURS NUCLEAIRES

Le programme PHEBUS-PF

Le programme "accident grave" PHEBUS-PF a pour objectif général de réduire l'incertitude relative à l'évaluation des rejets de produits radioactifs en cas d'accident de fusion de cœur d'un réacteur à eau sous pression (REP), et d'accroître les capacités d'expertise et de gestion de crise de l'IRSN dans ce domaine. A ce titre, 5 essais ont été réalisés entre 1992 et 2005 (HANNIET and REPETTO 1999; JACQUEMAIN, BOURDON et al. 2000; GREGOIRE, MARCH et al. 2008; PAYOT, HASTE et al. 2010), en collaboration avec de multiples partenaires français et étrangers (EDF, Commission européenne, Etats-Unis, Canada, Japon, Corée du Sud, Suisse). (Le cinquième test, FPT4, est d'une autre nature et ne sera pas abordé dans cette rédaction. Il traitait de la revolatilisation d'un lit de débris solides composé de produits de dégradation et de fissions de barres de combustible d'un REP).

Ces essais ont pour but de reproduire les phénomènes physiques majeurs qui entraînent tant la dégradation des barres de combustible et de la barre de contrôle du cœur d'un réacteur à eau sous pression (REP) que le transfert des produits de fission (PF) du cœur de réacteur au circuit primaire, puis jusqu'à l'enceinte de confinement, et d'étudier leur devenir dans celle-ci. Le réacteur PHEBUS a été construit à une échelle 1:5000 d'un réacteur à eau pressurisé classique (Figure II- 1) et simule une brèche dans la branche froide du circuit primaire.

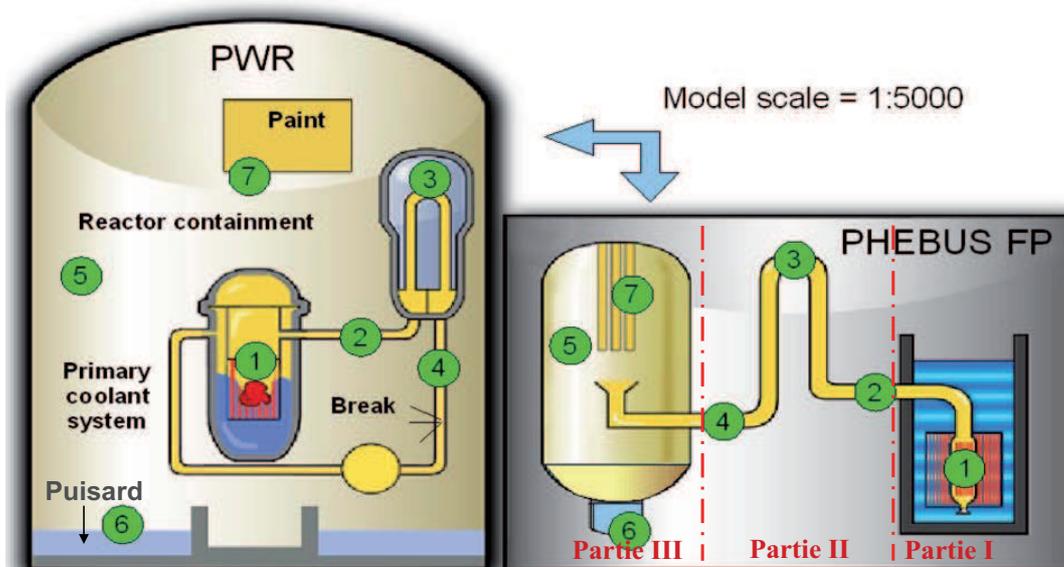


Figure II- 1 : Illustration d'un REP (gauche) et de l'installation PHEBUS-PF (droite)

1.1. Résultats des essais PHEBUS-PF

L'installation PHEBUS-FP peut être découpée en trois parties principales (Figure II-1).

- ◆ La partie I : le cœur du réacteur (1) contient 20 barres de combustible gainées en zirconium de 1 mètre de longueur (contenant l'ensemble des PF et une barre de contrôle absorbant). Pour les essais FPT0, FPT1 et FPT2, cette barre de contrôle est en Ag-In-Cd, comme pour les REP 900 MWe; pour l'essai FPT3, cette barre de contrôle est en B₄C pour être plus représentatif des REP 1300 MWe.
- ◆ La partie II : le circuit primaire (2) est constitué d'une branche chaude (700°C), un générateur de vapeur (3) et une branche froide (4) à 150°C. 'La brèche' se trouve en branche froide (4) dans les tests PHEBUS-PF afin d'étudier l'ensemble du transport des PF dans le circuit primaire.
- ◆ La partie III : l'enceinte de confinement (5), dont les parois sont en INOX, a un volume de 10 m³ contenant un puisard d'environ 0.15m³ (6) ainsi que des condenseurs peints (7) en haut de l'enceinte de confinement. Ces derniers sont représentatifs des surfaces peintes à l'intérieur des enceintes de confinement avec lesquelles l'iode volatil va s'adsorber et se relâcher sous irradiation.

Différents instruments de mesure ont été disposés sur le trajet des PF pour contrôler la température et pression et aussi mesurer la concentration des différentes espèces dans le circuit et dans l'enceinte. Dans chaque essai, le cœur du réacteur est chauffé autour de 2500°C, et les PF relâchés de barres combustibles fondues sont transportés via le circuit primaire dans un courant mixte de vapeur d'eau et d'hydrogène jusqu'à l'isolement de l'enceinte de confinement arrivant environ 6 heures après le début du test et environ 3 heures après l'arrivée des PF dans l'enceinte. Pendant l'arrivée des PF dans l'enceinte et après l'isolation de celle-ci, des aérosols contenant les PF s'agrègent et sédimentent lentement en quelques heures. Sur le

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

plus long terme, les espèces volatiles (gaz rares et iode) demeurent persistantes dans la partie gazeuse de l'enceinte.

Environ deux jours après le début du test, le fond hémisphérique de l'enceinte est rincé par la recirculation d'eau du puisard afin de transférer les aérosols déposés sur le fond hémisphérique dans le puisard et dans le but d'étudier la revolatilisation d'iode. Puis, un cycle d'évaporation du puisard et de condensation sur les surfaces peintes est effectué afin d'étudier l'impact sur la volatilité de l'iode.

L'inventaire de l'iode total dans les barres de combustibles est de l'ordre de 1g pour tous les tests, sauf pour FPT0 dans lequel il y a 36 mg d'iode. Une large fraction de l'iode est relâchée et transportée dans l'enceinte de confinement dans tous les tests. (Voir sur le Tableau II- 1). Les principales conditions de l'enceinte de confinement sont rappelées dans ce tableau.

	FPT0	FPT1	FPT2	FPT 3
Masse d'iode totale dans le cœur (g)	0.036	1.12	1.57	1.19
Masse d'iode arrivant dans l'enceinte (g)	0.023	0.72	0.89	0.406
% I gazeux arrivant dans l'enceinte (max) (/la masse totale de l'enceinte)	≈ 25 %	≈ 2 %	≈ 1 %	≈ 95 %
Cycle d'évaporation / condensation en fin de test	Non	Non	Oui	Oui
pH dans le puisard	acide	acide	alcalin	acide
Fraction molaire Ag/I dans le puisard	~ 2000	~ 45	~ 10	~ 0,5

Tableau II- 1: Comparaison des testes PHEBUS-PF

Pour FPT0, une fraction importante de l'iode introduit dans l'enceinte a été sous forme gazeuse (HANNIET and REPETTO 1999). La mesure dans l'enceinte a indiqué que cette fraction de l'iode sous forme gazeuse a atteint environ 33% pendant la première phase de la dégradation de combustible, et que globalement environ 25% de l'inventaire d'enceinte de l'iode a été transporté dans celle-ci sous forme gazeuse. La concentration de l'iode gazeux dans l'enceinte a diminué rapidement jusqu'à 0.1% de l'inventaire cœur. Cette faible concentration gazeuse pouvait être attribuée à la formation de AgI sous forme précipitée ou colloïde dans le puisard car le rapport Ag/I est très important (Tableau II- 1). Il semblait qu'un état quasi-stationnaire de la concentration d'iode gazeux ait été maintenu par l'adsorption et la

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

désorption de l'iode des surfaces de peintures. (Les points bleus sur la Figure II-2 et la Figure II-3)

Pour FPT1, il n'y a pas eu de quantité significative d'iode gazeux détectée dans la branche froide, bien qu'une fraction gazeuse ait été mesurée dans l'enceinte pendant la première phase de la dégradation de combustible (< 0.3 % de l'inventaire cœur en iode) (JACQUEMAIN, BOURDON et al. 2000). L'adsorption progressive d'iode sur le condenseur a été observée pendant la phase de dépôt des aérosols. Cette adsorption est responsable de la formation de l'iode organique volatil en présence d'irradiation. Le comportement de l'iode dans le puisard a aussi été dominé par la formation de AgI, puisque l'argent, en grand excès face à l'iode, a piégé efficacement l'iode dissous dans le puisard.

Pour FPT2, le comportement de l'iode dans le confinement était globalement semblable à celui des essais FPT0 et FPT1 (GREGOIRE, MARCH et al. 2008). Une petite fraction de l'iode gazeux a été observée pendant la première phase de la dégradation du combustible ($< 0.3\%$ de l'inventaire cœur en iode), ensuite cette fraction s'est réduite rapidement. De nouveau, la surface de peinture en contact avec la phase gazeuse a joué un rôle important sur la volatilité de l'iode. La concentration gazeuse de l'iode a diminué quand les conditions d'évaporation et de condensation ont été modifiées. Ces conditions induisaient un effet favorable pour le transfert et la rétention de l'iode dans le puisard car le pH était alcalin (proche de 9) et la reévaporation de l'iode (I_2) a été bloquée dans de telles conditions.

Le dernier essai, FPT3, a été réalisé en novembre 2004. Le comportement de l'iode dans l'enceinte a été différent de celui des tests précédents, avec une très grande fraction d'iode en phase gazeuse (PAYOT, HASTE et al. 2010) dans l'enceinte au début d'essai (jusqu'à 10 % de l'inventaire cœur en iode). Ce changement du comportement aurait pu être induit par la nature différente des barres de contrôle en B_4C à la place de l'alliage en Ag-In-Cd. Plus récemment, une suspicion de blocage partiel dans le circuit du réacteur a été mise en évidence (HASTE, PAYOT et al. 2010), probablement via des espèces borées ce qui aurait pu contribuer à former une quantité d'iode volatile dans le circuit beaucoup plus importante que pour les autres essais PHEBUS via des mécanismes qu'il reste à élucider.

Sur la Figure II-2 et la Figure II-3, on peut comparer les concentrations d'iode organique et inorganique dans l'enceinte pour les 4 essais FPT0, FPT1, FPT2 et FPT3.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

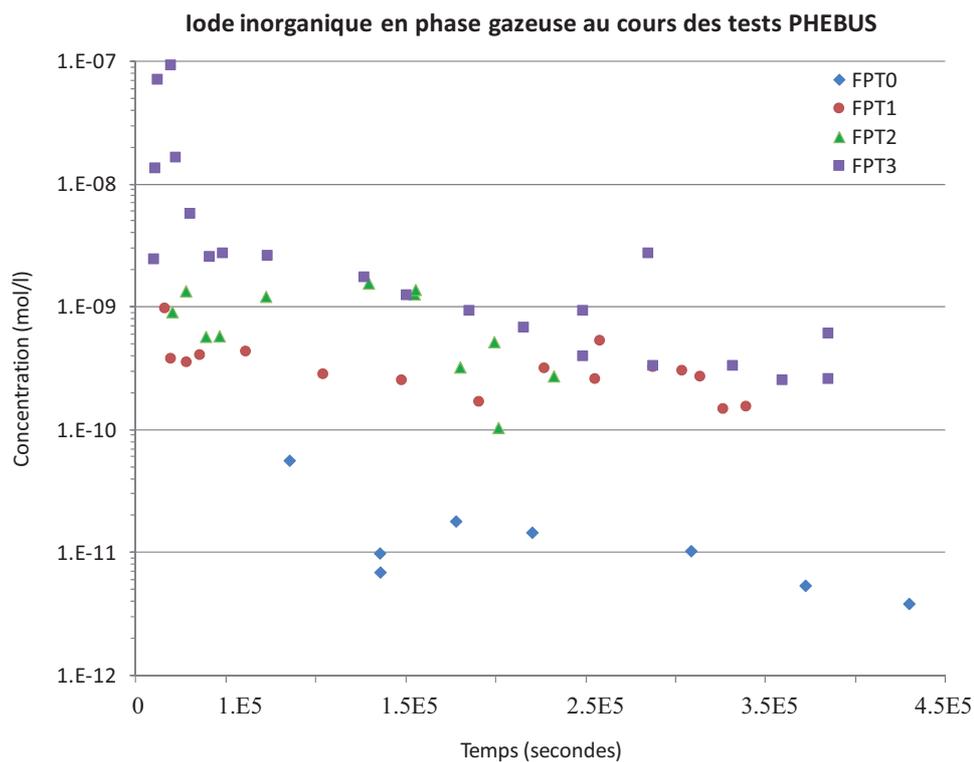


Figure II-2 : concentration d'iode inorganique dans l'enceinte PHEBUS pour FPT0, FPT1, FPT2 et FPT3 (mol.L^{-1})

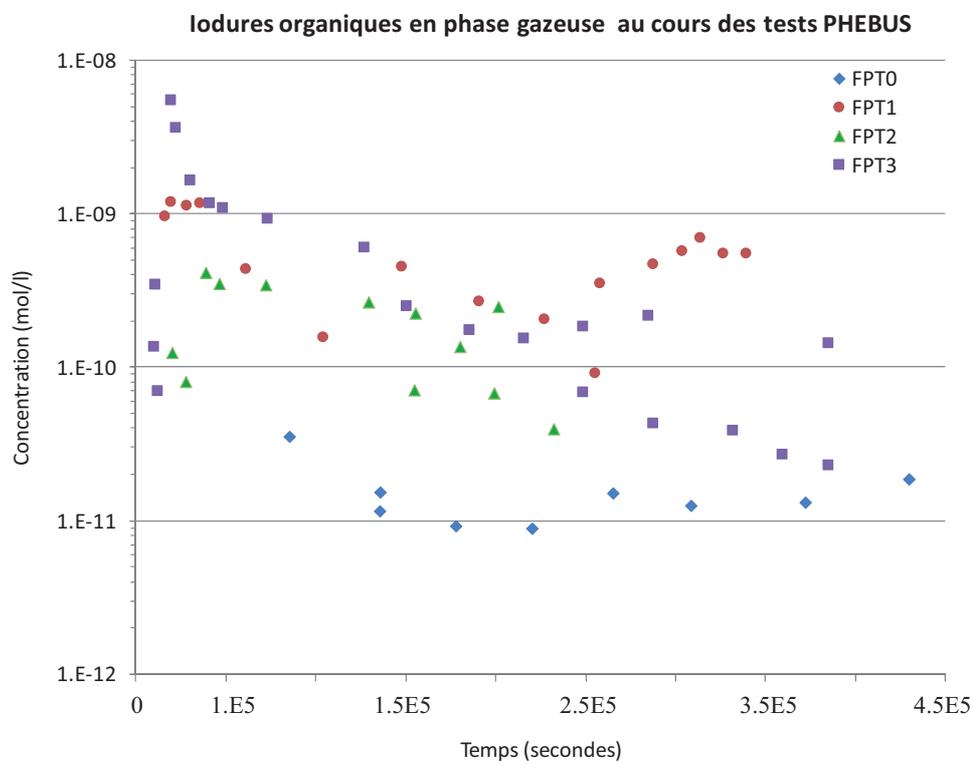


Figure II-3 : concentration d'iodures organiques dans l'enceinte PHEBUS pour FPT0, FPT1, FPT2 et FPT3 ($1.10^{-8} \text{mol.L}^{-1} = 0.224 \text{ppm}$ à 1 atm)

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Pour l'ensemble de ces tests, nous constatons une augmentation rapide des deux types d'iode gazeux en début d'accident, correspondant à l'arrivée de l'iode dans l'enceinte de confinement sous forme gazeuse et aérosols. Une partie de l'iode sous forme aérosols se retrouve dans le puisard (sous forme dissoute ou non soluble) et dans l'eau condensée sur les condenseurs peints. Sous irradiation, de l'iode volatil se forme en phase liquide et peut se revolatiliser en phase gazeuse. Cet iode gazeux (arrivant du circuit ou formé dans l'enceinte) est adsorbé rapidement sur les surfaces de peintures ce qui explique la chute significative de la concentration d'iode inorganique avant 50000 secondes, particulièrement notable pour FPT3. Cette adsorption contribue à former des iodures organique sous irradiation qui se revolatilisent dans l'atmosphère de l'enceinte.

Sur le long terme, un équilibre semble s'établir entre processus de formation et de destruction d'iode volatil (inorganique et organique).

Au cours de ces tests, la taille des aérosols et l'évolution de celle-ci ont été déterminées au cours du temps. Toutefois, leur composition n'a pas été quantifiée, ni pour le court terme durant lequel les aérosols sont multi-composants et s'agglomèrent assez facilement, ni pour le long terme durant lequel des aérosols d'oxydes d'iode sont formés en continu via la destruction des iodures organiques (RI) (TANG and CASTELMAN 1970; AUBERT 2002; BASTON, DICKINSON et al. 2003; DICKINSON and SIMS 2007) et la consommation de I_2 par les produits de radiolyse de l'air (VIKIS and MACFARLANE 1985; FUNKE, ZEH et al. 1999) (Bosland 2008) (L. Bosland 2011).

L'ensemble des connaissances acquises depuis le début des recherches dans ce domaine est capitalisé dans des codes de calculs. Par exemple, le code MELCOR par les Américains (NRC et SANDIA) (VIEROW, LIAO et al. 2004; AHN, Park et al. 2006; HASTE, BIRCHLEY et al. 2006). Le code ASTEC est quant à lui le code Européen de référence concernant les accidents graves (VAN DORSSELAERE, PIGNET et al. 2005; VAN DORSSELAERE 2008; VAN DORSSELAERE, SEROPIAN et al. 2009; VAN DORSSELAERE, CHATELARD et al. 2010). Il est développé par l'IRSN (France) et GRS (Allemagne) et décrit ci-dessous.

1.2. Le code ASTEC

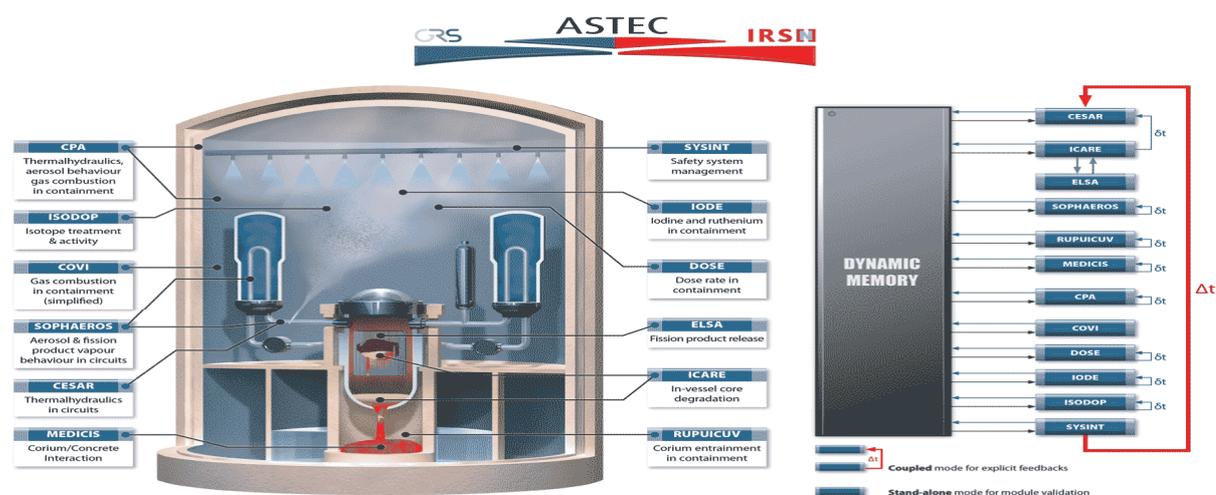
Le code ASTEC est co-développé par GRS (Allemagne) et l'IRSN. Il contient douze modules (Figure II-4) : CESAR, ICARE, ELSA, SOPHAEROS, RUPUICUV, MEDICIS, CPA, COVI, DOSE, IODE, ISODOP et SYSINT. Chaque module traite les phénomènes intervenant dans une partie du réacteur ou une phase de l'accident. La qualification d'ASTEC exploite plus de 150 essais, notamment des essais intégraux tels que PHEBUS-PF qui simulent l'ensemble d'un accident.

Parmi ces modules, SOPHAEROS modélise le transport et le dépôt des produits de fission (dont l'iode) et matériaux de structure dans le circuit primaire d'un réacteur à eau légère soumis à un accident grave. Il prend en compte le comportement des produits de fission en multi-phase, en combinant les réactions chimiques en phase gazeuse (chimie à l'équilibre,

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

nucléation homogène,...) avec des phénomènes pariétaux (condensation, sorption) ainsi que l'agglomération, la suspension, le dépôt et la nucléation des aérosols.

Concernant la chimie dans l'enceinte de confinement, le module IODE modélise le comportement des produits de fission Iode et Ruthénium. Il décrit le transfert de masse entre la phase gazeuse, la phase liquide et les surfaces, ainsi que le devenir chimique des espèces iodées. Il est de type semi-empirique et construit avec des modèles « phénoménologiques » permettant de modéliser un ensemble de phénomènes sans avoir à modéliser toutes les réactions élémentaires ou radicalaires de façon à favoriser des temps de calcul courts.



structure du logiciel ASTEC et principaux modules

Figure II-4 : Structure du logiciel ASTEC et principaux modules

Pour la chimie de l'iode dans l'enceinte, un autre code, le code IODAIR est de nature mécaniste et est décrit sommairement ci-dessous.

Il permet de modéliser la formation et destruction des produits de radiolyse de l'air et de l'iode dans l'enceinte de confinement. Près de 300 réactions chimiques (radicalaires pour la plupart) y figurent. Il a été développé par F. Aubert durant sa thèse (AUBERT 2002). Toutefois, même si la partie concernant la formation des Produits de Radiolyse de l'Air (PRA) est assez bien validée (AUBERT 2002; BOSLAND, FUNKE et al. 2008), la prédiction de la réaction des espèces iodées avec les PRA est incomplète en raison du manque de connaissances concernant les réactions élémentaires de l'iode avec les PRA (L. Bosland 2011).

1.3. Comment traiter les questions soulevées par les tests PHEBUS ?

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Ces tests PHEBUS ont soulevé beaucoup d'interrogations aux différents niveaux de l'accident (cœur, circuit et enceinte). Afin d'y répondre, plusieurs programmes ont été lancés à l'international. Le programme ISTP (International Source Term Program) a par exemple été lancé avec l'objectif de réduire les incertitudes concernant l'évaluation des rejets de produits radioactifs dans l'environnement en cas d'accident de fusion du cœur d'un réacteur à eau. Il comprend les programmes suivants

- BECARRE dont l'objet est d'étudier la dégradation des barres de commandes en carbure de bore (B_4C) lors d'un accident (DOMINGUEZ, COCUAUD et al. 2008),
- MOZART pour l'étude de l'oxydation du zirconium par l'air à haute température (Duriez 2009),
- VERDON se focalise sur l'étude du relâchement des PF par le combustible irradié à haute température (Ducros 2009),
- CHIP afin d'étudier la chimie de l'iode dans le circuit primaire et mieux évaluer les quantités d'iode gazeux arrivant dans l'enceinte (LACOUE-NEGRE 2010),
- EPICUR (GUILBERT, BOSLAND et al. 2007; GUILBERT, BOSLAND et al. 2008) concerne l'étude de l'effet de l'irradiation sur l'iode dissous dans le puisard, la formation d'iodures organiques à partir d'iode déposé sur une peinture immergée ou localisée en phase gazeuse et la formation d'oxyde d'iode et leur stabilité.

D'autres programmes ont fait l'objet de l'étude des oxydes d'iode comme PARIS (L. BOSLAND 2011) (BOSLAND, FUNKE et al. 2008; BOSLAND, FUNKE et al. 2011) et ThAI (FUNKE 2009; SONNENKALB and POSS 2009) et EXSI (Karkela, Holm et al. 2009) qui sont décrits plus précisément plus loin dans le chapitre 2.

1.4. Bilan des connaissances sur la chimie de l'iode dans l'enceinte

Depuis l'accident de TMI en 1979 puis celui de Tchernobyl en 1986, tous ces programmes expérimentaux ont permis de mieux comprendre le comportement de l'iode dans l'enceinte et de mieux prévoir en situation d'accident. Les années 1980, 1990 et 2000 ont permis d'étudier :

- La dégradation d'un cœur de réacteur, la migration des PF dans le circuit primaire et leur devenir dans l'enceinte de confinement grâce au programme PHEBUS PF (HANNIET and REPETTO 1999; JACQUEMAIN, BOURDON et al. 2000; GREGOIRE, MARCH et al. 2008; PAYOT, HASTE et al. 2010).
- Pour le puisard (phase liquide):
 - ✓ le piégeage de l'iode par l'argent (FUNKE, GREGER et al. 1996; JACQUEMAIN, POLETIKO et al. 1996; DICKINSON 1997; KRAUSMANN and DROSSINOS 1999),
 - ✓ la radiolyse des iodures (I^-) dans le puisard et l'hydrolyse de l'iode (BELL, LIETZKE et al. 1982; BURNS and MARCH 1986; LUCAS 1988; BURNS, KENT et al. 1990; ASHMORE, GWYOTHER et al. 1996; POLETIKO, JACQUEMAIN et al. 1999; ASHMORE, BROWN et al. 2000; CANTREL,

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

GUILBERT et al. 2005; CANTREL 2006; GUILBERT, BOSLAND et al. 2007),

- ✓ la réaction de l'iode avec les composés organiques libérées par les surfaces de peintures immergées ou venant de pollution organiques en solution (WREN, PAQUETTE et al. 1986; TAYLOR 2001),
- ✓ la destruction radiolytique des iodures organiques (HABERSBERGEROVA and ŠISTEK 1982; BASTON and SIMS 2000) ou leur hydrolyse (MOELWYN-HUGUES 1938; HEPPOLETTE and ROBERTSON 1959; DICKINSON, BASTON et al. 2003).
- Pour le transfert de matière liquide-gaz:
 - ✓ Le transfert de I_2 du puisard à la phase gazeuse (CANTREL and MARCH 2006).
- Pour la phase gazeuse :
 - ✓ l'adsorption de l'iode (I_2) sur les peintures et l'acier (SIMS, DICKINSON et al. 1997; ZOULALIAN and BELVAL-HALTIER 1998; ZOULALIAN and BELVAL-HALTIER 2000; BASTON and SIMS 2002; BOSLAND, FUNKE et al. 2011),
 - ✓ la formation d'iodures organiques sous irradiation à partir de surfaces de peinture (POSTMA and ZADOVSKI 1972; DEANE 1988; BASTON, DEANE et al. 1999; FUNKE 1999; GUILBERT, BOSLAND et al. 2008),
 - ✓ la destruction radiolytique des iodures organiques en phase gazeuse (AUBERT 2002; BASTON, DICKINSON et al. 2003),
 - ✓ l'oxydation de l'iode volatil (I_2 , RI) menant à la formation d'oxydes d'iode notamment au cours des programmes THAI, PARIS et EXSI (FUNKE, ZEH et al. 1999; BOSLAND, FUNKE et al. 2008; KÄRKELA, HOLM et al. 2009; SONNENKALB and POSS 2009; BOSLAND, FUNKE et al. 2011; FUNKE, LANGROCK et al. 2011; HOLM, KARKELA et al. 2011) qui seront décrits plus loin.

La Figure II-5 résume la compréhension actuelle issue de l'ensemble de ces programmes telle qu'elle est programmée dans le code ASTEC/IODE décrit sur la Figure II-4. Elle fait la synthèse de 30 à 40 ans de recherches dans ce domaine.

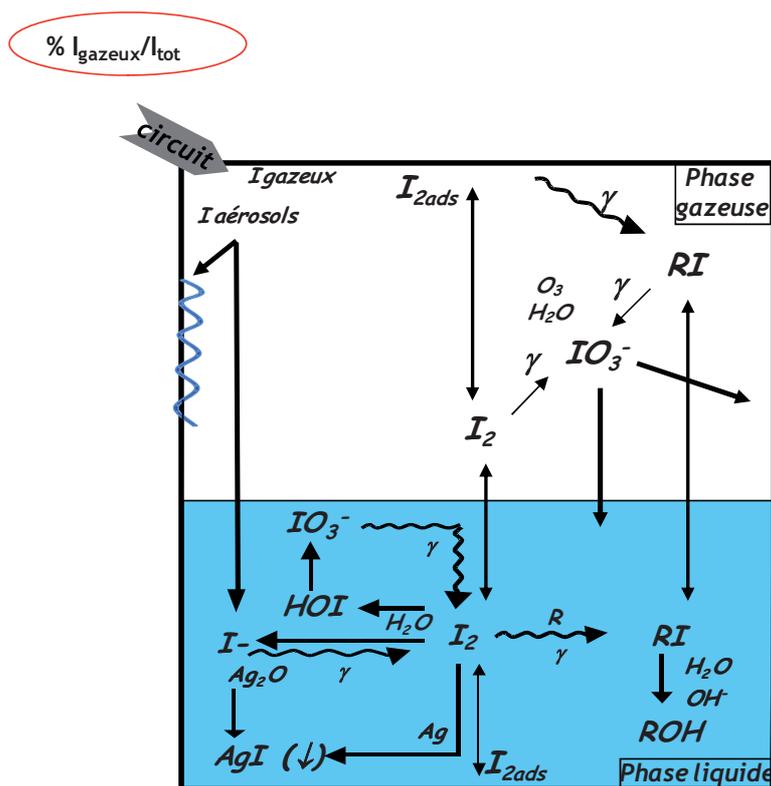


Figure II-5 : illustration de la compréhension actuelle de la chimie de l'iode dans une enceinte de confinement d'un réacteur en situation d'accident grave telle qu'intégrée dans le code ASTEC/IODE

La phénoménologie de l'arrivée de l'iode dans l'enceinte peut être résumée de la façon suivante :

◆ L'arrivée des espèces iodées :

- L'iode arrive dans l'enceinte sous forme gazeuse et/ou aérosols.
- Les aérosols d'iode sédimentent, se déposent sur les parois et dans le puisard. S'ils sont solubles (comme CsI), ils libèrent de l'iodure (I^-) en solution. Les insolubles (comme AgI) sédimentent au fond du puisard.

◆ L'évolution des espèces iodées dans le puisard :

- Les anions iodures sont oxydés par les radicaux issus de la radiolyse de l'eau et forment de l'iode moléculaire (I_2) pouvant
 - s'hydrolyser (formation de HOI et IO_3^-),
 - s'adsorber sur les peintures immergées (I_{2ads}),
 - ou réagir avec des matières organiques (R) en solution pour former des iodures organiques (RI).
- Si de l'Argent (Ag) est présent, les iodures peuvent former des composés insolubles (AgI).

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- Une fraction de cet iode moléculaire piégé sur les peintures immergées va se convertir en iodure organique (RI),
 - Les espèces volatiles d'iode (I_2 , RI) peuvent s'échapper dans l'atmosphère de l'enceinte.
- ♦ L'évolution des espèces iodées en phase gazeuse :
- L'iode moléculaire (I_2) va s'adsorber sur les surfaces peintes de l'enceinte. Sous irradiation, des iodures organiques (RI) sont produits à partir de ces surfaces peintes.
 - L'iode gazeux (I_2 , RI) va réagir avec les produits de radiolyse de l'air, oxydant une partie de celui-ci pour former des oxydes d'iode.
 - Les oxydes d'iode vont sédimenter et se déposer sur les surfaces (parois et aérosols en suspension). S'ils retombent dans le puisard, ils se dissolvent en ion IO_3^- .

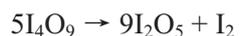
Toutefois, concernant la chimie de l'iode, des incertitudes demeurent :

- La formation d'iodures organiques depuis les peintures pour laquelle les programmes STEM/EPICUR et OCDE/BIP2 sont en cours
- La formation des oxydes d'iode à partir d'iode volatil. En effet, afin d'améliorer tant qualitativement que quantitativement la connaissance sur le comportement des espèces gazeuses et particulaires iodées dans une enceinte de réacteur en situation d'accident grave, une meilleure connaissance de la taille des aérosols, de leur agglomération et composition permettrait de mieux estimer l'efficacité des filtres actuellement disposés dans les centrales nucléaires et donc les rejets d'iode radioactifs. D'autre part, une meilleure connaissance sur la composition des aérosols, leur solubilité ainsi que leur stabilité thermique et radiolytique, apporterait une précision sur l'évolution des espèces iodées dans l'enceinte de confinement. Un certain nombre de programmes expérimentaux ont été réalisés dans le domaine nucléaire. Les principaux résultats de ces programmes sont résumés dans la section suivante.

2 LES PROGRAMMES DEDIES A L'ETUDE DES OXYDES D'IODE DANS LE DOMAINE NUCLEAIRE

L'existence des oxydes d'iode sous forme d'aérosols dans ce domaine a été abordée par Vikis dès les années 1980 à partir de la réaction de I_2 et O_3 (VIKIS and MACFARLANE 1985). Ces auteurs observent un dépôt jaune pâle sur les parois de la cellule de réaction, compatible avec la formation de I_4O_9 . Notons, que I_4O_9 est décomposé en I_2O_5 à environ 370K suivant la R.II- 1 .

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES



R.II- 1

Puis, Funke a repris cette étude en 1999 (FUNKE, ZEH et al. 1999) en étudiant la réaction de I_2 avec de l'air (humide et sec) en milieu irradié pour être plus représentatif d'un cas réacteur accidenté. Il a postulé que I_2O_5 et I_4O_9 sont les produits issus de la radiolyse de I_2 sous air mais n'a pas qualifié les produits formés dont l'apparence était fine et brillante et dont la dissolution a donné des iodates (IO_3^-) en milieu aqueux.

En outre, la destruction des iodures organiques (RI) produits à partir des peintures a été également étudiée sous irradiation (TANG and CASTELMAN 1970; BASTON, DICKINSON et al. 2003; DICKINSON and SIMS 2007). La cinétique de destruction sous irradiation gamma est bien validée mais les produits formés par cette destruction n'ont pas été caractérisés. Toutefois, comme pour I_2 , ils sont supposés être des oxydes d'iode d'après la littérature conséquente dans le domaine de la chimie marine et atmosphérique. (SUNDER, WREN et al. 1985), (Jimenez 2003) sur laquelle nous reviendrons plus tard.

Enfin, les programmes PARIS, THAI et EXSI ont été réalisés au cours des années 2000 et sont décrits plus précisément ci-dessous.

2.1 PARIS (Program on Air Radiolysis and Iodine adsorption on Surfaces)

Au cours de ce programme (2002-2005) (BOSLAND, FUNKE et al. 2008; BOSLAND, FUNKE et al. 2011), l'irradiation de I_2 dans l'air a été entreprise dans des conditions représentatives à des températures comprises entre 80 et 120 °C dans des réservoirs clos en verre d'environ 1 litre comme illustré sur la Figure II-6.



Figure II-6 : Réservoirs utilisés pour le programme PARIS (Bosland 2008)

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Différentes durées d'irradiation de I_2 ont été étudiées afin de mieux prévoir la cinétique de formation des oxydes d'iode. La taille et l'agglomération des aérosols n'ont cependant pas été mises en évidence en raison de la difficulté à implanter un dispositif de comptage d'aérosols en milieu irradiant. Les aérosols d'oxyde d'iode formés ont été déposés sur les surfaces de verre du réacteur (Figure II-6). Ces dépôts ont ensuite été lavés pour être quantifiés. Etant donné que le lavage a conduit à une dissolution complète des espèces aérosols, leur composition et leur taille n'ont pas pu être caractérisées.

Toutefois, les données recueillies ont permis de qualifier un modèle cinétique de formation d'oxydes d'iode à partir de I_2 et sous irradiation afin de mieux décrire la radiochimie de l'iode dans le module IODE du code ASTEC (BOSLAND, CANTREL et al. 2010).

2.2 ThAI (Thermal hydraulique, Aérosol, Iode)

L'installation ThAI est une enceinte de confinement de 60 m^3 (9,2 m de hauteur et un diamètre de 3,2 m) capable de fonctionner jusqu'à une température de 180°C et une pression de 14 bars mais sans irradiation. La construction a débuté en 2003 en Allemagne, et les premiers tests ont été effectués à partir de 2007. Son objectif est d'étudier la thermo-hydraulique dans l'enceinte, l'impact d'une explosion hydrogène, l'évolution des aérosols et de l'iode (SONNENKALB and POSS 2009). La Figure II-7 montre un schéma de cette installation.

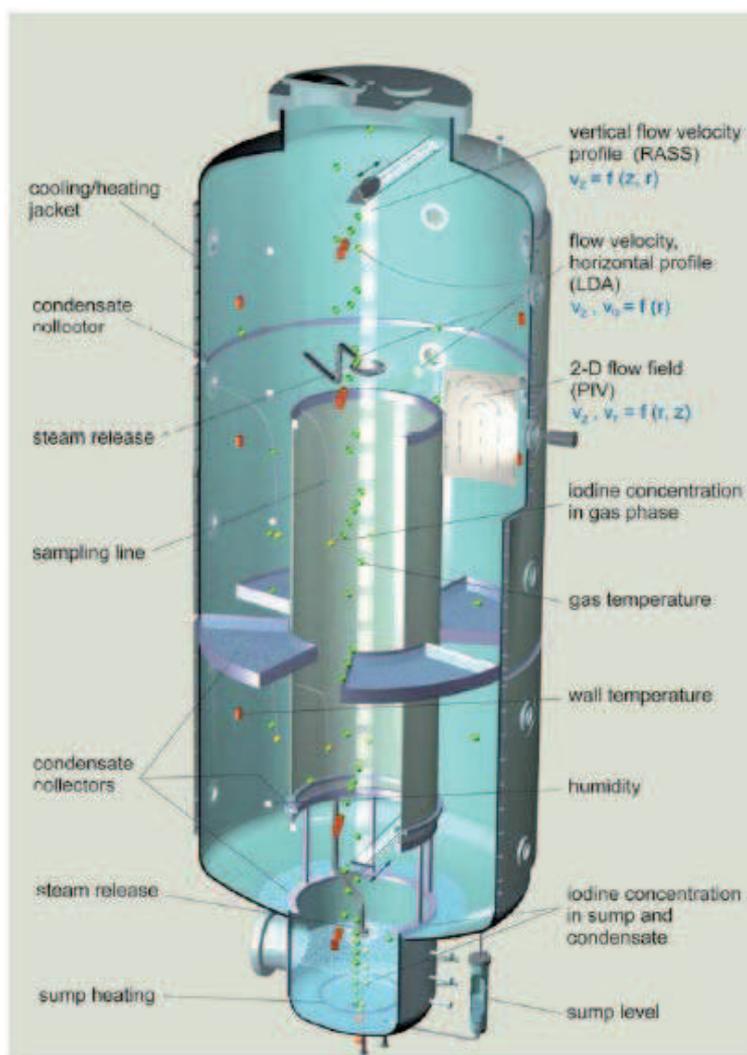


Figure II-7 : schéma et instrumentation de l'installation ThAI

Pour l'iode, son transfert de masse et son dépôt sur les surfaces de peintures et d'Inox a été entreprise. D'autres tests ont concerné la formation d'oxydes d'iode et viennent d'être publiés (FUNKE, LANGROCK et al. 2011). Ces derniers montrent qu'en mélangeant de l'iode (I_2) et de l'ozone (l'ozone simule dans cette étude les produits de radiolyse de l'air. Ceci est utilisé en l'absence d'irradiation dans cette installation même si toutes les réactions radiolytiques ne sont pas représentées) à 100°C et en présence d'humidité (humidité relative de 50-60%), des particules d'un diamètre pouvant aller jusqu'à $0.35 \mu\text{m}$ sont formés sur une durée de 3-4 heures (SONNENKALB and POSS 2009; BOSLAND, FUNKE et al. 2011). Toutefois, la concentration d'ozone était en très large excès par rapport à I_2 (plus de deux ordres de grandeurs) et également par rapport aux concentrations d'ozone au cours d'un accident (entre un et deux ordres de grandeur) ce qui n'est pas forcément très représentatif. De nouveau, la composition de ces aérosols n'a pas été étudiée.

2.3 EXSI (Facility for EXperimental Study of Iodine chemistry)

Cette installation Finlandaise a pour objectif d'étudier la chimie de l'iode dans l'enceinte. I_2 , CH_3I et C_2H_5I ont été exposés à de l'ozone et à des radiations UV ou rayonnement gamma avec et sans présence d'humidité (KÄRKELA, HOLM et al. 2009; KARKELA, HOLM et al. 2009; HOLM, KARKELA et al. 2011). La Figure II- 8 montre le schéma de cette installation.

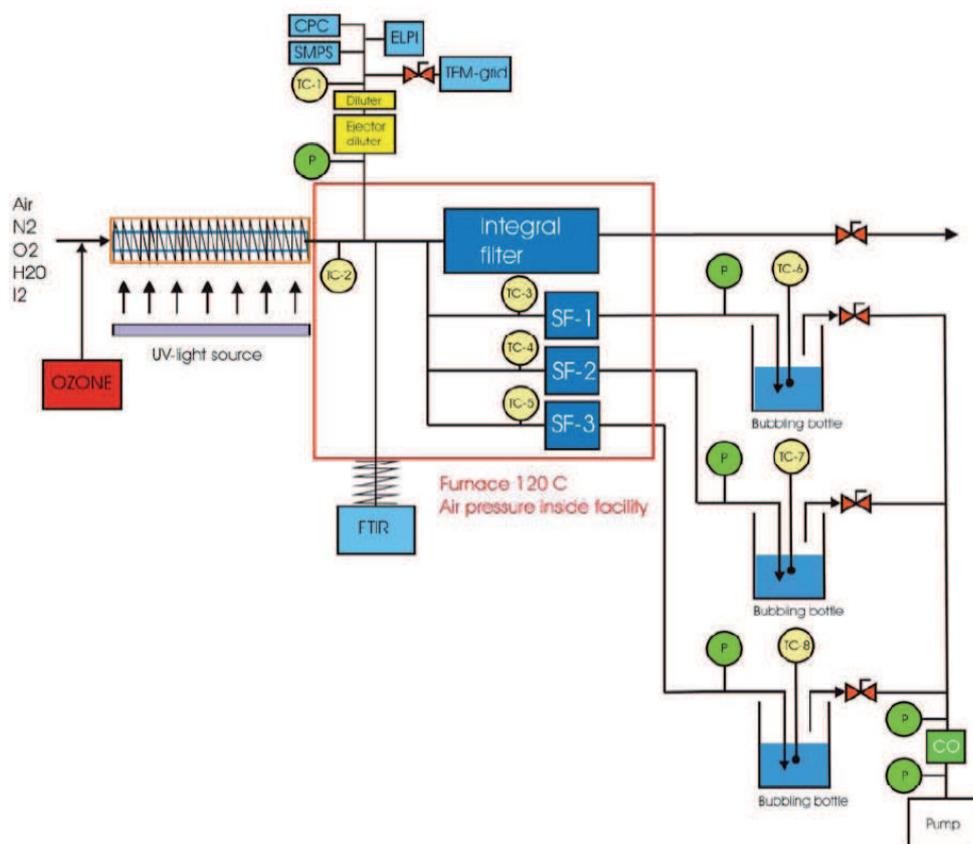


Figure II- 8 : schéma de l'installation expérimentale EXSI utilisée pour étudier la décomposition de I_2 et CH_3I sous UV et en présence de l'ozone

Le but de ces études est de déterminer le taux de conversion entre les espèces iodées en phase gazeuse et les aérosols formés dans l'enceinte de confinement en situation d'accident grave.

Au cours du projet NROI dans l'installation EXSI, les réactifs (I_2 , CH_3I et C_2H_5I) et le gaz porteur (H_2O , O_2 , N_2 et O_3) sont introduits dans le réacteur chauffé et régulé. Ce réacteur est exposé à un spectre de radiation ultraviolette composé de deux longueurs d'onde: 185 nm et 254 nm de manière à photolyser les réactifs ou, dans le dernier projet, une source de rayonnement gamma est employé afin d'avoir les conditions les plus représentatives d'un accident nucléaire. A la sortie du réacteur, différents instruments permettent de quantifier les produits de la réaction : la Spectroscopie Infrarouge avec Transformation de Fourier (FTIR) pour les composés organiques volatils et (SMPS) Scanning Mobility Particle Sizer pour la répartition en taille des particules. Le temps de séjour des espèces dans le four est court, de

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

l'ordre de la seconde ce qui n'est peut-être pas optimal pour étudier le grossissement des particules d'oxydes d'iode. Karkela (Karkela, Holm et al. 2009) a étudié la formation des aérosols à partir de I_2 . Les conditions expérimentales sont classées dans le Tableau II-2.

	Température (°C)	Humidité	source d'Iode	type photolyse (nm)
(Karkela, Holm et al. 2010)	50, 90, 120	Oui	CH_3I	UVC 185-254
(Karkela, Holm et al. 2009)	50, 90, 120	Oui	I_2	UVC 185-254
(Holm, Kärkelä et al. 2011)	50, 90, 120	Oui	CH_3I $CH_3I+C_2H_5I$	UVC et Irradiation gamma

Tableau II-2 : Différentes conditions expérimentales lors du projet NROI

Ils ont montré qu'en présence d'une plus forte concentration d'ozone, il y a plus de rétention de I_2 , de 55% à 80% dans la chambre, or cette augmentation d'ozone favorise non seulement la formation des aérosols, mais aussi la rétention de I_2 sur la surface intérieur de la chambre.

Les aérosols primaires formés à partir de I_2 et O_3 sont relativement de petite taille. Les plus petits ont moins de 10 nm de diamètre, le diamètre moyen est de 60 à 120 nm. L'augmentation de la taille est principalement due à l'agglomération des particules. La présence d'une concentration de I_2 plus importante induit une augmentation de diamètre moyen de ces particules et une diminution du nombre de particules.

Cependant la composition des aérosols n'a pas été mise en évidence d'une manière directe. On a pu analyser que la structure des aérosols, en utilisant un SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray), semble être cristalline. Cela est plausible, selon Karkela, de correspondre avec la forme cristalline de I_2O_4 , I_2O_5 et I_4O_9 comme Vikis l'a déjà postulé (VIKIS and MACFARLANE 1985) sur la base de la couleur du dépôt formé. A part la forme cristalline, on ne dispose pas d'autre preuve de la composition des aérosols.

Karkela (Karkela, Holm et al. 2010) a également étudié la formation des aérosols à partir de la destruction de CH_3I . L'augmentation d'intensité de lumière et de concentration de l'ozone favorise la destruction de CH_3I en phase gazeuse. La formation de I_2 semble avoir lieu car une couleur violette légère a été observée. Toutefois, il n'y a pas d'évidence analytique directe dans cette étude. D'autre part, la taille des particules et la masse des particules augmentent avec l'augmentation de température et d'intensité de la lumière. La concentration des particules semble avoir une relation proportionnelle avec l'intensité d'irradiation, toutefois inversement proportionnelle avec la température. (Karkela, Holm et al. 2010).

En ce qui concerne la composition des aérosols d'oxydes d'iode formés dans les conditions accidentelles nucléaires, les études existantes dans le domaine de la sûreté nucléaire fournissent seulement des informations sur les propriétés physiques (l'agglomération et le mécanisme de formation d'aérosol) dans des conditions qui ne sont pas toujours représentatives (Bosland 2008) (WEBER, ALLELEIN et al. 2006) (Kärkelä and Auvinen 2004) (Karkela, Holm et al. 2010) (HOLM, KARKELA et al. 2011).

Enfin, un travail de modélisation récent avec le code ASTEC/IODE a aussi mis en évidence que, pour les quatre tests PHEBUS cités précédemment, des quantités significatives d'oxydes d'iode pourraient être formées dans l'enceinte de confinement (BOSLAND and GIRAULT 2007), ce qui confirme l'intérêt à porter à ces composés dans le cas d'un accident de réacteur. Leur mécanisme de formation et leur composition sont cependant inconnus car complexe à déterminer dans nos conditions. Toutefois, les oxydes d'iode sont également d'intérêt dans le domaine atmosphérique marine. De nombreuses études existent et sont synthétisées dans la section suivante.

3 LES PROGRAMMES DEDIES A L'ETUDE DES OXYDES D'IODE DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE EN ZONES COTIERES

L'étude de la formation des aérosols d'espèces iodées dans l'atmosphère est un sujet assez récent. En effet, en raison du rôle majeur dans le cycle catalytique de la destruction de l'ozone et l'impact des aérosols sur le climat global, plusieurs études ont été menées à ce sujet dans le domaine de la chimie atmosphérique (D.O'Dowd 2002) (Jimenez 2003) (McFIGGANS, COE et al. 2004) (Saiz-Lopez 2004) (SAUNDERS and PLANE 2005) (Whalley 2007).

3.1 Formation et destruction des iodures organiques

Les études réalisées au début des années 2000 concernant les iodures organiques (Carpenter, Sturges et al. 1999) (Mäkelä 2002) montrent une bonne corrélation entre l'émission des iodures organiques par l'eau de mer et l'observation de nucléation de particules dans l'atmosphère. Hölscher (Hölscher 2002) a suggéré que CH_3I est la source principale des composés iodo-alkyls émis par les algues (Figure II-9) alors que Makela (Mäkelä 2002) a proposé que l'iodure organique le plus abondant dans l'atmosphère est le CH_2I_2 . Ces deux composés sont engendrés par les algues par marée basse ou le phytoplancton dans l'eau de mer, et passent rapidement dans l'atmosphère du fait de leurs pressions de vapeurs élevées. Dans tous les cas, quelle que soit la source d'iode, CH_3I , CH_2I_2 ou I_2 vont subir une transformation photochimique en produisant le radical I dans l'atmosphère ou réagissent avec les radicaux oxydants ce qui mène à la formation d'aérosols d'oxydes d'iode.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

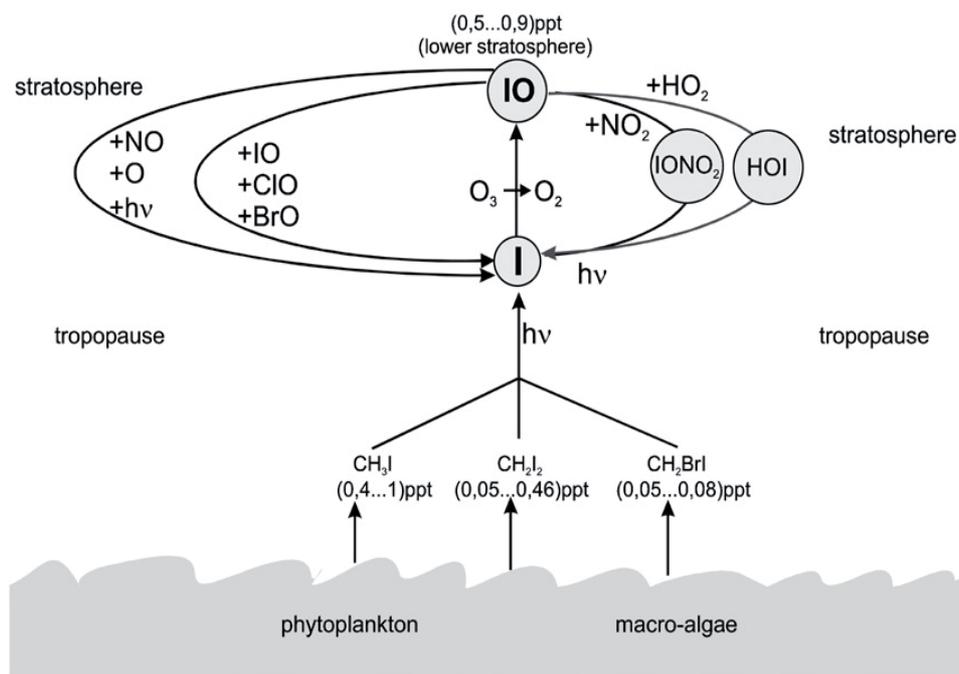


Figure II-9 : Emission et évolution des espèces iodées dans l'atmosphère marine (Hölscher 2002)

McFiggans (McFiggans 2000) a calculé et modélisé l'adsorption et l'agglomération de IO sur les aérosols. Les iodures organiques émis par l'eau de mer relâchent par photolyse le radical $\cdot\text{I}$, qui réagit principalement avec l'ozone en formant IO. IO réagit ensuite sur lui-même ou d'autres espèces présentes dans l'atmosphère telles que NO_2 , NO et HO_2 pour former des composés peu volatils tels que HOI , IONO_2 et I_yO_2 , qui interagissent avec la phase particulaire. De plus, il est probable que les espèces I_yO_2 soient capables de polymériser de façon irréversible et d'engendrer la nucléation de nouvelles particules iodées (McFiggans 2004) (Figure II-10).

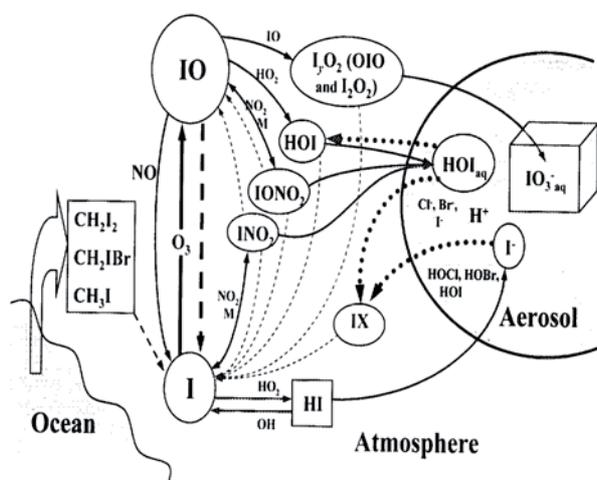


Figure II-10 : Evolution des espèces iodées dans l'atmosphère en régions côtières (McFiggans 2000)

D'autres études théoriques récentes permettent de traiter la cinétique du processus de nucléation en se basant sur les caractéristiques thermochimiques mesurées de la formation des agrégats moléculaires. Elles sont focalisées sur le mécanisme de formation de nouvelles particules issues des oxydes d'iode (Pechtl, Schmitz et al. 2007). Sur la Figure II-11, on constate que l'évolution chimique en phase particulaire est plus complète et aussi plus complexe par rapport aux études de McFiggans (McFiggans 2000).

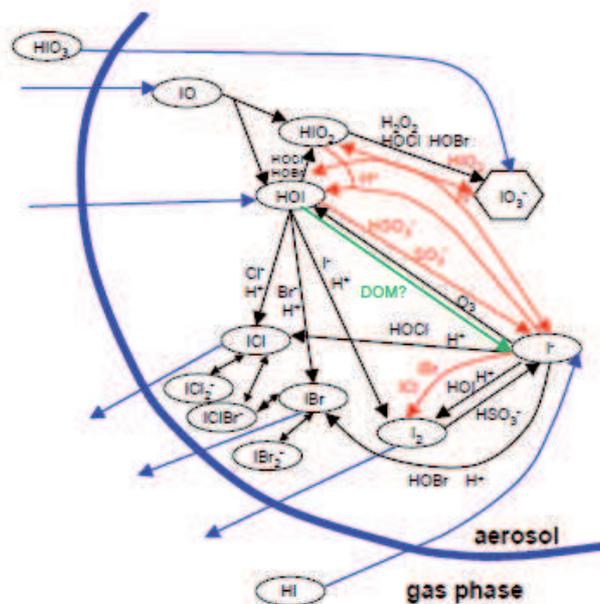


Figure II-11: Espèces iodées en inter-conversion entre différents phases (Pechtl, Schmitz et al. 2007)

3.2 Caractérisation des oxydes d'iode formés

Des études expérimentales dédiées à la formation d'oxydes d'iode ont aussi apporté des résultats importants. D.O'Dowd (D.O'Dowd 2002) ont réalisé des expériences de photolyse de CH₂I₂ en présence de O₃ en chambre de simulation atmosphérique, dans les conditions atmosphériques des zones côtières. Ils ont observé la formation de particules dès que l'irradiation UV-visible est allumée dans un mélange CH₂I₂+O₃. Grâce à un spectromètre de masse aérosol (AMS) connecté directement à la chambre de simulation atmosphérique, ils ont pu montrer (pour la première fois) que les particules formées contenaient des oxydes d'iodes (Figure II-14). A l'issue de ces résultats, ils ont proposé deux processus de conversion de la phase gaz envers la phase particulaire : premièrement, un embryon critique, un groupe particulaire thermodynamiquement stable de l'ordre de 1 nm, via la nucléation homogène ; deuxièmement, des groupes particuliers stables, doivent grossir rapidement par coagulation ou condensation, pour former des particules de l'ordre de 3-4 nm.

Saiz-Lopez (Saiz-Lopez 2004) a suggéré le même ordre de grandeur (environ 3 nm) pour des aérosols issus de la polymérisation des oxydes d'iode issus de la réactivité du radical ·I sur l'ozone. Saunders (Saunders 2005) ont étudié la photolyse (grâce à un simulateur solaire (lampe à arc de Xenon)) d'un mélange de I₂ et O₃ dans un réacteur à écoulement, à 295K et à la pression atmosphérique. Dans leur expérience, la majorité des particules sont de diamètre inférieur à 100 nm, certaines grosses particules ont des diamètres entre 250 nm et 500 nm. Des

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

images de ces particules ont été obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure II-12), et les analyses élémentaires ont révélé que le rapport O/I est de $2,45 \pm 0,08$, ce qui suggère que les particules étaient formées de I_2O_5 .

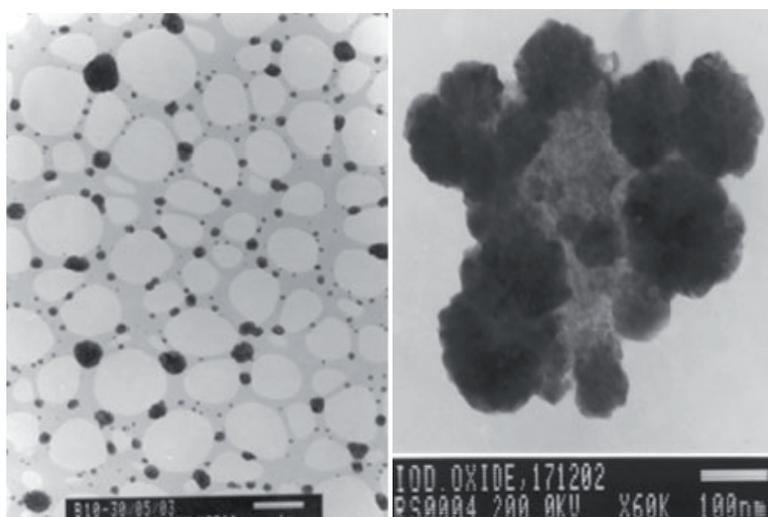


Figure II-12 : particules d'oxyde d'iode observées par microscopie électronique à transmission (MET) (Saunders 2005)

Hoffmann et al. (Hoffmann 2001) ont étudié la formation des aérosols à partir de CH_2I_2 en présence d'ozone dans une chambre de simulation de 100L sous irradiation UV (lampe à vapeur de mercure). Un compteur de particules et un spectromètre de masse aérosol ont été couplés à la chambre de simulation afin de déterminer le nombre et la composition des aérosols, respectivement. L'humidité relative a varié entre $<1\%$ à 20% dans leurs expériences, la concentration de l'ozone était de 50ppb. D'après les résultats, la présence d'ozone a été indispensable à la formation des aérosols d'oxyde d'iode. Leur technique d'analyse destinée à mesurer la composition des aérosols a montré que le signal de l'ion IO_3^+ (de masse 175 g/mol) était dominant par rapport aux autres signaux observés (Figure II-13).

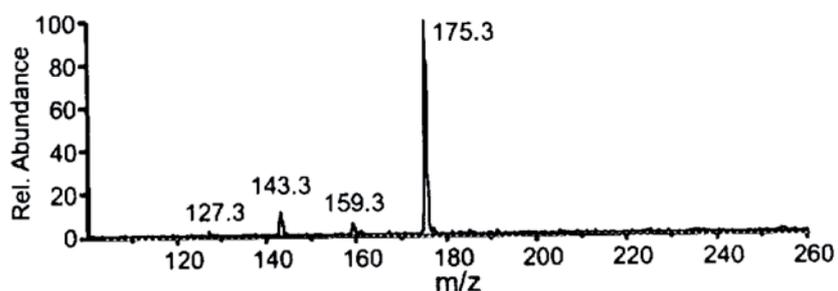


Figure II-13 : Masse des fragments des aérosols d'oxydes d'iode observée par (Hoffmann 2001)

Jimenez et al. (Jimenez 2003) ont étudié la formation des aérosols à partir de la photolyse de CH_2I_2 en présence d'ozone dans les conditions atmosphériques en chambre de

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

simulation. Leurs résultats ont montré que la présence d'eau joue un rôle primordial à la fois sur la composition chimique des particules formées, mais aussi sur leurs propriétés physiques. Selon leur observation, l'augmentation de l'humidité relative induit une diminution de la taille des particules ; plus la concentration de CH_2I_2 est importante, plus la taille des aérosols est grande ; l'intensité lumineuse (UV-visible) n'a pas d'influence sur la taille, mais quand elle est faible, le délai entre le début de la photolyse et la nucléation est plus important. Il est difficile de conclure sur l'influence de la concentration de l'ozone, car ces expériences sont généralement réalisées avec 100 ppb de O_3 , sauf une expérience qui est à 500 ppb de O_3 . Quand les concentrations de O_3 et de CH_2I_2 augmentent en même temps, la taille des aérosols est 2 fois plus grande et la surface maximale est 10 fois plus grande. Sur la Figure II-14, le spectre de masse obtenu avec un AMS (Aérosols Mass Spectrometer) montre que dans ces conditions expérimentales, les intensités de I^+ , I_2^+ , et IO^+ sont les plus grandes. D'autres fragments des espèces iodées, comme HI^+ , HIO^+ , IO_2^+ , HIO_2^+ , IO_5^+ , I_2O^+ et I_2O_3^+ ont également été identifiés. Dans cette étude, Jimenez et al. (Jimenez 2003) ont utilisé un AMS équivalent à celui que nous avons utilisé (cf. le chapitre V).

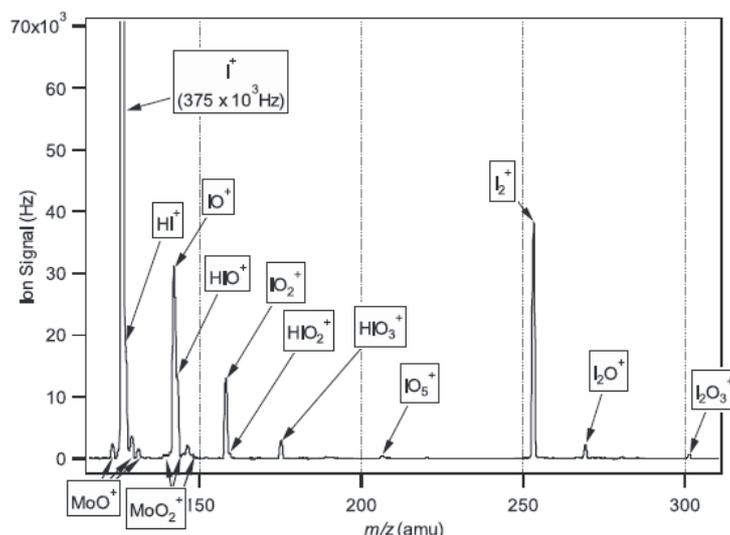


Figure II-14 : Composition des aérosols avec 50ppb de CH_2I_2 , 500ppb de O_3 et une humidité relative inférieure à 2% à température ambiante (D.O'Dowd 2002) (Jimenez 2003)

Sur la Figure II- 15, lorsque sont mélangés 5 ppb de CH_2I_2 , 100 ppb de O_3 avec une humidité relative inférieure à 2% à température ambiante, la taille des particules augmente en fonction du temps. On observe des différences significatives de taille des particules entre les mesures réalisées par l'AMS (diamètre aérodynamique) et par le SMPS (diamètre de mobilité électrique). De plus, l'augmentation de la taille des particules mesurées par l'AMS diminue après environ 1h, alors que celles mesurées par le SMPS continuent d'augmenter rapidement. Ces différences entre les mesures de mobilité électrique et de diamètre aérodynamique permettent de déterminer la densité effective des particules, et ses variations en fonction du temps de réaction.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

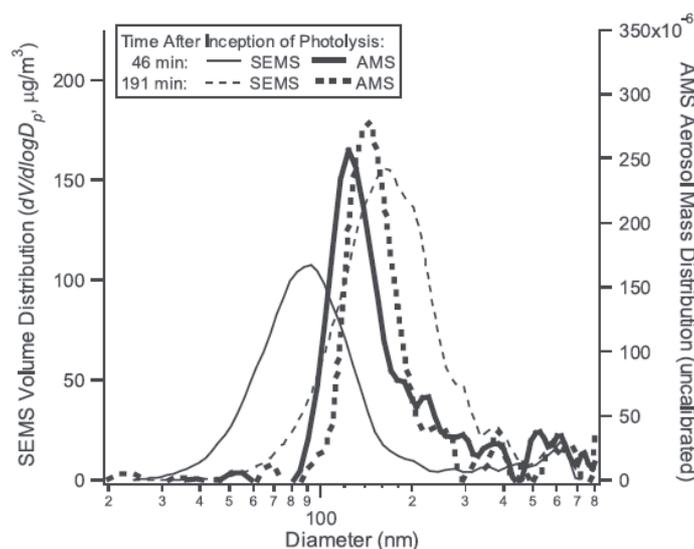


Figure II- 15 : Comparaison de distributions d'aérosols mesurées par SMPS (SEMS) et AMS (Jimenez 2003)

Jimenez a employé une des techniques, le HTDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser), pour étudier cette caractéristique des aérosols. Elle consiste à mesurer le diamètre d'un flux d'aérosols par deux DMA se situant en amont ($D_{p,initial}$) et en aval ($D_{p,final}$) d'un humidificateur. Le facteur de grossissement est défini comme le rapport entre ces deux diamètres mesurés ($F_G = D_{p,final} / D_{p,initial}$). Ce facteur varie généralement de 1 à 2.3 pour les particules les moins hygroscopiques à celles les plus hygroscopiques. La Figure II- 16 montre le facteur hygroscopique d'aérosols d'oxydes d'iode formés pour une HR inférieure à 2% (Jimenez 2003) est proche de 0.65 à 65% d'HR.

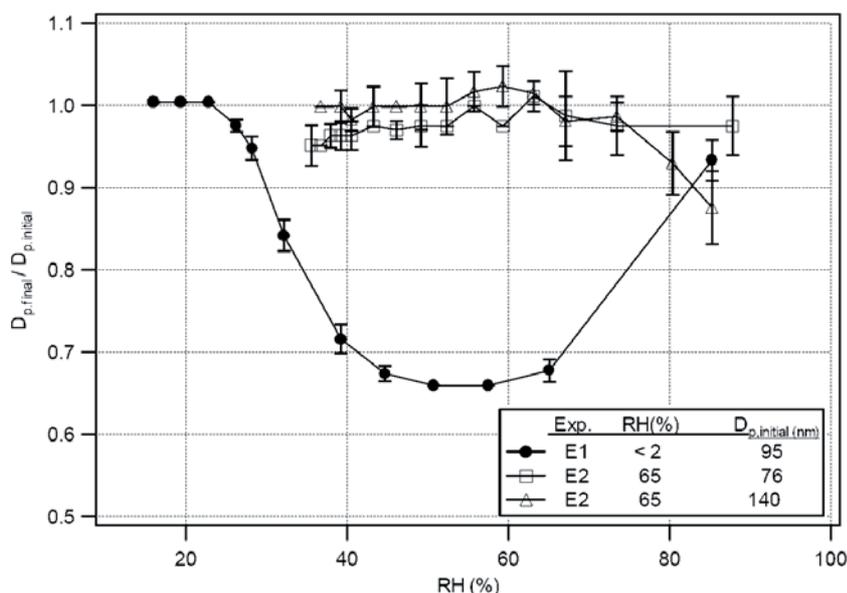


Figure II- 16: Facteur hygroscopique des aérosols d'oxydes d'iode (Jimenez 2003)

Cela montre qu'une diminution de taille de ces types d'aérosols d'oxydes d'iode formés en condition quasi-sèche et ensuite exposé à de l'humidité est observée par le HTDMA. De plus, cette diminution est absente pour les aérosols d'oxydes d'iode formés pour une humidité initiale de 65% HR. Il semblerait donc que les aérosols formés en condition sèche

soient moins compacts puisque leur diamètre de mobilité diminue en présence d'humidité jusqu'à 60% d'HR. L'augmentation de HR pourrait promouvoir le réarrangement de ces structures de basse densité. Weingartner (Weingartner, Burtscher et al. 1997) a attribué cette diminution de diamètre de mobilité de leurs particules (après avoir été mis en contact avec vapeur d'eau) à la condensation préférentielle de l'eau sur les cavités de petit angle sur les particules d'aérosol. Il attribue cela à l'effet inverse de Kelvin créant une force capillaire sur les branches d'agrégation qui conduit à un effondrement de ces structures aérosols sur elle-même. Les expériences de Jimenez montrent aussi qu'après 60% de HR, le diamètre de mobilité commence à augmenter, qui pourrait se traduire par une agrégation de molécule d'eau favorisant la taille des aérosols. En conséquence, après la compaction initiale, une ou plusieurs compositions chimiques des aérosols serai(en)t hydrophile(s), participant à l'augmentation de taille des aérosols lorsque l'HR dépasse un certain seuil.

4 COMPARAISON ENTRE LES EXPERIENCES DU DOMAINE NUCLEAIRE ET CELLES DU DOMAINE DE LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE

L'ensemble des expériences citées précédemment dans le domaine de la sûreté nucléaire et dans celui de la chimie atmosphérique est regroupé dans Tableau II- 3.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

	PARIS (Bosland 2008; L. Bosland 2011)	ThAI (Weber, H et al. 2006)	NROI (Holm, Kärkelä et al. 2011)	(Jimenez 2003)	(Hoffmann 2001)
Irradiation / UV	Gamma (^{60}Co)	non	UV / Gamma (^{60}Co)	UV-vis	UV-vis
Volume de la chambre (L)	1.12	60000		30000	100
Température (°C)	20,80,130	18, 50, 90 (Diffère selon le Compartiment)	50,90,120	20	25
Aérosol	Non analysé	jusqu'a 350 nm de diamètre	Etude de la partition Gaz/Particule	Mode ⁸ = 200nm à 2h	--
I ₂ / RI (ppm)	I ₂ 2.24×10 ⁻³ - 2.24	I ₂ 0.67 (début) => 0.067 (fin)	I ₂ 0 - 97 RI 0 - 3994	CH ₂ I ₂ (0.05-50) × 10 ⁻³	CH ₂ I ₂ 17 × 10 ⁻³
Ozone (ppm)	non mesuré	22.4 (début) => 0.22 (fin)	non détaillé	0.1-0.5	0.05
HR (%)	0 ou 30 (à chaque température)	10, 25, 90	0 - inconnu	0 - 65	0 - 20
Méthode d'analyse de l'iode gazeux	Méthode KI	Prélèvement d'iode en phase gazeuse et dosage en phase liquide	FITR	Non analysé	Non analysé
Méthode d'analyse des aérosols	Non analysé	Non analysé	SMPS, SEM-EDX	SMPS, AMS	cpc, MS

Tableau II- 3 : Différentes conditions expérimentales et méthodes d'analyse entre les différents projets

Dans le domaine nucléaire ce qui a été fait nous apporte des informations sur le mode de transport de l'iode dans une installation nucléaire, l'évolution de I₂ en présence d'irradiation gamma et sur les disparitions des espèces iodées de la phase gazeuse à la phase particulaire. Dans le domaine atmosphérique, la composition des aérosols iodés a été étudiée de façon plus précise mais les conditions ne sont pas représentatives de celles d'un accident de réacteur. Il serait donc intéressant d'étudier la composition des aérosols iodés en se mettant dans les conditions représentatives d'un accident nucléaire, car dans ce domaine, les concentrations des espèces iodées, des produits de radiolyse de l'air et de vapeur d'eau sont très différentes de celles du domaine atmosphérique. De plus, la température est aussi plus élevée que dans l'atmosphère.

⁸ Mode = diamètre auquel la répartition en taille est maximum

5 LES ETAPES ELEMENTAIRES ET LEUR CINETIQUE MENANT DE L'IODE GAZEUX AUX OXYDES D'IODES

La forme de l'espèce iodée, en provenance du combustible d'un réacteur accidenté, et arrivant dans l'enceinte de confinement a été étudiée depuis les années 50. En 1966, la présence de vapeur d'iode radioactif en phase gazeuse contenant principalement des molécules I_2 a été proposée par Mishima. (MISHIMA 1966) Toutefois, au jour d'aujourd'hui, la chimie des PF volatils dans le cœur d'un réacteur en fonctionnement est assez complexe à cause des conditions de très haute température, pression et en présence d'irradiation, leur état chimique n'est pas encore complètement clarifié. Et en fonction des différents scénarios d'accident, la composition des espèces iodées arrivant dans l'enceinte de confinement pourrait être modifiée.

Une fois que ces espèces iodées arrivent dans l'enceinte de confinement, une partie est en suspension dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement, une partie est en contact avec les surfaces peintes, enfin, une autre se dissout dans l'eau et leurs formes chimiques et physiques ne cessent d'évoluer. Il est à noter que dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement, on doit distinguer deux phases : les espèces en phase gazeuse et les espèces s'agglomérant en phase particulaire, donc aérosol :

- En phase gazeuse de l'enceinte d'un réacteur en situation d'accident grave, en présence d'irradiation, les molécules gazeuses telles que N_2 , O_2 et H_2O , sous l'effet de la radiolyse, se décomposent en produits de radiolyse de l'air, souvent des radicaux oxydants qui sont susceptibles de réagir ensuite avec les espèces iodées présentes relativement en faibles concentrations (AUBERT 2002) pour former des oxydes d'iode. Il est donc important de connaître les constantes cinétiques de ces réactions et d'étudier les mécanismes des réactions radicalaires responsables de la destruction des espèces iodées organiques ou inorganiques.
- Les oxydes d'iodes sont connus pour avoir une pression de vapeur saturante faible, laquelle est un paramètre à caractère déterminant pour la formation des aérosols (Curtius and Joachim 2006).

5.1 La formation de radicaux : première étape nécessaire

Sous irradiation, de nombreux radicaux de l'air sont formés. En effet, Un élément de numéro atomique Z peut absorber l'énergie des rayons bêta ou gamma selon trois processus différents qui sont, des énergies les plus faibles aux énergies les plus élevées : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la production de paire⁹. Ces trois phénomènes peuvent se produire simultanément dans l'enceinte de confinement d'un réacteur accidenté, car les produits de fission génèrent des rayons bêta et gamma d'énergie comprise entre 100 keV et 2 MeV environ.

En laboratoire, on utilise un élément radioactif, le ^{60}Co , en tant que source de rayonnement gamma. Il a deux principales énergies : $E_{\gamma 1}=1,173$ MeV et $E_{\gamma 2}=1,332$ MeV.

⁹ Voir sur l'annexe

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Ces rayons gamma émis par le ^{60}Co interagissent avec la matière essentiellement par effet Compton. (Attix 1986)

De façon générale, sous irradiation, des produits primaires de radiolyse sont formés comme des électrons, des ions, des états excités, des atomes, des radicaux libres et/ou des molécules et sont susceptibles de réagir avec l'iode gazeux dans l'enceinte. Les produits primaires sont définis comme étant les espèces présentes suffisamment tôt dans l'évolution de la radiolyse pour que leurs valeurs « G », indiquant le nombre d'espèces formées (égales ou supérieures à 0,01) dans un milieu absorbant une énergie de 100 eV, soient pratiquement constantes pour la durée et les conditions d'expérience. En raison de leur faible durée de vie, les produits primaires sont difficiles à mettre en évidence expérimentalement. L'équilibre de la concentration des produits primaires s'établit très vite entre leur formation par radiolyse et leur disparition par réactions qui conduisent aux produits secondaire de radiolyse.

Dans un réacteur accidenté, les principaux composants de l'air sont le diazote, le dioxygène, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et le dihydrogène. Chacun d'entre eux est soumis au rayonnement ambiant et est susceptible de former des produits de radiolyse. Willis (Willis 1976) donne les valeurs de G pour des gaz inorganiques purs composant l'atmosphère d'une enceinte en situation d'accident: O_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , et H_2 dans le Tableau II- 4.

Molécule irradiée	O_2	→	$\text{O}_2^{+\cdot}$	$\text{O}_2\cdot$	O	O^+	$\text{O}\cdot$	e^-
G			2.07	1.90	1.41	1.23	0.18	3.3

Molécule irradiée	N_2	→	$\text{N}_2^{+\cdot}$	$\text{N}_2\cdot$	N^+	N	e^-
G	G		2,27	0,29	0,69	3,05	2,96

Molécule irradiée	H_2O	→	H_2O^+	$\cdot\text{OH}$	H	H^+	OH^+	O	H_2	H_2^+	e^-
G	G		1,99	4,17	4,07	0,67	0,57	0,46	0,51	0,01	3,3

Molécule irradiée	CO_2	→	$\text{CO}_2^{+\cdot}$	CO^+	O	O^+	CO	e^-
G	G		2.24	0.51	0.65	0.21	0.21	2.96

Molécule irradiée	H_2	→	H_2^+	H	H^+	$\text{H}\cdot$	e^-
G	G		2.58	3.56	0.17	0.62	2.75

Tableau II- 4 : Produits primaire de radiolyse des composants principaux de l'air lors d'une situation accidentelle et valeur de 'G' associées (nombre d'espèces formées (égales ou supérieures à 0,01) dans un milieu absorbant une énergie de 100 eV)

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Le Tableau II- 4 montre que le radical $\cdot\text{OH}$ est un des produits primaires majeurs formés ($G = 4.17$). De plus, il est de plus connu pour être très oxydant et réactif. (Lide 1992-1993) (Farhataziz 1987). Le radical $\cdot\text{O}$ est moins important en quantité mais il est aussi un radical oxydant et formé par différentes molécules (O_2 , H_2O et CO_2) ($G = 2.52$ radical $\cdot\text{O}$ formés pour 100 eV d'énergie absorbée par le milieu). La formation d'électrons (rayonnement beta moins) est aussi importante ($G = 15.27$).

Les concentrations des principaux produits de radiolyse de l'air ont ensuite été calculées en fonction de la dose par le code IODAIR qui est bien validé pour cela (Bosland 2008). Les conditions d'irradiation pouvant varier de façon significative dans l'enceinte de confinement entre le court terme et le long terme, la Figure II- 17 compare l'évolution du ratio $[\cdot\text{OH}]/[\cdot\text{O}]$ en fonction de la dose (ou du temps) pour deux débits de dose très différent (3.6 et 36 kGy/h). Il n'est pas constaté de variation très significative entre ces deux courbes. $\cdot\text{OH}$ reste le principal produit oxydant formé sous irradiation.

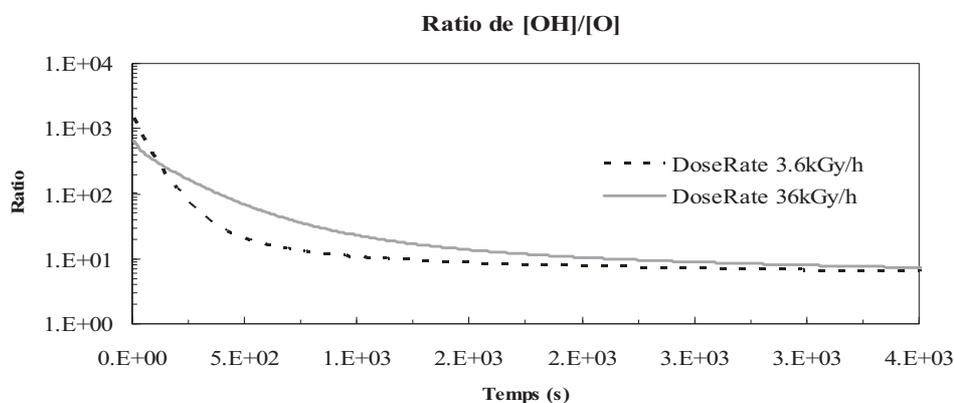


Figure II- 17 : Ratio de $[\cdot\text{OH}] / [\cdot\text{O}]$ calculé avec le logiciel IODAIR
(Température 90°C , 80% HR, 1.7 bar, Débit de dose 3.6 et 36 kGy/h)

La Figure II- 18 montre l'évolution de la concentration des principaux produits de radiolyse de l'air.

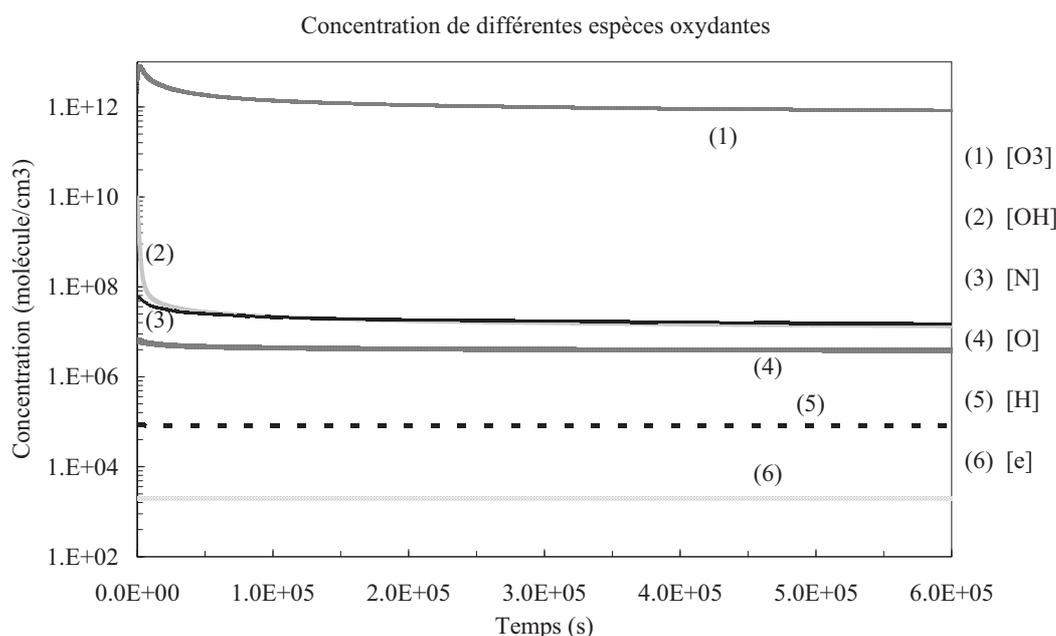


Figure II- 18 : Evolution de différents produits radiolyse de l'air dans l'enceinte de confinement accidenté (Température 90°C, 80% HR, 1.7 bar, Débit de dose 3.6kGy/h)

Le principal produit formé est l'ozone. Toutefois, comme nous le verrons dans la section suivante, sa cinétique de réaction avec l'iode volatil I₂ semble être très faible face aux radicaux ·OH et ·O (selon les Tableau II- 5, Tableau II- 6 et Tableau II- 7) et il se pourrait qu'il ne joue pas un rôle primordial direct. En revanche, l'ozone se décompose en O₂ et radical ·O et peut donc avoir un rôle indirect.

Les deux radicaux les plus formés après l'ozone sont ·OH, ·N puis ·O. A nouveau, la quantité du radical ·OH reste très importante face à ·O puisque sa concentration est entre 10 et 1000 fois plus forte. Mun (MUN 2007) avait calculé un ratio [$\cdot\text{OH}$]/[$\cdot\text{O}$] de l'ordre de 40 en moyenne, pour les conditions suivantes : 90°C et 35% volumique de H₂O).

Il est donc tout à fait réaliste de penser que les espèces iodées relâchées dans l'enceinte du réacteur vont subir des oxydations par les radicaux ·OH en priorité, et dans une moindre mesure par les radicaux ·O à court terme. Le rôle des électrons reste à déterminer, car même si leur concentration est faible, ils sont très réactifs et pourraient être compétitifs. Quant au radical ·N, sa concentration est forte (similaire à celle de ·OH) et son rôle reste également à évaluer, ce que nous allons faire dans les sections suivantes.

5.2 La nature de l'iode en phase gazeuse

La prédiction de quantité de l'iode volatil est un sujet traité depuis plusieurs décennies dans le domaine de la sûreté nucléaire. L'iode volatil se divise en deux catégories :

- (1) l'iode inorganique (comme HI, HOI et I₂) dont on tentera de déterminer quelle est la forme prépondérante.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

(2) l'iode organique (comme CH_3I et d'autres iodures organiques RI) formé à partir de l'iode adsorbé sur les peintures de l'enceinte de confinement sous irradiation.

Les sections suivantes décrivent les processus élémentaires menant à la formation et destruction de ces composés gazeux et les cinétiques associées.

5.2.1 L'iode inorganique

5.2.1.1 Destruction de I_2 en phase gazeuse

La disparition de I_2 est le résultat de la destruction chimique et le transfert physique. La destruction chimique de I_2 dans la phase gazeuse peut être radiolytique, thermique, ou par la réaction radicalaire. Le transfert physique de I_2 est le transfert entre gaz-parois, gaz-particule et gaz-liquide, et celui par fonctionnement de l'aspersion. Ce transfert physique joue un rôle important dans la disparition de I_2 en phase gazeuse.

La destruction radiolytique de I_2 via des réactions radicalaires avec les principaux produits oxydants de radiolyse de l'air comme $\text{HO}\cdot$ ou $\text{O}\cdot$ induisent une disparition significative de I_2 en phase gazeuse comme l'indique les réactions ci-dessous.



La R.II- 2 entre I_2 et $\cdot\text{OH}$ a été étudié par différentes équipes (Jenkin, K.C.Clemishaw et al. 1984) (Loewenstein and Anderson 1985) (Gilles, Burkholder et al. 1999) dans le Tableau II- 5. Les résultats sont en accord, et Gilles a déterminé que sa constante cinétique, qui est très rapide, ne varie pas en fonction de la température entre 240K à 384K. Le mécanisme réactionnel donne HOI et $\cdot\text{I}$ comme produits.

$\text{I}_2 + \cdot\text{OH}$	Température (K)	k ($\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$) à 298K
(Jenkin, K.C.Clemishaw et al. 1984)	294	$(2.1 \pm 1.0) \times 10^{-10}$
(Loewenstein and Anderson 1985)	298	1.6×10^{-10}
(Gilles, Burkholder et al. 1999)	240-348	$(2.10 \pm 0.60) \times 10^{-10}$

Tableau II- 5 : Différentes études pour la réaction $\cdot\text{OH} + \text{I}_2$

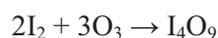
La destruction de I_2 par $\text{O}\cdot$, R.II- 3, a également été étudiée à température ambiante. (Ray and Watson 1981), (B.Laszlo, Kurylo et al. 1995), (Hölscher, Fockenberg et al. 1998), (Tucceri, Dillon et al. 2005) Les résultats sont en accord dans le Tableau II- 6. (Atkinson, Baulch et al. 1997) Atkinson a étudié la constante cinétique de 200K à 400K, qui est très rapide et ne varie pas non plus en fonction de la température, résultat en accord avec (Hölscher, Fockenberg et al. 1998). IO et $\cdot\text{I}$ sont formés par cette réaction.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

$I_2 + \cdot O$	Température (K)	k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹) à 298K
(Ray and Watson 1981)	298	$(1.38 \pm 0.44) \times 10^{-10}$
(B.Laszlo, Kurylo et al. 1995)	295	$(1.4 \pm 0.39) \times 10^{-10}$
(Hölscher, Fockenberg et al. 1998)	230-310	$(1.3 \pm 0.15) \times 10^{-10}$
(Tucceri, Dillon et al. 2005)	298	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-10}$
(Atkinson, Baulch et al. 1997)	298	1.40×10^{-10}

Tableau II- 6 : Différentes études pour la réaction $\cdot O + I_2$

La R.II- 4 ci-dessous est une réaction moléculaire qui est différente de la R.II- 3 à caractère radicalaire. La destruction de I_2 par O_3 , a été étudiée par Vikis (Vikis and MacFarlane 1985). Dans cette étude, Vikis a déterminé la constante cinétique de la R.II- 4 de 293 à 370K, qui semble être une réaction bimoléculaire. Le produit final est un solide oxyde d'iode, selon la composition stœchiométrique, sa formule chimique est I_4O_9 . On peut constater que la constante cinétique de cette réaction bimoléculaire est beaucoup plus lente par rapport aux réactions radicalaires. Cela confirmerait à nouveau que les réactions radicalaires sont la cause prépondérante de la destruction des espèces iodées inorganiques en phase gazeuse.



R.II- 4

$I_2 + O_3$	température (K)	k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
(Vikis and MacFarlane 1985)	293-370	3.66×10^{-18} à 293K 1.56×10^{-17} à 370K

Tableau II- 7 : Différentes études pour la réaction $O_3 + I_2$

On remarque que les constantes cinétiques de $I_2 + \cdot OH$ et $I_2 + \cdot O$ sont similaires, si bien que les concentrations de $\cdot OH$ et $\cdot O$ gouvernent la prépondérance de l'une ou l'autre des réactions.

La R.II- 2 et la R.II- 3 produisent un radical $\cdot I$, qui à son tour réagit très vite avec O_3 en produisant IO (R.II- 5). La concentration de O_3 dans l'enceinte de confinement accidentée peut monter jusqu'à 3ppm, ce qui est environ 10 à 100 fois plus élevée que la concentration de O_3 dans l'atmosphère. Le Tableau II- 8 classe les études expérimentales concernant la R.II- 5 dont la constante cinétique est environ 100 fois plus lente que celle concernant la destruction radicalaire de I_2 par $\cdot O$ et $\cdot OH$.



R.II- 5

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

$\cdot\text{I} + \text{O}_3$	Température (K)	k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹) à 298K
(Tucceri, Dillon et al. 2005)	298	$(1.28 \pm 0.06) \times 10^{-12}$
(Hölscher, Fockenberg et al. 1998)	230-310	1.31×10^{-12}
(Bedjanian, LeBras et al. 1998)	298	$(1.3 \pm 0.24) \times 10^{-12}$
(Turnipseed, Gilles et al. 1995)	240-370	1.31×10^{-12}
(Buben, Larin et al. 1990)	231-337	1.21×10^{-12}
(Sander 1986)	298	$(9.51 \pm 1.53) \times 10^{-13}$

Tableau II- 8 : Différentes études pour la réaction $\cdot\text{I} + \text{O}_3$

5.2.1.2 Formation et destruction de l'acide iodhydrique HI

La formation de HI en phase gazeuse a besoin de haute température pour que HI soit formé à partir des R.II 2 à 6 (Jenkin 1990) (Lifshitz 2008) (Sullivan 1962) (Pardini 1983; Michael 2000).



Dans le Tableau II- 9, on constate que la R.II- 6 a été étudiée dans une gamme de température de 283 à 353K, toutefois les quatre autres ont toutes été étudiées dans des gammes de températures très hautes. Les résultats sur les constantes cinétiques montrent que même à hautes températures (environ 1000 K), les cinétiques de formation de HI ne peuvent pas être considérées comme très rapides. Dans ce cas, il semble que la formation de HI soit susceptible d'avoir lieu dans le cœur du réacteur ou dans le circuit primaire, où la température est plus élevée.

Réaction étudiée	Température (K)	Ordre	k selon l'ordre (molécule ⁻¹ s ⁻¹ cm ³)	Référence
R.II- 6	283-353	2	3.88×10^{-13} à 300K	(Jenkin 1990)
R.II- 7	950-1200	3	1.49×10^{-32} à 950K	(Lifshitz 2008)
R.II- 8	667-800	2	1.13×10^{-23} à 667K	(Sullivan 1962)
R.II- 9	830-1150	2	5.07×10^{-19} à 830K	(Pardini 1983)
R.II- 10	1755-2605	2	1.99×10^{-14} à 1755K	(Michael 2000)

Tableau II- 9 : Réactions pour la formation de HI

Trois réactions de destruction de HI ont été étudiées (Sullivan 1959; Singleton 1978; Campuzano-Jost 1999). Les produits de la destruction de HI sont I ou I₂, il n'y a pas d'oxydes d'iode.



CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES



En phase gazeuse les réactions de destruction de HI sont classées dans le Tableau II-10. Ces constantes cinétiques sont plus rapides que celles de leur formation.

Réaction étudiée	Température (K)	Ordre	k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
R.II- 11	633-738	2	1.25×10 ⁻²⁷ à 633K	(Sullivan 1959)
R.II- 12	294	2	6.5×10 ⁻¹¹ à 294K	(Campuzano-Jost 1999)
R.II- 13	298-554	2	1.63×10 ⁻¹² à 298K	(Singleton 1978)

Tableau II- 10 : Réactions et cinétique de destruction de HI

En conclusion, la formation de HI serait lente dans l'enceinte de confinement, cependant sa destruction serait rapide. L'évolution des produits de destruction sera discutée dans le paragraphe suivant.

5.2.1.3 Formation et destruction de l'acide Hypoiodéux HOI

En phase gazeuse, la destruction de I₂ par le radical OH induit la formation de HOI comme vu précédemment. Jenkin (Jenkin, K.C.Clemmitshaw et al. 1984) et Cox (Jenkin, K.C.Clemmitshaw et al. 1984) ont étudié cette réaction dans l'hélium et l'Argon à 298K. HOI peut être simultanément identifié par spectrométrie de masse et par spectrophotométrie infrarouge (deux bandes à 1070 et 3620 cm⁻¹). Le spectre UV consiste en deux bandes larges de maxima 335 et 410 nm (Jenkin 1991) ou 340.4 et 406.4 nm.

La destruction de C₂H₅I par le radical O· est une autre source de formation de HOI, principalement par la R.II- 14 a (le ratio entre la réaction R.II- 14 a et R.II- 14 b est de 8/1). (Monks, Stief et al. 1995)



Dans l'obscurité, HOI disparaît par réaction du premier ordre avec une constante de vitesse d'environ 10⁻² s⁻¹, ce qui correspond à une durée de vie d'environ 1-2 min, indépendante de la réaction de photolyse génératrice de HOI. Il ne s'agit pas d'une capture par la paroi, car de tels phénomènes sont beaucoup plus lents, environ 10⁻⁴s⁻¹, mais plutôt d'une capture par des aérosols, la formation d'aérosols dans le réacteur étant clairement visible.

HOI peut également être formé en phase liquide via l'hydrolyse de I₂ et transféré vers la phase gazeuse. Toutefois, la constante de partition n'est pas en faveur de la phase gazeuse (H = C_{liquide} / C_{gaz} = 30 000 à 25°C (Evans 1992).

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

De ce fait, on ne s'attend pas à avoir des quantités significatives de HOI en phase gazeuse au vu de l'ensemble de cette analyse.

5.2.1.4 Conclusion pour l'iode inorganique

Selon cette étude bibliographique sur l'iode inorganique, dans des conditions accidentelles de réacteur nucléaire I_2 est le principal produit inorganique volatil et les réactions radicalaires avec les radicaux $O\cdot$ et $HO\cdot$ sont prépondérantes face au rôle de l'ozone vis-à-vis de sa destruction, ce qui favorise la production des oxydes d'iode selon les mécanismes réactionnels proposés dans les Figure II-9, Figure II-10 et Figure II-11.

5.2.2 Les Iodures organiques

5.2.2.1 Source et spéciation des iodures organiques

Un grand nombre de substances organiques existent dans le confinement d'une installation nucléaire sous la forme de peinture, câbles isolants, sol ciré, résine échangeuse d'ions et lubrifiants, etc. Toutes ces substances sont constituées principalement de polymères ou de composés macromoléculaires.

Des molécules légères sont aussi présentes, par exemple les solvants de peinture et la dégradation de macromolécules due à la chaleur ou/et à l'irradiation dans les conditions accidentelles. Les espèces iodées, et particulièrement I_2 , sont connues pour leur tendance considérable à réagir avec beaucoup de composés organiques (MARCHAND 1997). Les espèces iodées volatiles réagissent avec les composés organiques dans l'enceinte et peuvent générer une grande variété de composés. Néanmoins seul l'iodométhane, CH_3I (l'iodure organique volatil) est pris en compte dans les études internationales du domaine de la sûreté nucléaire. En effet, en 1964, Eggleton et Atkins étaient les premiers à montrer expérimentalement que parmi les iodures organiques, CH_3I était prédominant (85%) dans l'enceinte de confinement (Eggleton and Atkins 1964).

Toutefois, d'autres formes d'iodures organiques comme CH_2I_2 , C_2H_5I , $1-C_3H_7I$, $2-C_3H_7I$ et C_4H_9I ont été observées. En 1952, (Gevantman and Williams 1952), Gevantman a utilisé $I\cdot$ en tant que source de radical iodé dans une étude de radiolyse de CH_4 . La répartition des espèces en fin d'expérience était la suivante : 70% de CH_3I ; 8,5% de CH_2I_2 ; 8,5% de HI et 4,5% de C_2H_5I . En 1978, Nakashima et Tachikawa ont mélangé I_2 et C_3H_8 dans un tube en quartz, à température allant de 523K à 773K. A 523K le rendement d'iodure organique (CH_3I , C_2H_5I , $1-C_3H_7I$, $2-C_3H_7I$) était de 8%, et à 756K, ce rendement était de 90% (Nakashima and Tachikawa 1978).

Parmi les iodoalkanes, plus la chaîne alkyl est longue, moins les pressions de vapeur saturantes de ces iodures organiques sont élevées (voir le Tableau II- 11). En comparant avec la pression saturante de C_2H_5OH à 298K qui est connu pour sa forte volatilité, on peut constater que les iodures organiques sont tous volatils et ont une facilité à rester en phase gazeuse.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

	Température (K)	A	B	C	Pression de vapeur saturante (Torr à 298K)
CH ₃ I	218. - 315.5	4.1554	1177.78	-32.058	399.7
C ₂ H ₅ I	218.7 - 345.5	4.08511	1247.135	-39.612	136.0
1-C ₃ H ₇ I	237. - 375.6	4.34611	1507.41	-28.449	42.5
2-C ₃ H ₇ I	229.8 - 362.6	4.1416	1340.448	-38.785	70.0
C ₂ H ₅ OH	292.7 - 366.6	5.24677	1598.673	-46.424	58.5

Tableau II- 11: Constantes d'Antoine¹⁰ et pression de vapeur saturante à 298K des iodures organiques (Stull 1947)

Une source importante d'iodoalkanes en phase gazeuse de l'enceinte de confinement en situation accidentelle est la réaction de I₂ avec les peintures de l'enceinte de confinement. Le projet BIP (Ball, Glowa et al. 2011) et le travail de (MARCHAND 1997) ont permis d'étudier la spéciation des iodures organiques formés à partir de l'adsorption d'iode sur une surface peinte en présence de rayonnement gamma. Dans le projet BIP, CH₃I est majoritaire, son pourcentage variant a priori entre 50% à 95% d'après les résultats préliminaires. Mais les autres composés volatils n'ont pas été spécifiquement mesurés.

Pour les études de Marchand, l'analyse réalisée par chromatographie gazeuse montre que les iodures organiques formés sont CH₃I, C₂H₅I, C₃H₇I et C₄H₉I. Plus leur chaîne est longue, moins leur quantité est importante.

CH₃I est donc le principal iodure organique formé sous irradiation dans l'enceinte de confinement.

5.2.2.2 Mécanismes de formation de CH₃I et des iodures organiques

CH₃I peut se former directement par réaction thermique entre I₂ et CH₄ à haute température (R.II- 15).

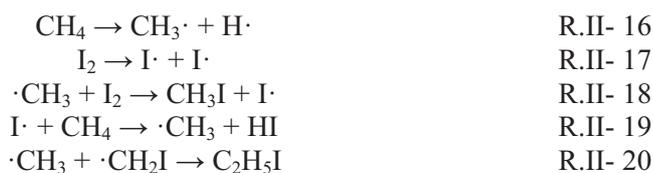


Fluke a étudié la disparition de I₂ dans un mélange de CH₄ et I₂ en phase gazeuse soumis à l'irradiation. Le taux de conversion de I₂ de cette expérience augmente avec la dose d'irradiation et qui atteint 60% (Fluke 1997). Quand la température est inférieure à 550K, ce taux de conversion est indépendant de la température, qui est plus important quand le rapport CH₄/I₂ est plus grand (BARNES, MC FARLING et al. 1968). Cela montre que, au-dessous 550K, le facteur thermique a un impact moins important que celui de la radiolyse.

Marchand a proposé une série de mécanismes (R.II- 16, R.II- 17, R.II- 18, R.II- 19 et R.II- 20) (MARCHAND 1997) selon lesquels en présence d'irradiation, CH₃I serait formé à partir du mélange I₂ et ·CH₃. Aussi, CH₃I sous irradiation se dissocie en ·H/·CH₂I ou ·I/·CH₃. Ces derniers pourraient se grouper en formant CH₂I₂ et C₂H₅I (la R.II- 20).

¹⁰ Equation d'Antoine : $\text{Log}_{10} P = A - B / (C + T)$, . A, B et C sont les coefficients d'Antoine

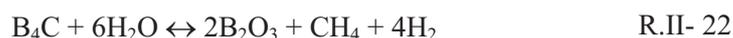
CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES



L'apparition de CH_2I_2 est en accord avec les études de Furuyama (S. Furuyama 1969). Furuyama a étudié la R.II- 21 à partir de 331K. Les résultats permettent de penser que le mécanisme réel de la réaction serait composé de plusieurs réactions. En l'occurrence, la décomposition thermique et la recombinaison des produits issus de la décomposition sembleraient être une explication plausible.



Dans un rapport, Krausmann (Krausmann 2001) propose que l'utilisation de barre de contrôle B_4C peut être une autre source de CH_4 , par la R.II- 22. Cela pourrait favoriser la formation d'iodures organiques à haute température dans le circuit..



Très récemment, dans une étude expérimentale menée par (HOLM, KARKELA et al. 2011) dont l'objectif était d'étudier le comportement des espèces iodées en phase gazeuse, la destruction de CH_3I a été observée dans un environnement irradié avec un rayonnement gamma. La formation d'iodoforme, CHI_3 , a été observée pour la première fois sous rayonnement gamma (ce qui n'est pas le cas quand le rayonnement UV remplace le rayonnement gamma).

Ceci étant, bien que CH_3I soit formé en quantités significatives en conditions représentatives d'un accident nucléaire, il est aussi détruit sous irradiation. Ceci est discuté dans le chapitre suivant.

5.2.2.3 Destruction de CH_3I et des iodoalkyles en phase gazeuse

Dans une molécule d'iodures organiques, l'énergie de la liaison C-I est faible. Donc cette liaison peut être brisée tant par l'effet thermique que par l'irradiation directe. En parallèle de cela, les réactions radicalaires des iodures organiques avec les produits primaires de radiolyse de l'air constituent un autre chemin de destruction possible.

Destruction radiolytique et photolytique

L'irradiation directe peut être l'une des causes cause principale de la décomposition des iodures organiques. On a observé une forte décomposition de CH_3I de 10^{-8}mol/l en présence d'irradiation. L'extrapolation des valeurs indique que, pour une dose totale de 100 Gy, le taux de décomposition pour une concentration de CH_3I de 10^{-8}mol/l sera total. En

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

présence de vapeur d'eau, cette décomposition est plus lente. La vapeur d'eau peut enrayer partiellement ce processus de destruction (POSTMA and R. W. ZAVADOSKI 1972).

Selon la R.II- 23, la R.II- 24 et la R.II- 25, dans un milieu en présence d'irradiation, CH₃I se décompose en I· et ·CH₃.

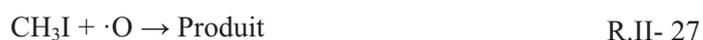


Selon les résultats de HABERSBERGEROVA, la décomposition de CH₃I génère des espèces comme : I·, CH₃OOH, CH₄ (HABERSBERGEROVA and BARTONICEK 1983). Les rendements de production de I· et CH₃OOH augmente avec une concentration plus importante de CH₃I, diminue cependant avec l'augmentation de la dose.

I· est ensuite converti en oxyde d'iode comme discuté dans le chapitre 5.2.1.1 et forme des IO_x. ·CH₃ réagit avec O₂ en formant du formaldéhyde, la formation de formaldéhyde en phase gazeuse est observée par Holm, dans son expérience de chambre de simulation. (Holm, Kärkelä et al. 2011)

Destruction radicalaire

Les différents radicaux présents en phase gazeuse peuvent réagir avec les iodures organiques comme indiqué ci-dessous. Les produits de la R.II- 27 seraient directement des oxydes d'iode (de type IO_x) et ceux de la R.II- 26 inciteraient à la formation de IO_x (Enami 2004), qui entrent dans les processus de formation des particules.



- Pour la R.II- 26, Brown (Brown 1990) a déterminé expérimentalement la constante cinétique de 270 à 423K et Cotter (COTTER, CANOSA-MAS et al. 2003) à 298K. Marshall (Marshall, Misra et al. 1997) a étudié théoriquement cette réaction. Sur le Tableau II- 12, on peut constater que toutes ces études sont en accord.

Référence	Précurseur d'OH	Température (K)	k (10 ⁻¹⁴ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹) à 298 K
Brown et al., 1990	H· + NO ₂	235 - 354	7.2±0.7

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Cotter et al. 2003	H· + NO ₂	298	9.9±2
(Marshall, Misra et al. 1997)	(études théoriques)	298 - 388	8.33±0.4

Tableau II- 12 : Etudes cinétiques entre le radical ·OH et CH₃I

- La R.II- 27, CH₃I + ·O, a été étudiée par Gilles (Gilles, Turnipseed et al. 1996), Hölscher (Hölscher, Fockenberg et al. 1998) et Teruel (Teruel, Dillon et al. 2004). Ces trois études ont déterminé la constante cinétique de la réaction CH₃I + ·O dans un intervalle de température qui permet d'extrapoler cette constante à la température représentative d'une situation accidentelle.

Référence	Précurseur de ·O	Température (K)	k (10 ⁻¹¹ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹) à 298 K
Gilles, et al., 1996	O ₃ ou N ₂ O	253 - 364	1.71
Hölscher, et al., 1998	N ₂ O	230 - 310	1.93
Teruel, et al., 2004	NO ₂	223 - 363	1.82

Tableau II- 13 : Etudes cinétiques entre le radical ·O et CH₃I

Sur ce bilan des études bibliographiques de CH₃I, on peut observer que non seulement la cinétique de CH₃I + ·O a été déterminée trois fois, mais aussi l'énergie d'activation. Toutefois, CH₃I + ·OH a été étudié deux fois expérimentalement, seule l'une des deux études a été étudiée sur une gamme de températures couvrant les conditions d'un accident nucléaire. Il serait donc intéressant de confirmer cette mesure.

En ce qui concerne les autres iodures organiques, leurs constantes cinétiques et la température concernée sont classés dans le Tableau II- 14. Le Diiodométhane, CH₂I₂, sa constante cinétique de CH₂I₂ + ·O a été étudié de 256K à 363K (Mäkelä 2002). Cependant, la réaction de CH₂I₂ + ·OH n'a jamais été étudiée. C₂H₅I, 1-C₃H₇I et 2-C₃H₇I, leurs réactions avec ·O et ·OH ont été étudiées, mais seulement à température ambiante. En raison de cette indisponibilité de l'influence de la dépendance de température, il est impossible d'extrapoler la constante cinétique à haute température. Enfin, les constantes cinétiques de la réaction CHI₃ + ·OH et CHI₃ + ·O sont encore inconnues.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

RI	$\cdot\text{OH}$ (température K)	$k_{\cdot\text{OH}+\text{RI}}$ (à 298 K)*	Réf.	$\cdot\text{O}$ (température K)	$k_{\cdot\text{O}+\text{RI}}$ (à 298 K)*	Réf.
CH_3I	235 – 354	0.0075	(Brown 1990)	223 - 363	1.8	(Gilles, Turnipseed et al. 1996)
CH_2I_2	Inconnu	inconnue	-	256 - 363	7.3	(Teruel, Dillon et al. 2004)
CHI_3	Inconnu	inconnue	-	inconnu	inconnue	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	298 (seulement)	0.077	(Cotter, Canosa-Mas et al. 2003)	223 - 363	3.5	(Teruel, Dillon et al. 2004)
1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	298 (seulement)	0.25	(Cotter, Canosa-Mas et al. 2003)	298 (seulement)	3.7	(Teruel, Dillon et al. 2004)
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	298 (seulement)	0.16	(Cotter, Canosa-Mas et al. 2003)	298 (seulement)	5.0	(Teruel, Dillon et al. 2004)

Tableau II- 14 : Etats de connaissance des réactions radicalaire réagissant avec des iodures organiques $\cdot(10^{-11}\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1})$

- La réaction R.II-28 n'a été étudiée qu'une seule fois par (Burns, Matthews et al. 1996), et cette constante cinétique figure dans le module IODAIR ($1.10^{-7} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 20°C). Il serait donc intéressant de confirmer cette cinétique. Cette constante est élevée, toutefois, la concentration des électrons étant faible sur la Figure II- 18, il reste à évaluer son impact sur la destruction globale de CH_3I . Toutefois, il est difficile de réaliser une telle tâche en raison des contraintes expérimentales et techniques que cela induit.
- La réaction R.II- 29 a été étudiée à 3 reprises. La valeur la plus ancienne (Miyazaki, 1974) qui est la plus élevée figure dans le code IODAIR.

Référence	Température (K)	$k (10^{-13} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1})$
(Miyazaki 1974)	298	5.6 (IODAIR)
(Aleksandrov 1989)	293	0.0034
(Aleksandrov 1989)	293	0.004

Tableau II- 15 : Etudes cinétiques entre le radical $\text{N}\cdot$ et CH_3I

Nous constatons que la valeur de cette cinétique dans IODAIR est la plus élevée de ces 3 études, et que les deux études de Aleksandrov (effectuées avec deux techniques expérimentales différentes) sont en accord entre elles et diffèrent d'un facteur proche de 1000 de celle de Miyazaki. La constante cinétique de réaction entre le radical $\text{N}\cdot$ et CH_3I et la contribution de $\text{N}\cdot$ à la destruction de CH_3I pourrait donc être surévaluée dans IODAIR.

- La réaction R.II-30 a bien été étudiée et la constante de vitesse est proche de $1.10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Leipunskii 1971) (Levy 1975; Sillesen 1993) c'est-à-dire du même ordre de grandeur que pour $\text{O}\cdot$. Toutefois, la concentration des $\text{H}\cdot$ étant bien plus faible que celle de $\text{O}\cdot$ d'après la Figure II- 18, nous n'attendons pas une contribution significative de cette voie de destruction de CH_3I .

5.3 Comparaison des cinétiques des différentes voies de destruction de CH_3I

Afin d'établir une comparaison cinétique des voies de destruction des iodures organiques, nous avons utilisé le code IODAIR. Le Tableau II- 16 groupe les constantes cinétiques brutes entre CH_3I et les radicaux présents dans l'enceinte de confinement accidentée. En les multipliant avec les concentrations des radicaux respectifs, calculés par IODAIR selon les différents intervalles de temps, on obtient une constante apparente « $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ » et le rapport $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}/k'_{\text{total}}$ sur le Tableau II- 17 et Tableau-II 18, respectivement.

$k_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ ($\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\cdot\text{OH}$	$\cdot\text{O}$	$\cdot\text{N}$	$\cdot\text{H}$	e
à 90°C	1.35×10^{-13}	1.65×10^{-11}	5.60×10^{-13}	6.15×10^{-12}	1.00×10^{-07}

Tableau II- 16: Constantes cinétiques $k_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ à 90°C utilisées par IODAIR

$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ (s^{-1})	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{OH}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{O}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{N}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{H}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{e}}$	k'_{total}
500 s	7.49×10^{-04}	8.98×10^{-05}	3.27×10^{-05}	5.18×10^{-07}	1.97×10^{-04}	1.07×10^{-03}
5000 s	1.84×10^{-04}	9.94×10^{-05}	3.02×10^{-05}	5.18×10^{-07}	1.97×10^{-04}	5.11×10^{-04}
après 5000 s	2.48×10^{-06}	6.86×10^{-05}	1.04×10^{-05}	5.11×10^{-07}	1.97×10^{-04}	2.79×10^{-04}

Tableau II- 17: Constantes $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ à 90°C et 80% de humidité relative et débit de dose 3.6kGy/h

% ($k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}/k'_{\text{total}}$)	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{OH}}/k'_{\text{total}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{O}}/k'_{\text{total}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{N}}/k'_{\text{total}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{H}}/k'_{\text{total}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{e}}/k'_{\text{total}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+(\text{O}+\text{OH})}/k'_{\text{total}}$
500 s	71.74%	9.00%	2.74%	0.04%	16.47%	80.74%
5000 s	35.52%	20.03%	5.87%	0.10%	38.49%	55.55%
après 5000 s	1.01%	28.45%	3.58%	0.17%	66.78%	29.46%

Tableau-II 18 : Rapport $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}/k'_{\text{total}}$ à 90°C et 80% de humidité relative et débit de dose 3.6kGy/h

Il en résulte qu'il n'y a pas qu'une seule réaction chimique étant responsable de la destruction de CH_3I , chacune de ces réactions a une importance qui varie au cours du temps, toutefois on constate que $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{OH}}/k'_{\text{total}}$ est majoritaire à court terme et que $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{O}}/k'_{\text{total}}$ prend de l'importance sur le long terme. La destruction de CH_3I par un électron (rayonnement β) semble aussi une voie de destruction importante, surtout pour le long terme.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Ces estimations doivent être considérées comme partielles car le code IODAIR souffre de lacunes concernant la chimie de l'iode et il n'est pas complètement adapté pour modéliser l'ensemble des processus de formation et destruction des espèces iodées gazeuses ou aérosols en phase gazeuse. Par exemple, comme nous l'avons cité plus haut, la cinétique de réaction de CH₃I avec N \cdot pourrait être surévaluée d'un facteur proche de 1000 ce qui diminuerait d'autant sa contribution déjà faible.

Toutefois, comme nous nous sommes intéressés uniquement à la cinétique de destruction de CH₃I dans cette estimation (pas d'iode moléculaire en conditions initiale), l'écart de ces chiffres à la réalité devrait être limité.

5.4 L'iode en phase particulaire (aérosol)

Les paragraphes précédents montrent qu'en phase gazeuse, en présence d'ozone et/ou d'irradiation, les espèces iodées volatiles organiques et inorganiques vont réagir avec les radicaux oxydants \cdot O/ \cdot OH et former des composés intermédiaires dont la nucléation mène à la formation d'oxydes d'iode. Ces oxydes d'iode ont des degrés d'oxydation différents (Tableau II- 19) et existent préférentiellement en phase particulaire en raison de leur faible pression de vapeur saturante. Un changement d'état a aussi été observé dans le domaine de la chimie atmosphérique vis-à-vis de la formation des particules dans les zones côtières.

	I ₂ O	IO	I ₂ O ₂	I ₂ O ₃	IO ₂	I ₂ O ₄	I ₄ O ₉	I ₂ O ₅	I ₂ O ₆	I ₂ O ₇
Masse molaire (g/mol)	270	143	286	302	159	318	652	334	350	366
Degré d'oxydation	+I	+II	+II	+III	+IV	+IV	+IV / +V	+V	+VI	+VII
*Pression de vapeur saturante (Torr à 298K)	25.4	<13.9	11.22	**	**	**	**	**	**	**

- : pression de vapeur saturante estimée par SPARC,
- ** oxydes d'iode dont les pressions de vapeur saturantes ne peuvent pas être estimées

Tableau II- 19 : formules brutes, degrés d'oxydation et masse molaires des oxydes d'iode

6 CONCLUSION ET PROPOSITION DE TRAVAIL

Devant la difficulté expérimentale d'implémenter un dispositif expérimental de comptage et caractérisation des aérosols d'oxydes d'iode dans une installation comme EPICUR où sont réalisées des irradiations gamma à partir de ⁶⁰Co (et qui, par nature, est très contraignante), il nous a paru intéressant de trouver une autre façon de travailler (sans irradiation gamma, mais avec irradiation UV) et de caractériser ces oxydes d'iode. Il est en effet important de caractériser leur cinétique et mode de formation ainsi que leur taille et composition afin de réduire l'incertitude sur les quantités d'iode présente dans une enceinte d'un réacteur accidenté.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

Dans un milieu réactionnel comme celui d'un accident nucléaire, la haute température et la présence d'irradiation gamma peuvent participer à oxyder plus facilement les espèces iodées. Nous avons vu que les principaux produits oxydants vis-à-vis des iodures organiques sont l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$, cependant l'ozone n'a visiblement pas un rôle aussi important que ces radicaux au vu des données cinétiques comparées précédemment. Le rayonnement électronique bêta semble aussi contribuer de façon significative alors que l'influence des radicaux $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{N}$ semble très minoritaire.

La littérature concernant la chimie marine et atmosphérique de l'iode nous a permis de nous rapprocher de cette problématique. Toutefois, l'extrapolation de ces données au domaine du nucléaire est difficilement réalisable en l'état car les conditions de température et de rayonnement ainsi que les concentrations peuvent être parfois très différentes. Aussi, des paramètres ayant des influences opposées peuvent coexister, comme par exemple la haute température qui diminuerait éventuellement la formation des aérosols alors que l'humidité relative élevée la favoriserait. Toutefois, cette extrapolation serait intéressante à réaliser en raison de la difficulté expérimentale à caractériser ces oxydes d'iode sous irradiation gamma. Les techniques issues de la chimie atmosphérique sont aussi moins difficiles à mettre en œuvre.

Il nous a donc apparu intéressant de tenter d'établir une « passerelle » entre ces deux domaines afin de déterminer si les données issues de la chimie atmosphérique dans des conditions représentatives d'un accident de réacteur pouvaient être directement utilisables en situation réelle d'accident de réacteur. Il nous faut pour cela comparer des données comparables dans ces deux domaines. La caractérisation de la composition et de la taille des oxydes d'iode n'étant pas facilement disponible dans le domaine nucléaire, il nous a apparu pertinent de nous rapprocher d'études cinétiques. En effet, la cinétique de disparition de CH_3I et I_2 est bien connue dans les deux domaines, que ce soit sous irradiation gamma autour de 100°C ou bien dans le domaine atmosphérique via les radicaux oxydants dont la cinétique est connue à température ambiante. Il serait donc intéressant de comparer des mesures de cinétiques faites avec les moyens expérimentaux de la chimie atmosphérique dans des conditions représentatives d'accident de réacteur (température et concentration des réactifs) avec celles issues du domaine nucléaire.

Une des techniques utilisées pour déterminer la cinétique de réaction vis-à-vis de radicaux oxydants comme $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ avec des composés volatils iodés dans ce domaine est la technique PF-RF (Photolyse Flash- Résonance Fluorescente). En effet, cette technique permet l'étude des cinétiques rapides de chimie radicalaire en phase gazeuse. Nous avons choisi de la mettre en place et son développement est décrit en détails dans le chapitre III.

Le radical $\cdot\text{OH}$ étant un radical très oxydant et un des produits majeurs formés par l'irradiation de la vapeur d'eau, il est suspecté jouer un rôle majeur dans la conversion de l'iode volatil en oxydes d'iode. $\cdot\text{O}$ est un radical un peu moins abondant sous irradiation dans une enceinte de réacteur accidenté par rapport $\cdot\text{OH}$. Cependant il réagit avec les espèces iodées en produisant directement IO ou HOI d'après la synthèse bibliographique effectuée. D'autres radicaux sont susceptibles de réagir avec CH_3I , comme $\cdot\text{N}$ ou $\cdot\text{H}$ mais leur influence est faible. Concernant les électrons, leur influence semble importante. Toutefois, il est expérimentalement difficile de disposer d'une installation permettant ce type de mesures cinétiques pour des raisons de radioprotection et de coût ce qui rend l'étude de la destruction d'iodures organiques CH_3I par les électrons difficile à réaliser dans le cadre de cette étude.

Toutefois, comme les études de Jimenez ont montré que les aérosols d'oxydes d'iode se forme très rapidement dès lors le début de l'expérience, nous avons décidé d'étudier les réactions radicalaires concernant les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ puisque le premier semble avoir une influence majoritaire à court terme et le second une influence significative à plus long terme d'après le code IODAIR.

Pour l'iode volatile, CH_3I ayant fait l'objet d'études précises sous irradiation gamma dans le passé (BASTON, DICKINSON et al. 2003) au cours desquelles sa disparition globale (incluant tous les phénomènes) a été mesurée en ligne, sa cinétique de destruction sous irradiation est donc précise et bien qualifiée. Pour cela, nous avons choisi ce composé afin de comparer et valider les cinétiques obtenues avec la technique de PF-RF que nous avons mise au point.

Grâce à cette méthode validée, nous avons ensuite déterminé des constantes cinétiques des réactions de CH_2I_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ et CHI_3 avec $\cdot\text{OH}$ et/ou $\cdot\text{O}$ qui n'ont encore jamais été étudiées à de telles températures et dans de telles conditions. La détermination des produits est l'une des plus grandes difficultés pour les réactions radicalaires. Les constantes cinétiques obtenues sur les différents iodures organiques ont été ensuite inter-comparées et nous ont permis de réaliser des interprétations en matière de mécanismes réactionnels. Certaines propositions de modification ont été testées et validées dans IODAIR qui est inter-comparé au code IODE. Une évaluation de l'influence de différents paramètres, comme l'irradiation et la spéciation chimique des iodures organiques, a enfin été menée afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels.

Puis, dans un second temps, nous avons cherché à caractériser les oxydes d'iode formés (taille, nucléation et composition). L'étude de la nucléation des aérosols d'oxyde d'iode a donc été effectuée à partir de $\text{CH}_3\text{I} + \text{O}_3$ en présence d'irradiation UV. En effet, sous irradiation UV, l'ozone se décompose en radicaux $\cdot\text{O}$, qui, au contact de la vapeur d'eau permettent d'obtenir des radicaux $\cdot\text{OH}$. Nous avons choisi CH_3I car d'une part, I_2 a déjà été étudié dans les expériences THAI et PARIS ; d'autre part CH_3I est considéré comme l'iodure organique le plus abondamment formé depuis les peintures de l'enceinte au cours d'un accident.

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AHN, K., S. Y. PARK, ET AL. (2006). "MELCORNEXT TERM 1.8.4 SENSITIVITY ANALYSIS OF THE SEVERE ACCIDENT EVOLUTION DURING THE APR 1400 LOCA." ANALS OF NUCLEAR ENERGY **33**(1): 71-83.
- ALEKSANDROV, E. N. B., V.I.; KOZLOV, S.N.; PRYAKHIN, G.A. (1989). "INSERTION OF N(4S) ATOMS INTO THE C-I BOND IN THE REACTION OF N(4S) AND CH_3I ." BULL. ACAD. SCI. USSR DIV. CHEM. SCI. (ENGL. TRANSL.) **38**.
- ALEKSANDROV, E. P. V., V.I.; KOZLOV, S.N.; PRYAKHIN, G.A. (1989). "RATE CONSTANTS OF THE REACTIONS OF N(4S) WITH CH_4 AND CH_3I ." BULL. ACAD. SCI. USSR DIV. CHEM. SCI. (ENGL. TRANSL.) **37**: 2170 - 2171.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- ASHMORE, C. B., D. BROWN, ET AL. (2000). "MEASUREMENTS OF THE RADIOLYTIC OXIDATION OF AQUEOUS CSI USING A SPARGING APPARATUS." NUCL. TECH. **129**(3): 387-397.
- ASHMORE, C. B., J. R. GWYTHYR, ET AL. (1996). "SOME EFFECTS OF PH ON INORGANIC IODINE VOLATILITY IN CONTAINMENT." NUCL. ENG. AND DESIGN **166**: 347-355.
- ATKINSON, R., D. L. BAULCH, ET AL. (1997). "EVALUATED KINETIC, PHOTOCHEMICAL AND HETEROGENEOUS DATA FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY: SUPPLEMENT V, IUPAC SUBCOMMITTEE ON GAS KINETIC DATA EVALUATION FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY." J. PHYS. CHEM. REF. DATA **26**: 521 - 1011.
- ATTIX, F. H. (1986). INTRODUCTION TO RADIOLOGICAL PHYSIC AND RADIATION DOSIMETRY., WILEY EDITIONS.
- AUBERT, F. (2002). DESTRUCTION PAR RADIOLYSE GAMMA DE L'IODURE DE METHYL EN FAIBLE CONCENTRATION DANS L'AIR HUMIDE, THESIS - UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III, FRANCE.
- AUBERT, F. (2002). DESTRUCTION PAR RADIOLYSE GAMMA DE L'IODURE DE METHYLE EN FAIBLE CONCENTRATION DANS L'AIR HUMIDE, UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III.
- B.LASZLO, M. J. KURYLO, ET AL. (1995). "ABSORPTION CROSS SECTIONS, KINETICS OF FORMATION, AND SELF-REACTION OF THE IO RADICAL PRODUCED VIA THE LASER PHOTOLYSIS OF N₂O/I₂/N₂ MIXTURES." J. PHYS. CHEM. **99**: 11701 - 11707.
- BALL, J. M., G. A. GLOWA, ET AL. (2011). BEHAVIOUR OF IODINE PROJECT: FINAL REPORT ON ORGANIC IODIDE STUDIES. 153-126530-440-014, AECL EACL.
- BARNES, R. H., J. L. MC FARLING, ET AL. (1968). STUDIES OF METHYL IODIDE FORMATION UNDER NUCLEAR-REACTOR-ACCIDENT CONDITIONS. FINAL REPORT, BMI-1829; UNCL.
- BASTON, G. M. N., A. M. DEANE, ET AL. (1999). RADIOLYTIC PRODUCTION OF ORGANIC IODINE, PART II: FORMATION ON PAINTED SURFACES, EUROPEAN COMMUNITY REPORT ST-OIC(98)12, AEA TECHNOLOGY REPORT AEAT-4541 ISSUE 2.
- BASTON, G. M. N., S. DICKINSON, ET AL. (2003). THE RADIOLYSIS OF GASEOUS METHYL IODIDE IN AIR, AEA TECHNOLOGY REPORT - AEAT/R/NS/0575, EUROPEAN COMMUNITY REPORT SAM-ICHEMM-D009, ISSUE 2.
- BASTON, G. M. N. AND H. E. SIMS (2000). THE RADIOLYSIS OF DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS OF CH₃I, AEA TECHNOLOGY, AEAT/R/NS/0067.
- BASTON, G. M. N. AND H. E. SIMS (2002). THE REACTION OF GASEOUS IODINE WITH STEEL AND PAINT SURFACES, EPRI REPORT ACEX PROJECT TR C-41.
- BEDJANIAN, Y., G. LEBRAS, ET AL. (1998). "KINETICS AND MECHANISM OF THE IO + BRO REACTION." J. PHYS. CHEM. A **102**: 10501-10511.
- BELL, J. T., M. H. LIETZKE, ET AL. (1982). PREDICTED RATES OF FORMATION OF IODINE HYDROLYSIS SPECIES AT PH LEVELS, CONCENTRATIONS AND

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- TEMPERATURES ANTICIPATED IN LWR ACCIDENTS. NUREG/CR - 2900, ORNL - 5876.
- BOSLAND, L. (2008). "PARIS PROJET: RADIOLYTIC OXIDATION OF MOLECULAR IODINE IN CONTAINMENT DURING A NUCLEAR REACTOR SEVERE ACCIDENT." NUCLEAR ENGINEERING AND DESIGN **238**: 3542-3550
- BOSLAND, L., L. CANTREL, ET AL. (2010). "MODELLING OF IODINE RADIOCHEMISTRY IN THE ASTEC SEVERE ACCIDENT CODE: DESCRIPTION AND APPLICATION TO FPT-2 PHEBUS TEST." NUCL. TECH. **171**(1): 88-107.
- BOSLAND, L., F. FUNKE, ET AL. (2008). "PARIS PROJECT: RADIOLYTIC OXIDATION OF MOLECULAR IODINE IN CONTAINMENT DURING A NUCLEAR REACTOR SEVERE ACCIDENT. PART 1. FORMATION AND DESTRUCTION OF AIR RADIOLYSIS PRODUCTS-EXPERIMENTAL RESULTS AND MODELLING." NUCL. ENG. DES. **238**(12): 3542-3550.
- BOSLAND, L., F. FUNKE, ET AL. (2011). "PARIS PROJECT: RADIOLYTIC OXIDATION OF MOLECULAR IODINE IN CONTAINMENT DURING A NUCLEAR REACTOR SEVERE ACCIDENT: PART 2: FORMATION AND DESTRUCTION OF IODINE OXIDES COMPOUNDS UNDER IRRADIATION – EXPERIMENTAL RESULTS MODELLING." NUCL. ENG. DES. **241**: 4026-4044.
- BOSLAND, L. AND N. GIRAULT (2007). IODINE BEHAVIOUR MODELLING IN PHEBUS CONTAINMENT WITH ASTEC/IODE CODE FOR FPT-0, 1, 2 AND 3 27TH CCIC MEETING - SARNET ST-M44, AIX EN PROVENCE, 18TH OCTOBER.
- BROWN, A. C. (1990). "A KINETIC STUDY OF THE REACTIONS OF OH WITH CH₃I AND CF₃I." ATMOSPHERIC ENVIRONMENT **24A**(2): 361-367.
- BUBEN, S. N., I. K. LARIN, ET AL. (1990). "PROCESSES INVOLVING ATOMIC IODINE. DETERMINATION OF THE RATE CONSTANT FOR THE REACTION OF ATOMIC IODINE WITH OZONE AT TEMPERATURES 231-337 K." KHIM. FIZ **9**: 116-126.
- BURNS, S. J., J. M. MATTHEWS, ET AL. (1996). "RATE COEFFICIENTS FOR DISSOCIATIVE ELECTRON ATTACHMENT BY HALOMETHANE COMPOUNDS BETWEEN 300 AND 800 K." THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY **100**(50): 19436-19440.
- BURNS, W. G., M. C. KENT, ET AL. (1990). THE RADIOLYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF CAESIUM IODIDE AND CAESIUM IODATE, AERE-R-13520 - UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY.
- BURNS, W. G. AND W. R. MARCH (1986). THE THERMAL AND RADIOLYTIC OXIDATION OF AQUEOUS I⁻ AND THE HYDROLYSIS AND DISPROPORTIONATION OF AQUEOUS I₂, AERE-R-10767.
- CAMPUZANO-JOST, P. C., J.N. (1999). "KINETICS OF THE REACTION OF OH WITH HI BETWEEN 246 AND 353 K." J. PHYS. CHEM. A **103**: 2712-2719.
- CANTREL, L. (2006). "RADIOCHEMISTRY OF IODINE : OUTCOMES OF THE CAIMAN PROGRAM." NUCL. TECH. **156**: 11-28.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- CANTREL, L., S. GUILBERT, ET AL. (2005). RADIOLYTIC OXIDATION OF IODIDE IN THE CONTAINMENT : CURRENT STATUS. SESSION 5, ERMSAR 2005, AIX-EN-PROVENCE.
- CANTREL, L. AND P. MARCH (2006). "MASS TRANSFER MODELLING WITH AND WITHOUT EVAPORATION FOR IODINE CHEMISTRY IN THE CASE OF A SEVERE ACCIDENT." NUCL. TECH. **154**(2): 170-185.
- CARPENTER, L. J., W. T. STURGES, ET AL. (1999). "SHORT-LIVED ALKYL IODIDES AND BROMIDES AT MACE HEAD, IRELAND: LINKS TO BIOGENIC SOURCES AND HALOGEN OXIDE PRODUCTION." J. GEOPHYS. RES. **104**(1679-1689).
- COTTER, E. S. N., C. E. CANOSA-MAS, ET AL. (2003). "KINETIC STUDY OF THE REACTIONS OF OH WITH THE SIMPLE ALKYL IODIDES : CH₃I, C₂H₅I, 1-C₃H₇I AND 2-C₃H₇I." ATMOSPHERIC ENVIRONMENT **37**: 1125-1133.
- COTTER, E. S. N., C. E. CANOSA-MAS, ET AL. (2003). "KINETIC STUDY OF THE REACTIONS OF OH WITH THE SIMPLE ALKYL IODIDES: CH₃I, C₂H₅I, 1-C₃H₇I AND 2-C₃H₇I." ATMOSPHERIC ENVIRONMENT **2003**(37): 1125-1133.
- CURTIUS AND JOACHIM (2006). NUCLEATION OF ATMOSPHERIC AEROSOL PARTICLES. PARIS, FRANCE, ELSEVIER.
- D.O'DOWD, C. (2002). "MARINE AEROSOL FORMATION FROM BIOGENIC IODINE EMISSIONS." NATURE **417**(6).
- DEANE, A. M. (1988). ORGANIC IODIDE CHEMISTRY RELEVANT TO NUCLEAR REACTORS: A REVIEW, AERE-R-12359.
- DICKINSON, S. (1997). MODELLING OF IODINE/SILVER REACTIONS, AEAT REPORT ST-IC/P (97) 18.
- DICKINSON, S., G. M. N. BASTON, ET AL. (2003). IODINE CHEMISTRY AND MITIGATION MECHANISMS : ICHMM FINAL SYNTHESIS REPORT, EC, 5TH EURATOM FRAMEWORK PROGRAMME 1998-2002, FIKS-CT1999-00008.
- DICKINSON, S. AND H. E. SIMS (2007). NETWORK OF EXCELLENCE FOR A SUSTAINABLE INTEGRATION OF EUROPEAN RESEARCH ON SEVERE ACCIDENT PHENOMENOLOGY, IODINE DATA BOOK PART 5: GASEOUS IODINE CHEMISTRY, SARNET-ST-P50 - WMT(06)P081.
- DOMINGUEZ, C., N. COCUAUD, ET AL. (2008). "INVESTIGATION ON BORON CARBIDE OXIDATION FOR NUCLEAR REACTOR SAFETY: EXPERIMENTS IN HIGHLY OXIDISING CONDITIONS." J. NUCL. MAT. **374**(3): 473-481.
- DUCROS, G., BERNARD, S., FERROUD-PLATTET, M. P., & ICHIM, O. (2009). USE OF GAMMA SPECTROMETRY FOR MEASURING FISSION PRODUCT RELEASES DURING A SIMULATED PWR SEVERE ACCIDENT: APPLICATION TO THE VERDON EXPERIMENTAL PROGRAM. PAPER PRESENTED AT THE ANIMMA 2009 - 2009 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCEMENTS IN NUCLEAR INSTRUMENTATION, MEASUREMENT METHODS AND THEIR APPLICATIONS
- DURIEZ, C., STEINBRÜCK, M., OHAI, D., MELEG, T., BIRCHLEY, J., & HASTE, T. (2009). "SEPARATE-EFFECT TESTS ON ZIRCONIUM CLADDING

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- DEGRADATION IN AIR INGRESS SITUATIONS." NUCLEAR ENGINEERING AND DESIGN **239**(2): 244-253.
- EGGLETON, A. E. J. AND D. H. F. ATKINS (1964). "THE IDENTIFICATION OF TRACE QUANTITIES OF RADIOACTIVE IODINE COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHIC AND EFFUSION TECHNIQUE." RADIOCHIMICA ACTA **3**: 151-158.
- ENAMI, S. (2004). "FORMATION OF IODINE MONOXIDE RADICAL FROM THE REACTION OF CH₂I WITH O₂." J. PHYS. CHEM. **108**: 6347-6350.
- EVANS, G. J. (1992). "RADIOCHEMICAL STUDIES OF IODINE BEHAVIOUR UNDER CONDITIONS RELEVANT TO NUCLEAR REACTOR ACCIDENTS." JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY **161**(1): 121-133.
- FARHATAZIZ, R. M. A. J., ED. (1987). RADIATION CHEMISTRY, PRINCIPLES AND APPLICATIONS. NEW YORK: VCH.
- FERNG, Y. M., Y. T. LIU, ET AL. (2010). "INVESTIGATING THE EXECUTION OF EOPS IN LOTDFP + ATWS + LOCA SCENARIOS FOR AN ABWR USING MAAPNEXT TERM CODE " NUCL. ENG. DES. **240**(1): 198-203.
- FLUKE, R. (1997). QUANTIFYING THE EFFECT OF ORGANIC REACTIONS.,. A. R. ACEX-TR-B04.
- FUNKE, F. (1999). DATA ANALYSIS AND MODELLING OF ORGANIC IODIDE PRODUCTION AT PAINTED SURFACES. OECD WORKSHOP ON IODINE ASPECTS OF SEVERE ACCIDENT MANAGEMENT, VANTAA, FINLAND, MAY 18-20.
- FUNKE, F. (2009). IODINE OXIDES BEHAVIOUR IN LARGE-SCALE THAI TESTS MINUTES OF THE EIGHTH MEETING OF THE CHEMIC CIRCLE, PETTEN CENTRE, APRIL, 2ND.
- FUNKE, F., G. U. GREGER, ET AL. (1996). THE REACTION BETWEEN IODINE AND SILVER UNDER SEVERE PWR ACCIDENT CONDITIONS. AN EXPERIMENTAL PARAMETER STUDY. PROCEEDINGS OF THE 4TH CSNI WORKSHOP ON THE CHEMISTRY OF IODINE IN REACTOR SAFETY - NEA / CSNI / R(96) 6, P 283, WÜRELINGEN, SWITZERLAND, JUNE 10-12.
- FUNKE, F., G. LANGROCK, ET AL. (2011). "IODINE OXIDES IN LARGE-SCALE THAI TESTS." TO BE SUBMITTED TO NUCL. ENG. & DES.
- FUNKE, F., P. ZEH, ET AL. (1999). RADIOLYTIC OXIDATION OF MOLECULAR IODINE IN THE CONTAINMENT ATMOSPHERE. OECD WORKSHOP ON IODINE ASPECTS OF SEVERE ACCIDENT MANAGEMENT, VANTAA, FINLAND, MAY 18-20.
- GEVANTMAN, L. H. AND R. R. WILLIAMS (1952). "DETECTION AND IDENTIFICATION OF FREE RADICALS IN THE RADIOLYSIS OF ALKANE AND ALKYL IODIDE." J. PHYS. CHEM. **56**: 569.
- GILLES, M. K., J. B. BURKHOLDER, ET AL. (1999). " RATE COEFFICIENTS FOR THE REACTION OF OH WITH CL₂, BR₂, AND I₂ FROM 235 TO 354 K." INT. J. CHEM. KINET. **31**: 417 - 424.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- GILLES, M. K., A. A. TURNIPSEED, ET AL. (1996). "REACTIONS OF O(³P) WITH ALKYL IODIDES: RATE COEFFICIENTS AND REACTION PRODUCTS." J. PHYS. CHEM. **100**: 14005-14015.
- GREGOIRE, A. C., P. MARCH, ET AL. (2008). FPT-2 FINAL REPORT, IRSN/DPAM/DIR 2008 - 272 - REPORT PHEBUS-FP IP/08/579.
- GUILBERT, S., L. BOSLAND, ET AL. (2008). FORMATION OF ORGANIC IODIDE IN THE CONTAINMENT IN CASE OF A SEVERE ACCIDENT. TRANSACTIONS OF THE AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, ANNUAL MEETING, JUNE, 08 - 12 ANAHEIM, UNITED STATES.
- GUILBERT, S., L. BOSLAND, ET AL. (2007). RADIOLYTIC OXIDATION OF IODINE IN THE CONTAINMENT AT HIGH TEMPERATURE AND DOSE RATE. INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ENERGY FOR NEW EUROPE (NENE), SEPTEMBER, 10 - 13, PORTOROSE, SLOVENIA.
- HABERSBERGEROVA, A. AND B. BARTONICEK (1983). "RADIOLYSIS OF IODINE COMPOUNDS IN MODELSYSTEM OF PWR." RADIAT. PHYS. CHEM. **21**(3): 289-293.
- HABERSBERGEROVA, A. AND I. ŠISTEK (1982). "RADIOLYSIS OF METHYL IODIDE IN AERATED BORATE SPRAY SOLUTION." RADIAT PHYS CHEM **19**(5): 409-413.
- HANNIET, N. AND G. REPETTO (1999). FPT-0 FINAL REPORT, CEA/IPSN/DRS/SEA/PEPF - REPORT PHEBUS PHPF IP/99/423.
- HASTE, T., E. C. BIRCHLEY, ET AL. (2006). "MELCOR/MACCS SIMULATION OF THE TMI-2 SEVERE ACCIDENT AND INITIAL RECOVERY PHASES, OFF-SITE FISSION PRODUCT RELEASE AND CONSEQUENCES." NUCL. ENG. DES. **236**(10): 1099-1112.
- HASTE, T., F. PAYOT, ET AL. (2010). MAIN OUTCOMES OF FISSION PRODUCT BEHAVIOUR IN THE PHEBUS FPT3 TEST. 4TH EUROPEAN REVIEW MEETING ON SEVERE ACCIDENT RESEARCH (ERMSAR-2010), BOLOGNA (ITALY), MAY 11-12.
- HEPPOLETTE, R. E. AND R. E. ROBERTSON (1959). "THE NEUTRAL HYDROLYSIS OF THE METHYL HALIDES." PROC. ROY. SOC **A252**: 273-285.
- HOFFMANN, T. (2001). "IODINE OXIDE HOMOGENEOUS NUCLEATION: AN EXPLANATION FOR COASTAL NEW PARTICLE PRODUCTION." GEOPHYSICAL RESEACH LETTERS **28**(10): 1949-1952.
- HOLM, J., T. KARKELA, ET AL. (2011). EXPERIMENTAL STUDY ON IODINE CHEMISTRY (EXSI) -CONTAINMENT EXPERIMENTS WITH METHYL IODIDE, NKS-245 - ISBN 978-87-7893-317-1.
- HÖLSCHER, D. (2002). "LIF STUDY OF THE REACTIONS OF THE IO RADICAL WITH NO AND NO₂ OVER AN EXTENDED RANGE OF TEMPERATURE AND PRESSURE." PHYS. CHEM. CHEM. PHYS. **4**: 1839-1845.
- HÖLSCHER, D., C. FOCKENBERG, ET AL. (1998). "LIF DETECTION OF THE IO-RADICAL AND KINETICS OF THE REACTIONS $I+O_3 \rightarrow IO+O_2$, $O(^3P)+I_2 \rightarrow IO+I$, $O(^3P)+CH_3I \rightarrow IO+CH_3$ AND $O(^3P)+CF_3I \rightarrow IO+CF_3$ IN THE

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- TEMPERATURE RANGE 230 TO 310 K." BERICHTE DER BUNSENGESELLSCHAFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE **102**(5): 716-722.
- JACQUEMAIN, D., S. BOURDON, ET AL. (2000). FPT-1 FINAL REPORT, CEA/IPSN/DRS/SEA/PEPF - RAPPORT SEA 1/100 - REPORT PHEBUS FP IP/00/479.
- JACQUEMAIN, D., C. POLETIKO, ET AL. (1996). SILVER/IODINE INTERACTIONS UNDER REACTOR ACCIDENT CONDITIONS. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR CONTAINMENT, CAMBRIDGE, U.K., SEPTEMBER, 23-25.
- JENKIN, M. E. (1991). "KINETICS OF REACTIONS OF CH₃O₂ AND HOCH₂O₂ RADICALS PRODUCED BY THE PHOTOLYSIS OF IODOMETHANE AND 2- IODOETHANOL." J. PHYS. CHEM. **95**(8).
- JENKIN, M. E., K.C.CLEMITSHAW, ET AL. (1984). "KINETICS OF THE REACTION OF OH WITH I₂." J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. 2 **80**: 1633 - 1641.
- JENKIN, M. E. C., R.A.; MELLOUKI, A.; LE BRAS, G.; POULET, G. (1990). "KINETICS OF THE REACTION OF IODINE ATOMS WITH HO₂ RADICALS." J. PHYS. CHEM. **94**: 2927-2934.
- JIMENEZ, J. L. (2003). "NEW PARTICLE FORMATION FROM PHOTOOXIDATION OF DIODOMETHANE." J. OF GEOPHYSICAL RESEACH **108**(D10).
- KÄRKELÄ, T. AND A. AUVINEN (2004). FACILITY FOR EXPERIMENTAL STUDY ON IODINE CHEMISTRY (EXSI) NETWORK OF EXCELLENCE FOR A SUSTAINABLE INTEGRATION OF EUROPEAN RESEARCH ON SEVERE ACCIDENT PHENOMENOLOGY.
- KARKELA, T., J. HOLM, ET AL. (2010). EXPERIMENTAL STUDY ON IODINE CHEMISTRY (EXSI) – CONTAINMENT EXPERIMENTS WITH METHYL IODIDE. NKS, PATRICK ISAKSSON, VATTENFALL POWER CONSULTANT AB P.O. BOX 527, SE-162 16 STOCKHOLM, SWEDEN.
- KÄRKELA, T., J. HOLM, ET AL. (2009). EXPERIMENTAL STUDY ON IODINE CHEMISTRY (EXSI) - CONTAINMENT EXPERIEMENTS WITH ELEMENTAL IODINE, NKS-204 - ISBN 978-87-7893-273-0.
- KARKELA, T., J. HOLM, ET AL. (2009). GAS PHASE OXIDATION OF ELEMENTAL IODINE IN CONTAINMENT CONDITIONS. THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ENGINEERING, PROCEEDINGS., **2**: 719-727.
- KARKELA, T., J. HOLM, ET AL. (2010). GAS PHASE REACTIONS OF ORGANIC IODINE IN CONTAINMENT CONDITIONS. PROCEEDINGS OF ICAPP 10. SAN DIEGO.
- KRAUSMANN, E. (2001). A STATE-OF-THE-ART REPORT ON IODINE CHEMISTRY AND RELATED MITIGATION MECHANISMS IN THE CONTAINMENT.
- KRAUSMANN, E. AND Y. DROSSINOS (1999). "A MODEL OF SILVER-IODINE REACTIONS IN A LIGHT WATER REACTOR CONTAINMENT SUMP UNDER SEVERE ACCIDENT CONDITIONS." J. NUCL. MATERIALS **264**(1-2).
- LACOUÉ-NEGRE, M. (2010). CHIMIE DE L'IODE DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE D'UN REACTEUR NUCLEAIRE EN SITUATION D'ACCIDENT GRAVE – ETUDE DE

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

MELANGES CSI/MOO3 SOUS VAPEUR D'EAU, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE.

- LEE, M. AND Y. C. KO (2008). "QUANTIFICATION OF SEVERE ACCIDENT SOURCE TERMS OF A WESTINGHOUSE 3-LOOP PLANT " NUCL. ENG. DES. **238**(4): 1080-1092.
- LEIPUNSKII, I. O. M., I.I.; TAL'ROZE, V.L. (1971). "MASS SPECTROMETRIC MEASUREMENT OF THE RATE CONSTANTS FOR THE REACTIONS OF HYDROGEN AND FLUORINE ATOMS WITH METHYL IODIDE AND TRIFLUOROIODOMETHANE." DOKL. PHYS. CHEM. (ENGL. TRANSL.) **198**.
- LEVY, M. R. S., J.P. (1975). "VACUUM ULTRA-VIOLET PHOTODISSOCIATION OF ALKYL IODIDES. KINETICS OF THE REACTION $H + ICH_3 \rightarrow HI + CH_3$." J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. 2 **71**.
- LIDE, D. R., ED. (1992-1993). HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS.
- LIFSHITZ, A. T., C.; DUBNIKOVA, F. (2008). "REACTIONS OF 1-NAPHTHYL RADICALS WITH ETHYLENE. SINGLE PULSE SHOCK TUBE EXPERIMENTS, QUANTUM CHEMICAL, TRANSITION STATE THEORY, AND MULTIWELL CALCULATIONS." J. PHYS. CHEM. A **112**: 925-933.
- LOEWENSTEIN, L. M. AND J. G. ANDERSON (1985). "RATE AND PRODUCT MEASUREMENTS FOR THE REACTIONS OF OH WITH I₂ AND ICl AT 298K: SEPARATION OF GAS-PHASE AND SURFACE REACTION COMPONENTS." J. PHYS. CHEM. **89**.
- LUCAS, M. (1988). "RADIOLYSIS OF CESIUM IODIDE IN CONDITIONS PREVAILING IN A PRESSURISED WATER REACTOR SEVERE ACCIDENT." NUCL. TECH. **82**: 157-161.
- MÄKELÄ, J. M., T. HOFFMANN, C. HOLZKE, M. VA'KEVA", T. SUNI, T. MATTILA, P. P. AALTO, U. TAPPER, E. I. KAUPPINEN, AND C. D. O'DOWD (2002). "BIOGENIC IODINE EMISSIONS AND IDENTIFICATION OF END-PRODUCTS IN COASTAL ULTRAFINE PARTICLES DURING NUCLEATION BURSTS." J. GEOPHYS. RES. **107**((D19)): 8110.
- MARCHAND, C. (1997). PRODUCTION D'IODURES ORGANIQUES A PARTIR DES SURFACE PEINTES DE L'ENCEINTE DE CONFINEMENT D'UN REACTEUR A EAU PRESSURISEE EN SITUATION ACCIDENTELLE. UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY. ORSAY, UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY. **PHD**.
- MARSHALL, P., A. MISRA, ET AL. (1997). "COMPUTATIONAL STUDIES OF THE REACTIONS OF CH₃I WITH H AND OH." CHEMICAL PHYSICS LETTERS **265**(1-2): 48-54.
- MCFIGGANS, G. (2000). "A MODELING STUDY OF IODINE CHEMISTRY IN THE MARINE BOUNDARY LAYER." J. OF GEOPHYSICAL RESEACH **105**(D11): 14371-14385.
- MCFIGGANS, G. (2004). "DIRECT EVIDENCE FOR COASTAL IODINE PARTICLES FROM LAMINARIA MACROALGAE – LINKAGE TO EMISSIONS OF MOLECULAR IODINE." ATMOS. CHEM. PHYS. **4**: 701–713.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- MCFIGGANS, G., H. COE, ET AL. (2004). "DIRECT EVIDENCE FOR COASTAL IODINE PARTICLES FROM LAMINARIA MACROALGAE - LINKAGE TO EMISSIONS OF MOLECULAR IODINE." ATMOS. CHEM. PHYS. **4**: 701-713.
- MICHAEL, J. V. K., S.S.; SU, M.-C.; LIM, K.P. (2000). " THERMAL RATE CONSTANTS OVER THIRTY ORDERS OF MAGNITUDE FOR THE I + H₂ REACTION." CHEM. PHYS. LETT. **319**: 99-106.
- MISHIMA, J. (1966). REVIEW OF METHYL IODIDE BEHAVIOR IN SYSTEMS CONTAINING AIRBORNE RADIOIODINE A. R. A. D. REPORT.
- MIYAZAKI, S. T., S. (1974). "PHOTOMETRIC STUDY OF N-ATOM WITH CH₃I." MEM. DEF. ACAD., MATH., PHYS., CHEM. ENG. (YOKOSUKA, JPN.).
- MOELWYN-HUGUES, E. A. (1938). "THE HYDROLYSIS OF THE METHYL HALIDE." PROC. ROY. SOC(A164): 295.
- MONKS, P. S., L. J. STIEF, ET AL. (1995). "DISCHARGE FLOW-PHOTOIONIZATION MASS SPECTROMETRIC STUDY OF HOI: PHOTOIONIZATION EFFICIENCY SPECTRUM AND IONIZATION ENERGY." J. PHYS. CHEM. **99**(45): 16566-16570.
- MUN, C. (2007). ETUDE DU COMPORTEMENT DU PRODUIT DE FISSION RUTHENIUM DANS L'ENCEINTE DE CONFINEMENT D'UN REACTEUR NUCLEAIRE, EN CAS D'ACCIDENT GRAVE, THESIS - UNIVERSITE PARIS XI, ORSAY, FRANCE.
- NAKASHIMA, M. AND E. TACHIKAWA (1978). "RELATIVE REACTIVITIES OF RADIOIODINE RELEASES FROM U₃O₈ IN OXYGEN AND HELIUM ATMOSPHERES TOWARD PROPANE." J. NUCL. SCI. TECHNOL. **15**: 849.
- PARDINI, S. P. M., D.S. (1983). "KINETICS OF THE REACTION BETWEEN METHANE AND IODINE FROM 830 TO 1150 K IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF OXYGEN." INT. J. CHEM. KINET. **15**.
- PAYOT, F., T. HASTE, ET AL. (2010). FPT-3 FINAL REPORT, DPAM/DIR-2010-148 - PF IP/10/587.
- PECHTL, S., G. SCHMITZ, ET AL. (2007). "MODELLING IODIDE – IODATE SPECIATION IN ATMOSPHERIC AEROSOL: CONTRIBUTIONS OF INORGANIC AND ORGANIC IODINE CHEMISTRY." ATMOS. CHEM. PHYS. **7**: 1381-1393.
- POLETIKO, C., D. JACQUEMAIN, ET AL. (1999). "THE VOLATILITY OF IODINE FROM IRRADIATED IODIDE SOLUTIONS IN THE PRESENCE OR ABSENCE OF PAINTED SURFACES: MODELLING WORK ON THE IODE CODE AT IPSN." NUCL. TECH. **126**(2): 215-227.
- POSTMA, A. K. AND R. W. ZAVADOSKI (1972). REVIEW OF ORGANIC IODIDE FORMATION UNDER ACCIDENT CONDITIONS IN WATER-COOLED REACTOR. WASH, BATTELLE PACIFIC NORTHWEST LABORATOIRES.
- RAY, G. W. AND R. T. WATSON (1981). "KINETICS STUDY OF THE REACTIONS OF NO WITH FO, CLO, BRO, AND IO AT 298 K." J. PHYS. CHEM. **85**.
- S. FURUYAMA, D. M. G. A. S. W. B. (1969). "KINETIC STUDIES OF THE REACTIONS CH₂I₂ + HI ⇌ CH₃I + I₂ AND 2 CH₃I ⇌ CH₄ + CH₂I₂ THE HEAT OF FORMATION OF THE IODOMETHYL RADICAL " CHEMICAL KINETICS **1**(3): 283-296.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- SAIZ-LOPEZ, A. (2004). "NOVEL IODINE CHEMISTRY IN THE MARINE BOUNDARY LAYER." GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS **31**.
- SANDER, S. P. (1986). "KINETICS AND MECHANISM OF THE IO + IO REACTION." J. PHYS. CHEM. **90**.
- SAUNDERS, R. W. (2005). "FORMATION PATHWAYS AND COMPOSITION OF IODINE OXIDE ULTRA-FINE PARTICLES." ENVIRON. CHEM. **2**: 299-303.
- SAUNDERS, R. W. AND J. M. C. PLANE (2005). "FORMATION PATHWAYS AND COMPOSITION OF IODINE OXIDE ULTRA-FINE PARTICLES." ENVIRON. CHEM. **2**: 299-303.
- SILLESEN, A. R., E.; PAGESBERG, P. (1993). " KINETICS OF THE REACTIONS $H+C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$, $H+C_2H_5 \rightarrow 2CH_3$ AND $CH_3+C_2H_5 \rightarrow$ PRODUCTS STUDIED BY PULSE RADIOLYSIS COMBINED WITH INFRARED DIODE LASER SPECTROSCOPY." CHEM. PHYS. LETT. **201**: 171 - 177.
- SIMS, H. E., S. DICKINSON, ET AL. (1997). IODINE BEHAVIOUR IN CONTAINMENT: THE REACTION OF IODINE WITH SURFACES, REPORT AEA TECHNOLOGY - ACEX TR-B-06.
- SINGLETON, D. L. C., R.J. (1978). "TEMPERATURE DEPENDENCE OF RATE CONSTANTS FOR THE REACTIONS OF OXYGEN ATOMS, O(3P), WITH HBR AND HI." CAN. J. CHEM. **56**.
- SONNENKALB, M. AND G. POSS (2009). THE INTERNATIONAL TEST PROGRAMME IN THE THAI FACILITY AND ITS USE FOR CODE VALIDATION. EUROSAFE FORUM, NOVEMBER 2ND AND 3RD, SHERATON HOTEL, BRUSSELS, BELGIUM.
- STULL, D. R. (1947). "VAPOR PRESSURE OF PURE SUBSTANCES ORGANIC COMPOUNDS." IND. ENG. CHEM. **39**: 517-540.
- SULLIVAN, J. H. (1959). "RATES OF REACTION OF HYDROGEN WITH IODINE." J. CHEM. PHYS. **30**.
- SULLIVAN, J. H. (1962). "RATES OF REACTION OF HYDROGEN WITH IODINE. II." J. CHEM. PHYS. **36**.
- SUNDER, S., C. WREN, ET AL. (1985). "RAMAN SPECTRA OF I4O9 FORMED BY THE REACTION BETWEEN IODINE AND OZONE." J. OF RAMAN SPECTROSCOPY **16**: 424-426.
- TANG, I. N. AND A. W. CASTELMAN (1970). "KINETICS OF INDUCED DECOMPOSITION OF METHYL IODIDE IN AIR." J. PHYS. CHEM. **74**(22): 3933-3939.
- TAYLOR, P. (2001). TRANSIENT FORMATION OF ORGANIC IODIDES: INTERPRETATION AND MODELLING, NT IPSN/DRS/SEMAR N°00-019.
- TERUEL, M. A., T. J. DILLON, ET AL. (2004). "REACTION OF O(3P) WITH THE ALKYL IODIDES: CF₃I, CH₃I, CH₂I₂, C₂H₅I, 1-C₃H₇I AND 2-C₃H₇I." P H Y S . C H E M . C H E M . P H Y S . **6**: 2172-2178.
- TUCCERI, M. E., T. J. DILLON, ET AL. (2005). "A LASER PHOTOLYSIS-RESONANCE FLUORESCENCE STUDY OF THE REACTIONS: $I+O_3 \rightarrow IO+O_2$,

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

- O+I₂→IO+I, AND I+NO₂+M→INO₂+M AT 298 K." PHYS. CHEM. CHEM. PHYS. **7**: 1657 - 1663.
- TURNIPSEED, A. A., M. K. GILLES, ET AL. (1995). "LIF DETECTION OF IO AND THE RATE COEFFICIENTS FOR I + O₃ AND IO + NO REACTIONS." CHEM. PHYS. LETT. **242**: 427-434.
- VAN DORSSELAERE, J. P. (2008). APPLICATIONS OF ASTEC INTEGRAL CODE IN THE SARNET NETWORK, PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ENGINEERING, ICONE 16, MAY 11 - 15, ORLANDO, FLORIDA, UNITED STATES.
- VAN DORSSELAERE, J. P., P. CHATELARD, ET AL. (2010). "VALIDATION STATUS OF THE ASTEC INTEGRAL CODE FOR SEVERE ACCIDENT SIMULATION." NUCL. TECH. **170**(3): 397-415.
- VAN DORSSELAERE, J. P., S. PIGNET, ET AL. (2005). DEVELOPMENT AND ASSESSMENT OF ASTEC CODE FOR SEVERE ACCIDENT SIMULATION, 11TH NURETH, POPES PALACE CONFERENCE CENTER, AVIGNON, FRANCE, OCTOBER 2-6.
- VAN DORSSELAERE, J. P., C. SEROPIAN, ET AL. (2009). "THE ASTEC INTEGRAL CODE FOR SEVERE ACCIDENT SIMULATION." NUCL. TECH. **165**(3): 293-307.
- VIEROW, K., Y. LIAO, ET AL. (2004). "SEVERE ACCIDENT ANALYSIS OF A PWR STATION BLACKOUT WITH THE MELCOR, MAAP4 AND SCDAP/RELAP5 CODES." NUCL. ENG. DES. **234**(1-3): 129-145.
- VIKIS, A. C. AND R. MACFARLANE (1985). "REACTION OF IODINE WITH OZONE IN THE GAS PHASE." J. PHYS. CHEM. **89**: 812-815.
- WANG, Y. C., S. J. WANG, ET AL. (2010). "ANALYSIS OF PRESSURIZER LEVEL CONTROL SYSTEM USING MAAP4 CODE." NUCL. ENG. DES. **240**(1): 160-165.
- WEBER, G., - J. A. H, ET AL. (2006). COCOSYS AND ASTEC ANALYSES OF IODINE MULTI6COMPARTEMENT TESTS IN THE THAI FACILITY. INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ENGINEERING. USA.
- WEINGARTNER, E., H. BURTSCHER, ET AL. (1997). "HYGROSCOPIC PROPERTIES OF CARBON AND DIESEL SOOT PARTICLES." ATMOS. ENVIRON., **31**: 2311-2327.
- WHALLEY, L. K. (2007). "DETECTION OF IODINE MONOXIDE RADICALS IN THE MARINE BOUNDARY LAYER USING LASER INDUCED FLUORESCENCE SPECTROSCOPY." J. ATMOS. CHEM. **58**: 19-39.
- WILLIS, D. (1976). "EXCITATION IN THE RADIATION CHEMISTRY OF INORGANIC GASES." INT. J. RADIAT. PHYS. CHEM. **8**: 71-111.
- WREN, J. C., J. PAQUETTE, ET AL. (1986). THE FORMATION AND VOLATILITY OF ORGANICS IODIDES. PROC. OECD SPECIALISTS WORKSHOP ON IODINE CHEMISTRY IN REACTOR SAFETY, AERE-R-11974.
- ZOULALIAN, A. AND E. BELVAL-HALTIER (1998). "INTERACTION BETWEEN MOLECULAR IODINE IN GASEOUS PHASE AND A COAT OF PAINT - INFLUENCE OF TEMPERATURE, HUMIDITY, AND HYDROTHERMAL TREATMENT ON IODINE TRAPPING KINETICS." NUCL. TECH. **122**: 196-210.

CHAPITRE II : ETAT DES CONNAISSANCES

ZOULALIAN, A. AND E. BELVAL-HALTIER (2000). "INTERACTION BETWEEN MOLECULAR IODINE IN A GAS PHASE AND PAINTS AGED IN A NUCLEAR POWER PLANT." NUCL. TECH. **130**: 362-371.

CHAPITRE III : SECTION EXPERIMENTALE

Ce chapitre présente le système PF-RF (Photolyse Flash – Résonance Fluorescente) que nous avons reçu et mis au point minutieusement durant la première partie de cette thèse. Il est décrit de façon détaillée afin de mettre à profit la démarche du montage. Cette phase m'a permis d'acquérir une connaissance solide en matière de l'ingénierie chimique, notamment sur la mise en œuvre d'un système de haute précision et de découvrir le fossé entre théorie et pratique.

INTRODUCTION

La méthodologie expérimentale couple la production des radicaux par Photolyse Flash (PF) et la détection sensible résolue en temps des produits ou des réactifs en utilisant la technique de détection spectroscopique, la Résonance Fluorescente (RF).

Etant donné que l'évolution des espèces transitoires doit être suivie en temps réel, donc sur l'échelle de temps, la technique de détection doit impérativement répondre au changement extrêmement rapide de concentration avec une haute précision. La PF-RF est capable de satisfaire ce besoin. Inventée en 1960, la technique d'analyse PF-RF a été considérablement améliorée à travers les années et devenue un outil de diagnostic puissant pour des études de cinétique en raison de sa haute sensibilité, de sa haute sélectivité et de sa nature non-intrusive. En effet, le principe de cette technique consiste, d'une part, à générer les radicaux dont nous voulons étudier la cinétique en photolysant un précurseur présent dans le milieu réactionnel ; d'autre part, à suivre en temps réel l'évolution des radicaux par l'intermédiaire d'un signal représentant la variation de leurs concentrations. Elle est idéale pour mesurer les constantes cinétiques des réactions élémentaires, radical-molécule et atome-molécule en phase gazeuse.

1 Système PF-RF en détail

Le système PF-RF présenté sur la Figure III- 1 s'organise en trois parties :

- (1) Le système d'injection : il permet d'ajuster la concentration du réactif (CH_3I , CH_2I_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, CHI_3 , $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ et $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$) et du précurseur des radicaux $\cdot\text{O}$ et $\cdot\text{OH}$ (O_3 ou $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ respectivement) en phase gazeuse.
- (2) Le réacteur dont l'intérieur est le milieu réactionnel et où a lieu la production des radicaux libres ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}\dots$), puis l'excitation de ces radicaux libres avec une Lampe Résonante (LR) et enfin la réaction entre ces radicaux libres et les réactifs.
- (3) Le système de commande et de détection : il sert à collecter le signal issu de la résonance fluorescente émise par les radicaux $\cdot\text{OH}$ ou $\text{O}\cdot$ et le suivre, *in situ*, en fonction du temps.

Ces 3 parties sont décrites plus précisément ci-dessous.

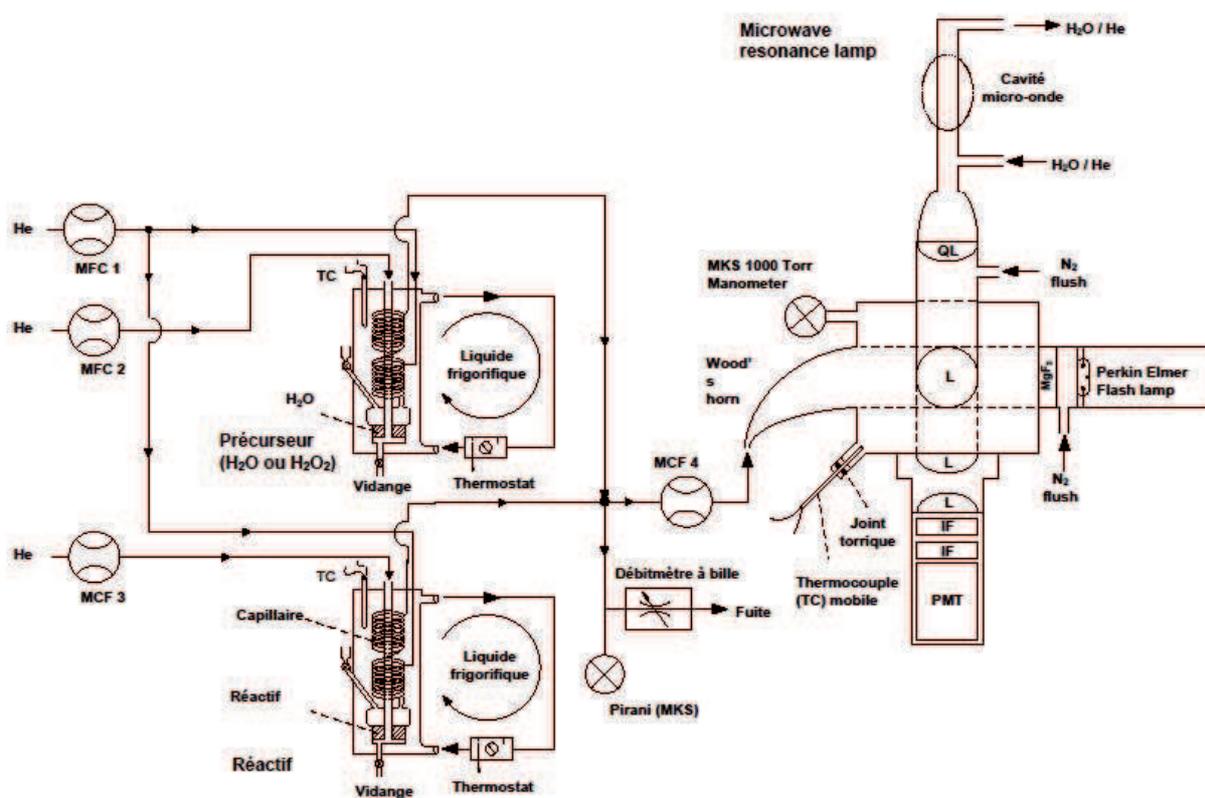


Figure III- 1 : Système Flash Photolyse – Résonance Fluorescente

(PMT: photo-multiplicateur (photo multiplier tube); L: lentille en quartz anti-réflexion ou MgF_2 (Pour l'excitation de $\cdot OH$ ou $\cdot O$, respectivement) ; IF: filtres d'interférence utilisé pour l'observation des $\cdot OH$ ne laissant passer que les longueurs d'onde proches de 308 nm (interférence filtre) ; QL: lentille en quartz (quartz Lens) ou CaF_2 (pour la détection de $\cdot OH$ ou $\cdot O$, respectivement); MCF: régulateur de flux massique (mass flow contrôler); TC: thermocouple de Type J)

1.1 Système d'injection

Le système d'injection est composé de

- deux saturateurs et deux bains-maries permettant d'obtenir une concentration suffisante et précise de H_2O et du réactif (CH_3I , CH_2I_2 , C_2H_5I , CHI_3 , 1- C_3H_7I et 2- C_3H_7I) via la loi d'Antoine.
- quatre contrôleurs/régulateurs de flux massique préalablement calibrés permettant de contrôler les débits des différents réactifs gazeux afin d'ajuster la concentration de réactif en phase gazeuse dans le milieu réactionnel.

La Figure III- 2 montre schématiquement le système d'injection et un saturateur tous deux disposés sous la hotte aspirante (F. Witte, E. Urbanik et al. 1986) pour des raisons de sécurité.

CHAPITRE III : SECTION EXPERIMENTALE

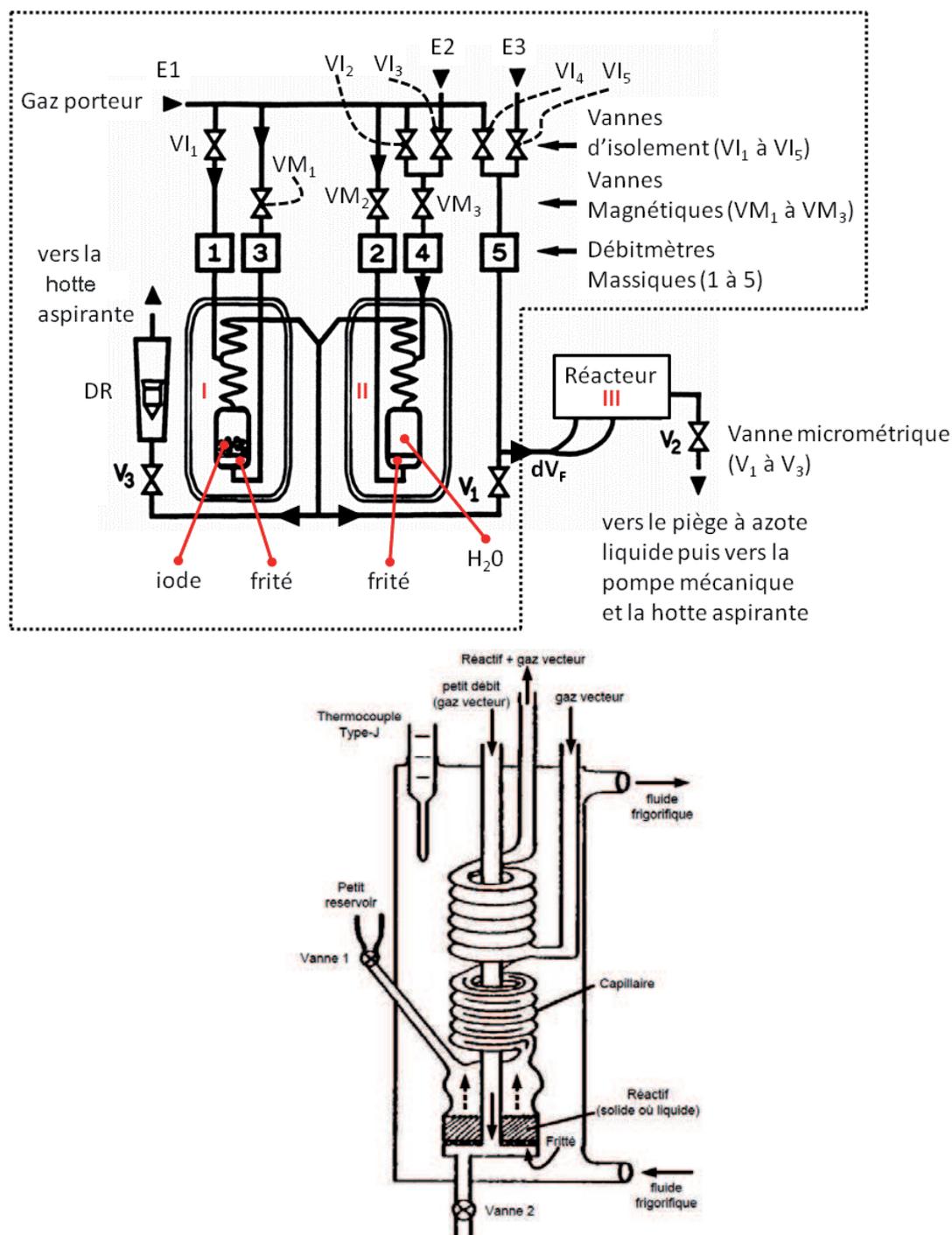


Figure III- 2 : le système d'injection (haut) comprenant deux saturateurs (bas)

Ces saturateurs ont été conçus et développés à l'Université de Bayreuth et sont destinés à générer des flux gazeux de réactifs suivants

- CH_3I , CH_2I_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, CHI_3 , $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ et $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$
- H_2O ou H_2O_2 en cas d'études concernant le radical OH.

CHAPITRE III : SECTION EXPERIMENTALE

Pour les études avec le radical $O(^3P)$, O_3 est utilisé et directement introduit en utilisant un générateur d'ozone externe à ce dispositif d'injection.

Les saturateurs sont isolés par deux enceintes indépendantes en pyrex, munies d'une double paroi. Le réfrigérant utilisé est l'éthylène glycol. Deux bains-marie (VMR[®]) permettent d'ajuster la température dans les saturateurs indépendamment l'un de l'autre. La température est mesurée avec un thermocouple de type-J introduit dans l'éthylène glycol à l'intérieur de la double paroi.

Quatre contrôleurs de débit massique (Bronkhorst[®]) sont positionnés aux positions 1, 2, 3 et 4 sur Figure III- 2 dont les débits maximaux sont 50 sccm¹¹, 300 sccm, 10 sccm et 2000 sccm, respectivement. Quatre valves magnétiques permettent un double contrôle sur l'ouverture de ces contrôleurs de flux massique.

Le fonctionnement des 2 saturateurs I et II est décrit plus précisément ci-dessous.

Saturateur I : génération d'un flux de réactif dilué :

Nous avons introduit le gaz porteur He dans le système au point [E1] sur Figure III- 2 afin d'amener les réactifs vers le réacteur. Une petite fraction du débit du gaz vecteur passe par la vanne d'isolement magnétique [VM1] dont le débit du gaz est contrôlé par le contrôleur de débit massique [3] (gamme de débit de 0 à 10 sccm). Le gaz entre ensuite dans l'enceinte en pyrex [I] thermostatée et emporte une petite fraction de réactif (en fonction du débit du gaz vecteur et des constantes d'Antoine, i.e., tension du vapeur d'un solide ou liquide en fonction de la température). Ce flux entraîne le vapeur du réactif à entrer ensuite dans un capillaire (d'une longueur d'environ 20 cm). Le diamètre interne du capillaire augmente avec la longueur de la colonne. Quand le diamètre du capillaire atteint 4 mm, ce flux de réactif est rejoint/dilué par un autre flux du gaz vecteur en provenance du contrôleur de débit massique [1] (gamme de débit de 0 à 50 sccm) et la vanne d'isolement [VI1].

Saturateur II (précurseur du radical OH) : génération de flux de vapeur d'eau

De la même façon, une petite fraction du flux du gaz vecteur passe par la vanne d'isolement VM2. Le débit du gaz est ensuite contrôlé par le contrôleur de débit massique [2] (gamme de débit de 0 à 300 sccm). Le débit de gaz qui résulte entre dans l'enceinte en pyrex [II]. Une petite fraction de vapeur d'eau est emportée (en fonction du débit du gaz vecteur et des paramètres Antoine) par le gaz vecteur en provenance du contrôleur de débit massique [2]. Ensuite, le flux du gaz vecteur contenant du vapeur d'eau entre dans un capillaire identique au capillaire du premier saturateur. Quand le diamètre du capillaire atteint 4 mm, le flux de vapeur d'eau est dilué par le flux du gaz vecteur principal en provenance du contrôleur de débit massique [4] (gamme de débit de 0 à 2000 sccm) et les vannes d'isolement VM3, VI2 et/ou VI3 utilisées pour mélanger différents gaz porteurs ou réactifs en provenance de l'entrée.

¹¹ SCCM : standard cubic centimeters per minute

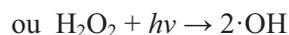
L'entrée des réactifs et de la vapeur d'eau dans le réacteur

Sur la Figure III- 2, les deux flux en provenance des saturateurs [I] and [II] (flux de réactif dilué et de vapeur d'eau) se rejoignent et entrent dans le réacteur [III] par la vanne micrométrique [V1]. Une petite fraction « extra » s'échappe du système par la vanne micrométrique [V3]. Le débitmètre rotatif [DR] permet d'observer qualitativement la fraction du flux du gaz qui s'échappe du système d'introduction et de vérifier que le système d'introduction du réactif et de la vapeur d'eau est en légère surpression. Cela permet d'assurer que le flux en provenance des saturateurs est bien acheminé vers le réacteur. Un autre but de ce système d'échappement est de prévenir tout risque de surpression dans le système qui pourrait l'endommager et d'assurer de meilleures conditions de sécurité pour les expérimentateurs. L'excès du flux est dirigé vers la hotte aspirante. Le débit principal du gaz en provenance des deux saturateurs qui passe par la vanne micrométrique V1 peut être encore dilué par le même gaz porteur [E1] ou un autre gaz réactif [E2] et/ou [E3] en provenance du contrôleur de débit massique [5] et des deux vannes d'isolement [VI4] et/ou [VI5] si nécessaire. Le flux final [dV_F] entre dans le réacteur [III] situé hors de la hotte.

1.2 Lampe Flash

La lampe flash est fabriqué par Perkin® et permet de générer des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ dans le réacteur.

Génération de radicaux OH dans le réacteur via la lampe flash : $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}$



Génération de radicaux O dans le réacteur via la lampe flash : $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \cdot\text{O} + \text{O}_2$

La lampe est connectée à l'aide d'un adaptateur, par le biais duquel un flux d'azote est introduit en permanence pour éviter l'absorption UV sous vide par l'air ambiant. Une fenêtre MgF_2 permet la transmission d'une source de lumière à partir de 120 nm (voir la Figure III- 3), qui est efficace pour la production des radicaux OH ou O à l'intérieur du réacteur.

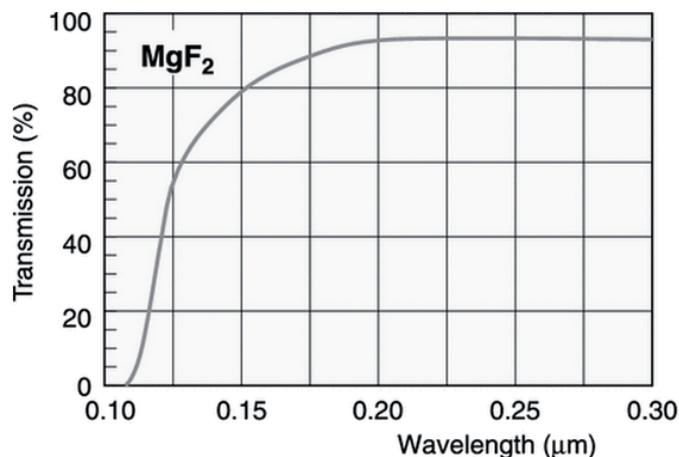


Figure III- 3 : Spectre de transmission de la fenêtre MgF_2

1.3 Lampe de résonance fluorescente (RF)

La lampe RF a été fabriquée par l'atelier de verrerie de l'Université de Bayreuth. Elle permet de créer un rayonnement redirigé vers le réacteur pouvant exciter les radicaux au sein de celui-ci. La création de ce rayonnement est expliquée ci-dessous.

Une radiation d'excitation UltraViolet (UV) sous vide est générée par une décharge micro-onde (MUEGGE®) dans une cavité micro-onde (Ophos Instruments, Inc.) au sein de laquelle circule un flux de gaz composé d'un mélange X/He (X= H₂O ou O₂ pour l'excitation des radicaux ·OH ou ·O, respectivement). Des radicaux excités sont formés dans cette cavité. Leur désexcitation émet un rayonnement qui est dirigé vers le réacteur afin d'exciter les radicaux ·OH ou ·O venant d'être formés par la lampe flash (cf section précédente).

Génération de radicaux ·OH dans la cavité dans la lampe RF : $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{HO}\cdot^* + \text{H}$

Génération de radicaux ·O dans la cavité dans la lampe RF : $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{O}\cdot^*$

Désexcitation de radicaux HO·* dans la cavité dans la lampe RF : $\text{HO}\cdot^* \rightarrow \text{HO}\cdot + h\nu$

Désexcitation de radicaux O·* dans la cavité dans la lampe RF : $\text{O}\cdot^* \rightarrow \text{O}\cdot + h\nu$

La Figure III- 4 montre schématiquement la géométrie, la structure et le spectre émis par ce type de lampe. La désexcitation des radicaux de la cavité provoque un pic du signal à 308nm correspondant à une radiation ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi$). Cette source de radiation excite les radicaux ·OH qui se trouvent à l'intérieur du réacteur et formés par la lampe flash. La désexcitation de ces radicaux émet une radiation fluorescente dont l'intensité observée par un photo-multiplicateur est proportionnelle à la concentration des radicaux. Un circulateur MUEGGE® permet d'éviter que le reflet de la décharge micro-onde endommage le générateur de micro-onde.

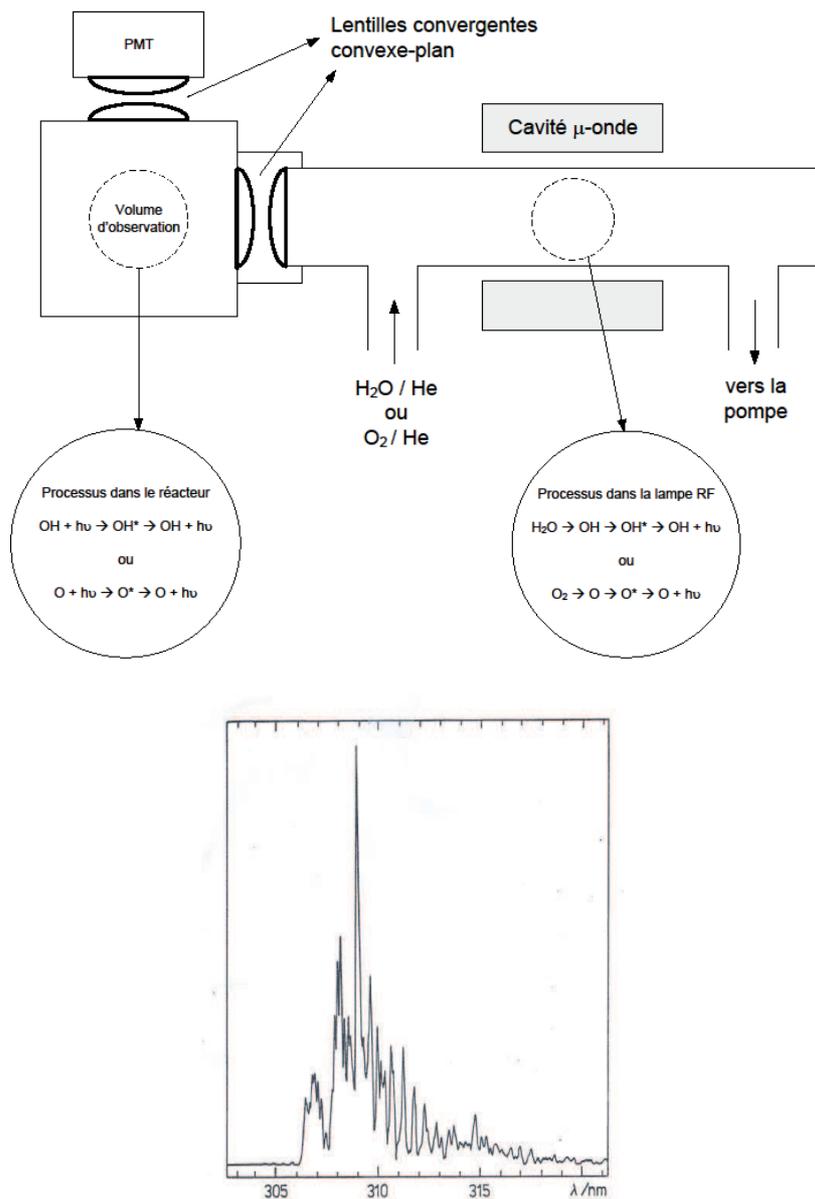


Figure III- 4 : Schéma de la lampe (gauche) et spectre de la lampe RF à 308nm, radical OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$).

1.4 Réacteur

La réaction évolue dans le réacteur, dont les parois sont en aluminium galvanisé noirci. Son volume est d'environ 500 cm³ et les joints sont de type Viton™. Afin d'optimiser l'observation du signal, nous avons utilisé trois Cornes de Wood en pyrex noircies à l'extérieur. L'extérieur du réacteur est entouré de cordons chauffants, alimentés par un régulateur de température Omega® afin de réaliser des expériences à différentes températures. La température est déterminée à l'aide d'un thermocouple Type-J (6mm dia, inox, Omega) introduit au centre du réacteur, sans contact avec les parois. Ces équipements permettent de travailler à des températures comprises entre 298K et 390K.

CHAPITRE III : SECTION EXPERIMENTALE

Pour assurer une pression constante dans le réacteur, le débit de gaz entrant est contrôlé par une vanne HOKE[®]. Un manomètre MKS[®] est employé pour mesurer la pression à l'intérieur du réacteur (MSK 11XX08 Baratron Dual Range Manomètre, 1000Torr). La pression dans le réacteur varie de 10 à 700 Torr. Pour des raisons de sécurité, **la pression maximale du réacteur sera toujours en dessous de la pression atmosphérique afin de confiner le réactif iodé et réduire toute possibilité d'échappement.**

La géométrie du réacteur permet aux radiations en provenance de la lampe résonance fluorescente d'être perpendiculaire à la lampe flash. Le PMT est orthogonal par rapport aux deux faisceaux de recouvrement perpendiculaires (Figure III- 5).

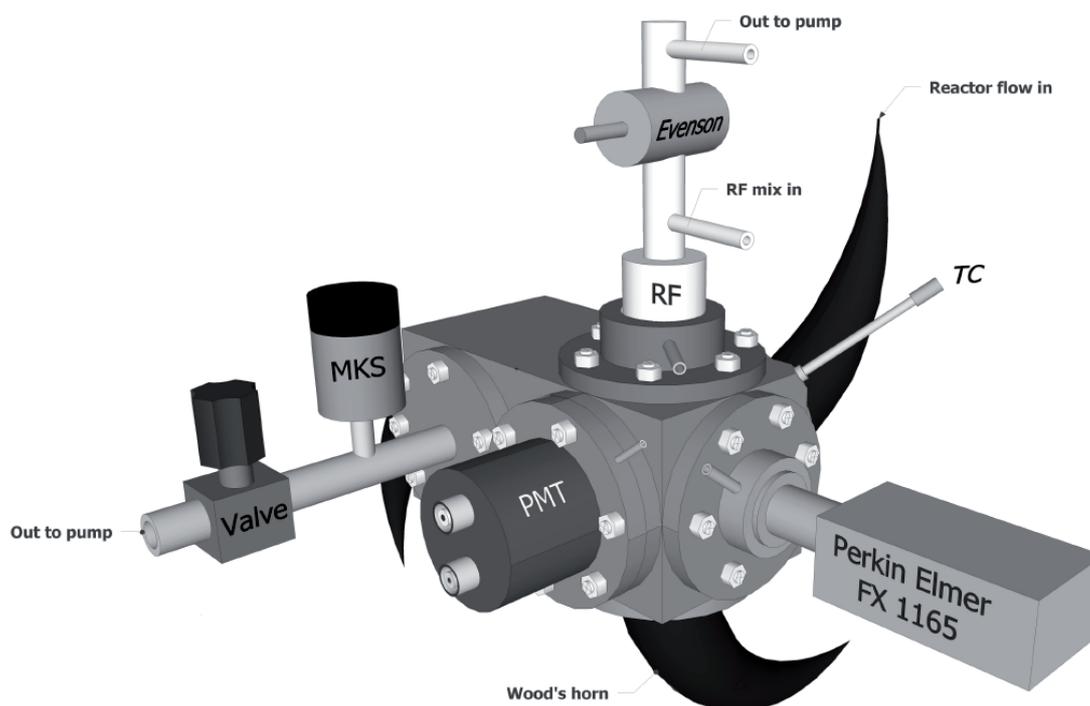


Figure III- 5 : les positions de la lampe flash, de la lampe fluorescente et du PMT

Les trois cornes de Wood sont installées sur le réacteur : un premier en face de la lampe flash, un deuxième en face de la lampe RF et un troisième en face de le Tube Photo-Multiplicateur (PMT) afin de piéger le signal et pour qu'il n'y ait pas de réflexion dérangeant la capture du signal.

1.5 *Système de commande et de détection*

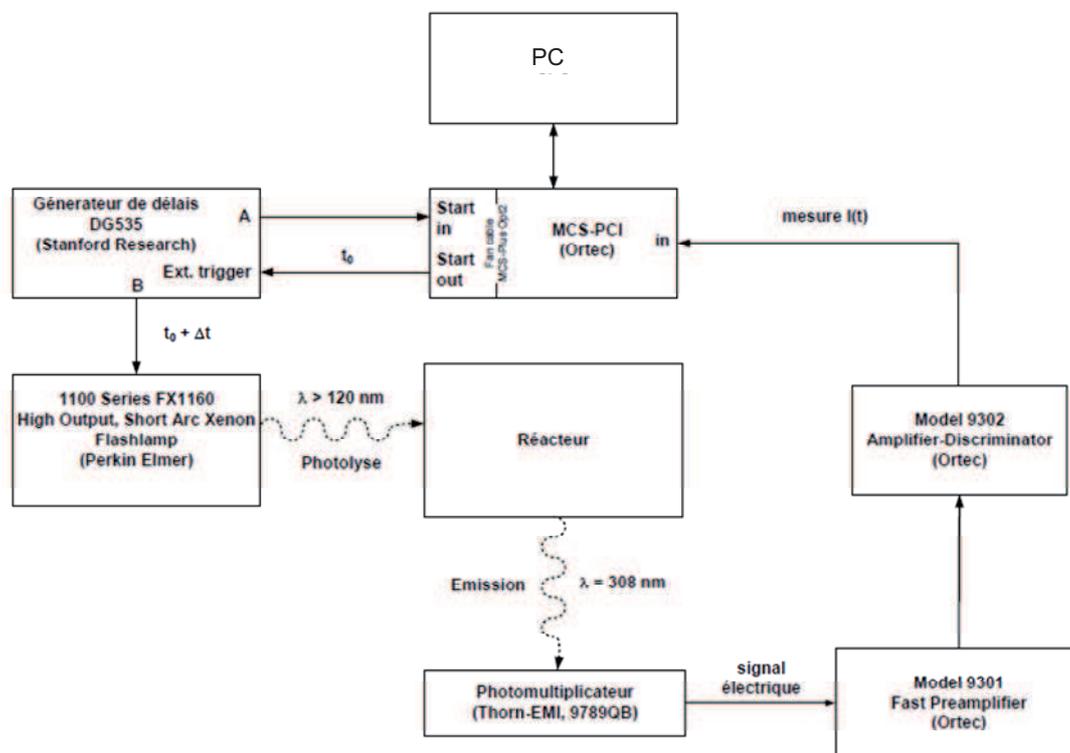


Figure III- 6 : Schémas du système de détection et de contrôle

Le système de détection est composé d'un adaptateur de PMT (photomultiplicateur), un PMT (photomultiplicateur) et une carte multi-signaux d'ORTEC®. Une alimentation NIM BIN est utilisée pour le discriminateur de la carte multi-chaîne d'ORTEC®. Le Figure III- 6 montre schématiquement ce système autour du réacteur. L'ordinateur gère le démarrage de la lampe par l'intermédiaire d'un générateur de pulse de Stanford Research System©, INC. Une source UV sous vide est envoyée dans le réacteur produisant des radicaux libres, l'évolution de ces radicaux est suivie par un PMT qui convertit le signal lumineux en signal électrique, ce signal électrique est ensuite amplifié, discriminé et collecté par la carte multi-chaîne, et finalement enregistré dans l'ordinateur.

1.6 *La detection du Radical ·OH*

Dans le cas du radical ·OH, l'adaptateur liant le réacteur et le PMT (et dédié à ajuster la distance permettant de focaliser le signal sur l'entrée de PMT) a exactement la même fonction qu'un objectif photographique. Il se compose de deux lentilles en quartz et un filtre à 308 nm, son spectre d'absorption est sur la Figure III- 7. On voit que le filtre transmet les longueurs d'onde « λ » autour de 308nm, ce qui correspond à la radiation du radical OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$).

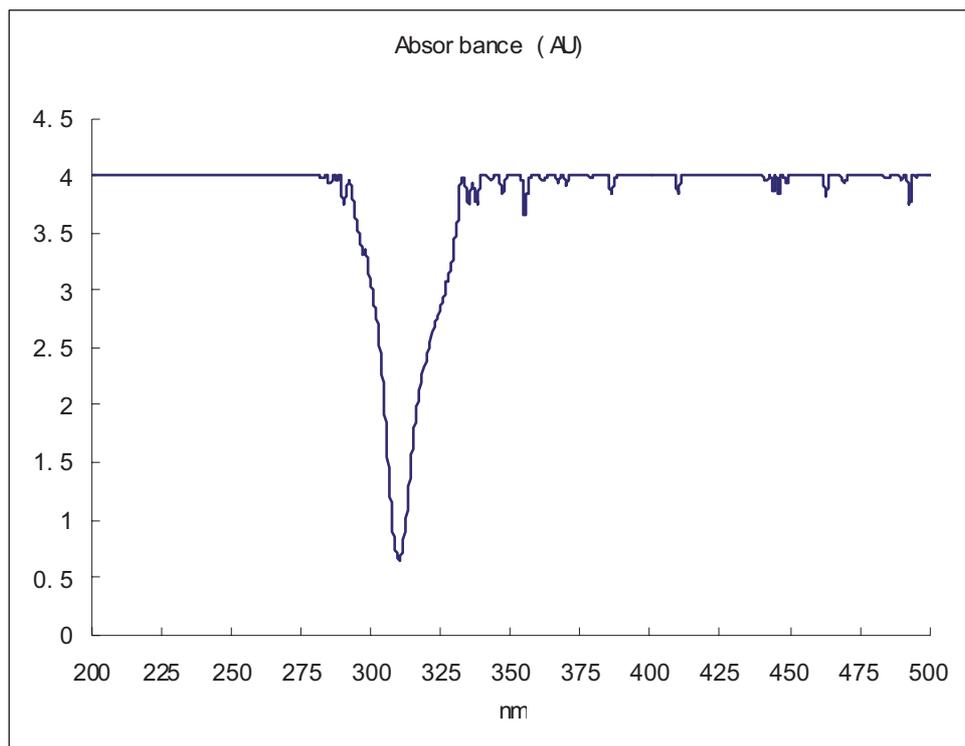


Figure III- 7 Spectre d'absorption du filtre

Le PMT 9798QB que l'on utilise pour l'observation des radicaux OH est fabriqué par ET[®], son spectre d'efficacité montre que la transmission à 308 nm est comprise dans la zone de détection. Son alimentation et housse ont été fabriquées par l'atelier électronique de l'Université de Bayreuth.

1.7 La détection du Radical O·

Un PMT de type C8991 Hamamatsu[®] aveugle solaire est employé afin d'observer la radiation du radical O. Son spectre d'efficacité montre que la transmission à 130 nm est comprise dans la zone de détection. Au lieu d'utiliser les lentilles en quartz, deux lentilles en MgF₂ et deux autres en CaF₂ sont employées, parce que leurs efficacités de transmission sont bonnes pour des longueurs d'onde inférieures à 200nm (cf. Figure III- 3 et Figure III- 8). Figure III- 3. Le principe de détection de ·O est presque le même que celui de ·OH, mais un flux d'azote doit être assuré en permanence, afin d'éviter l'absorption du signal par O₂ présent dans l'air ambiant.

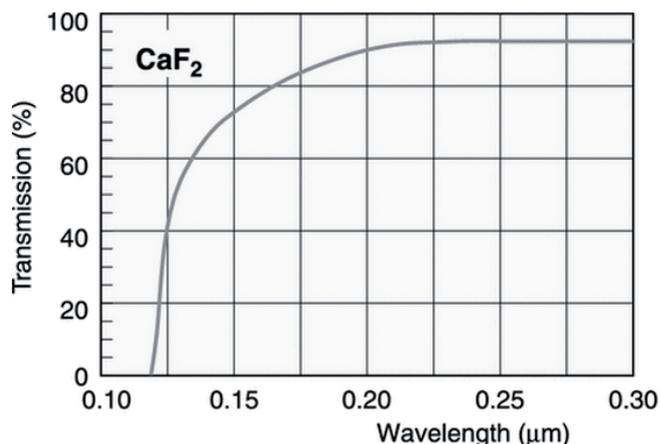


Figure III- 8 : Spectre de transmission de la fenêtre CaF₂

Les principaux éléments d'un PMT sont le tube à vide, la photocathode, les dynodes, et l'anode.

Les photons incidents traversent une photocathode, constituée d'une fenêtre de quartz, sur l'intérieur de laquelle est apposée une fine couche de semiconducteur. Lorsqu'un photon atteint le semiconducteur, il excite un électron de la bande de valence, qui est alors diffusé vers la surface du semiconducteur du fait de la différence de potentiel avec l'extérieur. Une anode collecte les électrons secondaires émis par la dernière dynode ce qui génère un courant électrique qui est recueilli en sortie du photomultiplicateur.

Au final, l'arrivée du photon sur la cathode se traduit par une impulsion de charge suffisamment importante pour être utilisée par un dispositif annexe, composé d'un amplificateur et d'un discriminateur fourni par ORTEC[®], qui sont alimentés par l'alimentation NIM BIN fabriquée par [®]FAST ComTec.

La carte MCS emploie les propriétés piézoélectriques remarquables du minéral de quartz avec une précision de 100 ppm et à grande vitesse de l'électronique numérique pour atteindre une large gamme exacte de paramètres de fonctionnement. Avec le temps de séjour par canal sélectionnable à partir de 100 ns à 1300 secondes, et une longueur variable de balayage de 4 à 65,536 canaux, le temps de balayage ajustable allant de 400 ns à 2.7 ans. Dans notre cas, pour les études de cinétique, l'observation du temps de vie des radicaux OH est de $2 \cdot 10^{-3}$ s à 0.1s. Pour conclure, la carte MCS est l'un des plus importants composants répondant à l'exigence technique.

2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1 Calcul de la concentration des réactifs dans le reacteur

Étant donné que le système PF-RF a pour objectif de déterminer la constante cinétique pour les réactions élémentaires entre les radicaux OH ou O et les iodures organiques, les gammes de concentration en réactifs injectés dans le système PF-RF sont définies selon les besoins des études cinétiques.

La concentration des réactifs est calculée à partir du rapport entre la pression partielle saturante et le débit de gaz vecteur. En bref, le système d'injection permet de fixer le rapport entre le réactif, le précurseur de radical et le gaz vecteur. Après avoir été introduit dans le réacteur, à cause du changement de pression, la concentration est recalculée selon la pression et la température environnantes. Ces deux étapes sont expliquées ci-dessous.

(1) Principe de fonctionnement d'un saturateur

Dans les conditions des gaz parfaits, la pression de vapeur saturante « P_{vs} » est donnée par l'équation d'Antoine:

$$\log P_{vs} = A - \frac{B}{C + T} \quad \text{Equation III 1 : Loi de pression partielle d'Antoine}$$

P_{vs} : Pression saturante de réactif dans le saturateur (Torr)

A, B, C : Constantes d'Antoine

T : Température (K)

La P_{vs} permet alors de calculer les débits massiques à utiliser pour avoir la bonne quantité de réactif : « D_r » à partir de D_2 selon :

$$D_r = D_2 * \frac{P_{vs}}{P_a - P_{vs}} \quad \text{Equation III 2}$$

D_r : Flux de réactif calculé (scm)

D_1, D_2 : Flux déterminé par des contrôleurs de débit massique (scm)

P_a : Pression atmosphérique (Torr)

On peut donc en déduire la pression partielle de réactif « P_{pr} » dans le saturateur selon :

$$P_{pr} = P_a * \frac{D_r}{D_r + D_1 + D_2} \quad \text{Equation III 3}$$

P_{pr} : Pression partielle du réactif dans le saturateur (Torr)

(2) Determination de la concentration des reactifs iodés dans le réacteur

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = -k[\cdot OH][\text{reactif}] - k_{\text{perte}}[\cdot OH]$$

Equation III 6

$$\int_0^t \frac{d[\cdot OH]}{[\cdot OH]} = -\int_0^t [\text{reactif}] dt - \int_0^t k_{\text{perte}} dt$$

En intégrant cette relation, la constante cinétique de pseudo premier ordre k' est la somme de $k[\text{réactif}]$ et k_{perte} :

$$\ln\left(\frac{[\cdot OH]_0}{[\cdot OH]_t}\right) = k[\text{reactif}]t + k_{\text{perte}}t$$

$$\ln\left(\frac{[\cdot OH]_0}{[\cdot OH]_t}\right) = (k[\text{reactif}] + k_{\text{perte}})t$$

Soit

$$k' = k[\text{reactif}] + k_{\text{perte}}$$

Et finalement :

$$[\cdot OH]_t = [\cdot OH]_0 \exp(-k't) \quad \text{Equation III 7}$$

Afin de calculer la constante k , il faut tracer k' en fonction de la concentration du réactif. La pente de la droite correspond à k , la constante cinétique recherchée. Avant de commencer une série de mesures, une vérification de la propreté du réacteur est indispensable. Cette vérification est estimée par k_{perte} en l'absence du réactif qui est dans notre cas, $\sim 10\text{s}^{-1}$ pour $\cdot OH$ et $\sim 25\text{s}^{-1}$ pour $\cdot O$ et qui correspond à l'ordonnée à l'origine.

3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- F. WITTE, E. URBANIK, ET AL. (1986). "TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RATE CONSTANTS FOR THE ADDITION OF HYDROXYL TO BENZENE AND TO SOME MONOSUBSTITUTED AROMATICS (ANILINE, BROMOBENZENE, AND NITROBENZENE) AND THE UNIMOLECULAR DECAY OF THE ADDUCTS. PART 2. KINETICS INTO A QUASI-EQUILIBRIUM." THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY **90**(14): 3251-3259.

**CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE
CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE**

Après avoir évoqué et discuté les connaissances acquises concernant les réactions radicalaires entre les iodures organiques et les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ dans le chapitre II, et expliqué le système expérimental PF-RF que nous avons mis en place (dans le chapitre III), nous allons montrer dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus sur la détermination des constantes cinétiques avec le système PF-RF, ainsi que les conséquences que nous en tirons en terme de simulation numérique d'un accident nucléaire.

Nous avons reconstruit un système PF-RF, qu'il s'agissait de valider dans un premier temps. Pour cette validation, nous avons choisi de commencer le travail sur le radical OH, car il présente le double avantage d'être simple à générer dans le système (photolyse de H_2O vapeur) dans des conditions représentatives de celles d'un accident nucléaire du point de vue des concentrations de vapeur d'eau et sur une large gamme de températures. Nous avons ensuite travaillé sur le radical $\text{O}(^3\text{P})$, pour lequel nous avons également procédé à une étape de validation. Dans ce chapitre, les résultats des études cinétiques expérimentales sont présentés sous forme d'articles publiés, soumis ou en préparation.

- Le premier article (Zhang S., Streckowski R., Bosland L., Monod A., Zetzsch C. Kinetic study of the reaction of OH with CH_3I revisited. *International Journal of Chemical Kinetics*, 43 (10), 547-556, 2011) présente une validation du système expérimental PF-RF sur la cinétique d'oxydation de CH_3I par les radicaux OH en phase gazeuse, en présence de vapeur d'eau à différentes températures, englobant celles qui sont représentatives d'un accident nucléaire.
- Le second article (Zhang S., Streckowski R., Bosland L., Monod A., Zetzsch C. Kinetic study of the reaction of OH with CH_2I_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 11671-11677, 2011) présente des résultats inédits sur la cinétique d'oxydation de CH_2I_2 par les radicaux OH en phase gazeuse en présence de vapeur d'eau dans des conditions représentatives d'un accident nucléaire.
- Le troisième article est en cours de révision (Zhang S., Streckowski R., Monod A., Bosland L., Zetzsch C., Temperature-dependent kinetics study of the reactions of OH with $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$, soumis à *The Journal of Physical Chemistry*). Il présente des résultats inédits sur les cinétiques d'oxydation par OH de trois iodo-alcanes susceptibles de se former dans l'enceinte d'un réacteur nucléaire en cas d'accident grave, dans des conditions de température et de concentration en vapeur d'eau représentatives d'un accident nucléaire.
- Le quatrième article n'a pas encore été soumis (Zhang S., Streckowski R., Monod A., Bosland L., Zetzsch C., Kinetic studies of the $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ and $\text{O}(^3\text{P})$ initiated reactions with CHI_3 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$). Il présente une validation du système expérimental PF-RF sur la cinétique d'oxydation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ par les radicaux $\text{O}(^3\text{P})$ en phase gazeuse, en présence d'ozone, sans vapeur d'eau, et à différentes températures, englobant celles qui sont représentatives d'un accident nucléaire. Cette étude présente ensuite des résultats inédits sur les cinétiques d'oxydation de CHI_3 par les radicaux OH (uniquement à température ambiante, en présence de vapeur d'eau) et $\text{O}(^3\text{P})$ (en présence d'ozone, sans vapeur d'eau, sur une large gamme de température, englobant celles qui sont représentatives d'un accident nucléaire). Cette étude se termine par une discussion qui compare les résultats obtenus entre l'oxydation par

OH et par O(³P) de tous les iodo-alcanes étudiés.

Nous nous sommes ensuite intéressés à deux codes de simulation numérique (IODE et IODAIR) destinés à calculer le comportement et la spéciation des espèces iodées au cours d'un accident grave, qui sont actuellement utilisés par l'IRSN. Etant donné que ces deux codes et modèles associées ne sont pas construits de la même façon, nous avons effectué une inter-comparaison de la constante de destruction de CH₃I en phase gazeuse dans le but de mettre en avant les différences et de les expliquer. En utilisant le code IODAIR, une étude approfondie sur les réactions productrices et consommatrices des radicaux ·OH et ·O a permis de mettre à jour le rôle dominant de certaines constantes cinétiques. Une nouvelle réaction concernant la production des oxydes d'iode a été rajoutée dans le code IODAIR, et son impact a ainsi été évalué. Au final, l'influence de la concentration initiale des iodures organiques et de leur spéciation sur la production des oxydes d'iode est étudiée.

1 KINETIC STUDY OF THE REACTION OF OH WITH CH₃I

REVISITED

Shaoliang Zhang,^{a,b} Rafal. S. Strekowski^{a*,b} Loïc Bosland,^a Anne Monod,^b and Cornelius Zetzsch,^c

International Journal of Chemical Kinetics Volume 43, Issue 10, pages 547–556, 2011

^a Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, DPAM / SEMIC / LETR, Cadarache, France

^b Université Aix-Marseille 1, LCP, UMR-6264, 3 Place Victor Hugo - Case 29, 13331 Marseille Cedex 3, France. Fax (+33) (0)4 91 10 63 77; Tel: (+33) (0) 13 55 10 40; E-mail: rafal.strekowski@univ-provence.fr

^c Atmos. Chem. Research Lab, BAYCEER, University of Bayreuth, Dr.-Hans-Frisch-Str. 1-3, D-95448 Bayreuth, Germany. Fax (+49) 921 555 729, Tel: (+49) 921 555 726

Abstract

A flash photolysis – resonance fluorescence (FP-RF) technique has been employed to investigate the kinetics and mechanism of the reaction of OH($X^2\Pi$) radicals with CH₃I over the temperature and pressure ranges 295 - 390 K and 82 - 303 Torr of He, respectively. The experiments involved time-resolved RF detection of the OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ transition at $\lambda=308$ nm) following FP of H₂O/CH₃I/He mixtures. The OH($X^2\Pi$) radicals were produced by FP of H₂O in the vacuum-UV at wavelengths $\lambda > 115$ nm using a commercial Perkin-Elmer Xe flash lamp. Decays of OH in the presence of CH₃I are observed to be exponential, and the decay rates are found to be linearly dependent on the CH₃I concentration. The measured rate coefficients for the reaction of OH with CH₃I are described by the Arrhenius-expression $k_{OH+CH_3I} = (4.1 \pm 2.2) \times 10^{-12} \exp [(-1240 \pm 200)K / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The implications of the reported kinetic results for understanding the CH₃I chemistry of both atmospheric and nuclear industry interests are discussed.

Introduction

First detected by Lovelock and coworkers,¹ methyl iodide (CH₃I) is the most abundant organic iodine compound present in the Marine Boundary Layer (MBL). Until recently CH₃I was thought to be the main natural source of gaseous organic iodine accounting for more than 90% of the atmospheric organic iodine budget. Mostly emitted from the ocean, field observations suggest CH₃I average mixing ratios are 0.4 to 4 pptv²⁻⁸ although mixing ratios as high as 43 pptv³ have been reported in coastal sites associated with high

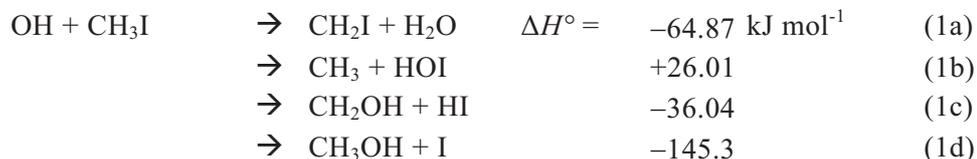
biological activity. Atmospheric sources of CH₃I include marine phytoplankton,⁹ biomass and fossil fuel burning and chemical industry.¹⁰ Since CH₃I begins to photolyse at wavelengths <400 nm,^{11,12} the atmospheric fate of CH₃I is mostly governed by photolysis ($\tau_{\text{photolysis}} = 2$ to 8 days).^{11,12} However, at high chlorine atom concentrations, *i.e.* [Cl]= 1×10^5 atoms cm⁻³,^{13,14} CH₃I may react with atomic chlorine at rates to compete with photolysis.¹⁵ Minor contributions to the loss processes in the troposphere are the gas-phase reactions with O(³P)¹⁶⁻¹⁸ and OH¹⁹⁻²¹ radicals. Atmospheric CH₃I destruction leads to a release of atomic iodine into the atmosphere that could be involved in catalytic destruction of tropospheric ozone,¹⁰ thus, having a direct effect on the oxidative capacity of the atmosphere, or in the oxidation of other trace species emitted from the oceans, *i.e.*, dimethyl sulfide (DMS) to dimethyl sulfoxide (DMSO).²²

More recently, the reactivity of methyl iodide has gained increased interest in the nuclear industry in order to better understand chemical processes responsible for the formation of volatile CH₃I and I₂ within a containment area of a nuclear reactor resulting from a hypothetical severe nuclear power plant accident. Among all of the possible “released” fission products, volatile iodine has the highest radiological health impact, *i.e.*, the isotope ¹³¹I that is known to bind to the thyroid gland. The quantity of volatile iodine containing compounds (I₂, CH₃I and iodine oxides) that would be released to the environment is, therefore, a major security and public health issue.²³

Iodine radiochemistry is particularly complex due to its oxidation number (from -1 to +7), and many international research programs have been launched over the years to predict iodine behavior during a hypothetical severe accident scenario. As a result, the International Phebus Fission Product program (Phebus) was launched in 1988 to study the degradation of a core reactor and the transport of fission products and their release into the containment area of the reactor. The ongoing objective of the Phebus program is to reduce the uncertainty in the speciation and quantity of fission products that may be released into the environment if a major nuclear power plant accident were to occur and three successive confinement barriers were to be broken. One of the results of this program was that the CH₃I is partly destroyed in the reactor containment area through complex mechanisms under irradiation involving air and steam radiolytic products such as OH and O radicals. The products of CH₃I destruction are thought to be iodine oxides even if their speciation and kinetics of formation have never been measured under “real” accident conditions. Further, many important aspects of the chemical and physical phenomena that were measured during the Phebus experiment were not predicted.²³ The ability of the analytical and field measurement community to accurately determine the concentrations of reactive free radicals has evolved to the point where detailed comparisons of analytical and field data with photochemical models is limited by the accuracy of rate coefficients for key reactions. For this reason, new kinetic studies of important chemical processes that focus on high accuracy are needed. Since the major oxidant product from the air radiolysis under accident conditions is hydroxyl radical, there is a need for carrying out kinetic and mechanistic studies of the reaction of OH radical with CH₃I.

Background

The gas-phase reaction of OH radical with CH₃I has been investigated by several authors with differing results.^{19,20,22,24} The reaction of OH radicals with CH₃I has several energetically accessible reaction products:^{25,26}



The room temperature rate coefficients for the reaction of OH radicals with CH₃I obtained by various investigators are compared in Table 1.

Table 1. Comparison of reported room temperature rate coefficients for the reaction of OH radicals with CH₃I.

Reference	Detection technique	k ₁ ^{1,2}
Garraway, 1981, ²⁴	Flash photolysis with laser induced fluorescence	27±2
Brown <i>et al.</i> , 1990, ¹⁹	Fast-flow discharge system with resonance fluorescence	7.2±0.7
Gilles <i>et al.</i> , 1996 ¹⁶	Laser induced fluorescence flow tube technique	12±4
Marshall <i>et al.</i> , 1997, ²⁷	Theoretical study	12 [†] 5.0 [‡]
Cotter <i>et al.</i> , 2003, ²⁰	Fast-flow discharge system with resonance fluorescence	9.9±2

The first kinetic study of the reaction of OH radicals with CH₃I dates back to 1980's. In 1981 Garraway obtained a very high rate coefficient $k_1=(27\pm 2)\times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ at room temperature.²⁴ This author used a flash photolysis with time-resolved absorption photometric detection of OH radicals to study reaction (1).²⁴ The high rate coefficient obtained by Garraway is probably best explained by high flash energy used (of a few kJ) leading to undesired photolysis of CH₃I and secondary chemistry.²⁴ One room temperature study of (1) in nitrogen buffer gas was carried out by Gilles *et al.*¹⁶ These authors used a laser induced fluorescence flow tube technique to study reaction (1) and obtained $k_1=(12\pm 4)\times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ at $T=298\text{K}$.¹⁶ The only temperature dependence study of the reaction of OH radicals with CH₃I was carried out in 1990 by Brown *et al.*¹⁹ These authors used a fast-flow discharge system with resonance fluorescence detection of OH radicals to study reaction (1) in the temperature range 271-423 K and over the pressure range 1.7-5.0 Torr in He buffer gas and obtained a rate coefficient $k_1=(7.2\pm 0.7)\times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ at room temperature, a rate coefficient that is almost 4 times lower than the value obtained by Garraway nine years before.¹⁹ Moreover, Brown *et al.* suggested that channels (1a) and (1b) were most plausible to occur and measured an activation energy, E_a for reaction (1) of $(9.3\pm 1.7) \text{ kJ mol}^{-1}$.¹⁹ The only theoretical study of reaction (1) was carried out by Marshall *et al.*²⁷ These authors used transition state theory analyses to

obtain *ab initio* rate constant $k_1=12\times 10^{-14}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹ using second order Møller-Plesset frequencies and 5.0×10^{-14} cm³molecule⁻¹s⁻¹ using Hartree-Fock frequencies.²⁷ Also, these investigators predicted that the major product channel for reaction (1) was (1a) and that the reaction channel (1b) was negligible compared with (1a). Marshall *et al.* observed no energy barrier to reaction channel (1b) beyond the endothermicity²⁷ and obtained $\Delta_r H^\circ=+23$ kJ mol⁻¹,²⁷ a calculated value that agrees very well with the enthalpy of formation listed above.^{25,26} The latest room temperature experimental study of reaction (1) was carried out by Cotter *et al.*²⁰ These authors used a discharge-flow technique to study reaction (1) and obtained $k_1=(9.9\pm 2.0)\times 10^{-14}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹ at 298 ± 2 K at $p = 1.5$ and 5 Torr of He.²⁰

Accordingly, given somewhat differing room temperature kinetic results for reaction (1) and that, to date, only a single study of the temperature dependence of the reaction (1) has been reported, further kinetic and mechanistic studies of the reaction of OH radicals with CH₃I are warranted. Moreover, two of the experimental studies of the reaction of OH radicals with CH₃I were performed using a discharge-flow technique. In this work, a flash photolysis resonance fluorescence technique is used. Comparison of data using different experimental techniques is important because each technique is subject to different systematic errors.

Details of the experimental procedure that was employed to study the gas phase reaction of OH radicals with CH₃I are given below.

Experimental

While majority of the experiments were performed at the University of Bayreuth, Germany, the room temperature experiments (see Table 2) were performed at the University of Provence I, France, in order to validate a newly acquired system. At both universities, the experimental approach is similar to one employed in a number of other studies of OH reactions of atmospheric interest.²⁸ The experiments involved time-resolved detection of OH radicals by resonance fluorescence spectroscopy following vacuum-UV flash photolysis of H₂O/CH₃I/He, H₂O₂/CH₃I/He, H₂O/He and H₂O₂/He mixtures.²⁹ A schematic diagram of the FP-RF apparatus is shown in Fig. 1. Details of the approach are provided below.

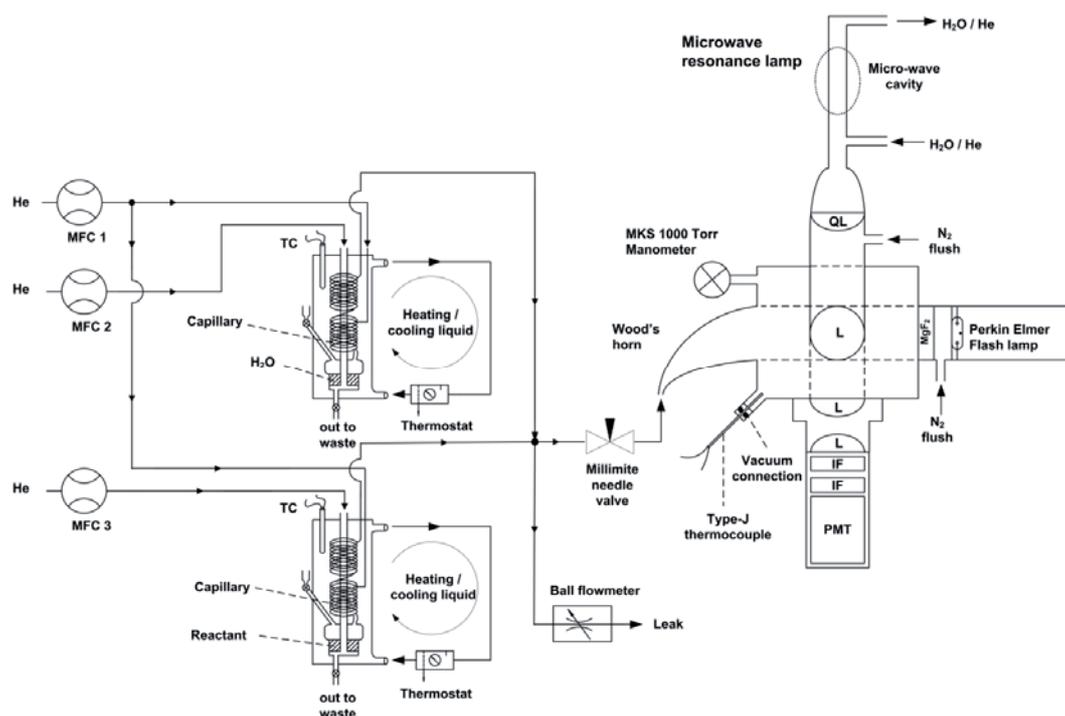


Fig. 1. Schematic representation of the Flash Photolysis Resonance Fluorescence apparatus used to study the reaction of OH radicals with CH_3I . PMT: photomultiplier tube; L: quartz lenses anti-reflection coated for 308 nm; IF: 308 nm Interference filters; QL: quartz lens; MCF: mass flow controller; TC: Type J thermocouple

A black anodized aluminum reaction cell was used in all experiments carried out under precise temperature, pressure and flow conditions. The reaction cell at the University of Bayreuth has been described in detail by Witte *et al.*³⁰ and it was maintained at a constant temperature (± 1 K) by circulating silicone oil from a temperature controlled bath. A platinum resistance thermometer Pt-100 with a stainless steel jacket was inserted into the reaction zone through a vacuum seal, allowing measurement of temperature under precise pressure and flow conditions of the experiments. The reaction cell at the University of Provence was maintained at a constant temperature (± 1 K) by circulating ethylene glycol from a temperature controlled bath and the temperature within the reactor was monitored using a Type-J thermocouple. The reaction cell used at the University of Provence and the gas saturation system (see below) used both at the University of Provence and the University of Bayreuth have been described in detail by Wahner and Zetzsch.³¹ The geometry of the reaction vessel was such that it allowed for the vacuum UV (VUV) beam and the resonance lamp beam to enter perpendicular to one another and the photomultiplier, *i.e.*, the RF detector, to be orthogonal to the overlapping beams. The direction of gas flow was perpendicular to the direction of propagation of both the photolysis VUV beam and the probe radiation beam.

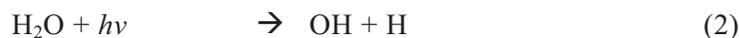
A few initial experiments were performed at the University of Provence using a home made flash lamp with a spark discharge in N_2 with a flash energy of 1 J. However, in most

of the experiments a Perkin Elmer FX high output short arc xenon flashlamp with a < 200 ns flash jitter served as the photolytic light source in both laboratories. The reactant $\text{OH}(X^2\Pi)$ was generated via FP of H_2O . Flash energies ranged from ~ 60 to ~ 540 mJ. Flash energy was calculated based on the discharge capacitance and input voltage. The VUV beam entered the reaction cell through a LiF, MgF_2 or UV grade fused silica window. A resonance lamp mounted at right angle to the photolysis VUV excited the photolytically produced OH radicals in the reaction cell by resonance fluorescence. The resonance lamp at the University of Provence I consisted of a 150 mm by 12 mm outer diameter fused silica tube fitted with a silver plated microwave cavity³² (Ophos Instruments, Inc.) powered by a microwave generator (Muegge, Reichelsheim, MW-GPRYJ1511-300-01, 2.45 GHz, 300 W). A gas mixture of $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ at a pressure of a few Torr total pressure was allowed to flow through the resonance lamp. The electrodeless microwave discharge dissociates H_2O and creates OH radicals. These radicals are then electronically excited to the $A^2\Sigma^+$ state via collisions with either electronically excited helium or free electrons. Since fluorescence is resonant, the $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ radiation leaving the lamp electronically excites $\text{OH}(X^2\Pi)$ radicals present in the reaction vessel. The resulting resonant fluorescence ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) at 308 nm is coupled out of the lamp through a quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{\text{VIS}}=50$ mm) into the reaction cell. The resonance fluorescence light is collected by another anti-reflection coated quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{\text{VIS}}=50$ mm) and passes through two 308 nm interference filters (FWHM, 9 nm) which block any impurity emissions from the resonance lamp radiation and stray light on the axis normal to both the photolysis VUV beam and the resonance lamp beam and is imaged by another quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{\text{VIS}}=50$ mm) onto the photocathode of a photomultiplier tube (Thorn-EMI, 9789QB). Dry nitrogen gas was used to prevent room air from entering the volume between the flash lamp and the reaction cell. The signal was processed using photon-counting techniques in conjunction with multichannel scaling (EG&G Ortec, model ACE MCS) and accumulated in a PC.

All experiments were carried out under “slow flow” conditions with a linear flow rate of about 17 cm s^{-1} and a VUV repetition rate of 0.2 to 1 Hz. The gas mixture within the detection volume was replenished between VUV flashes. The reactor temperature was varied from 295 K to 390 K over the pressure range 82 Torr to 303 Torr.

Concentrations of CH_3I and H_2O in the reaction mixture were calculated from the Antoine constants, mass flow rates and total pressure. The Antoine equations for H_2O and CH_3I used in this study are $\log_{10}[\text{P}(\text{bar})] = 5.40221 - [1838.675 / (\text{T}(\text{K}) - 31.737)]$ ³³ and $\log_{10}[\text{P}(\text{bar})] = 4.15540 - [1177.780 / (\text{T}(\text{K}) - 32.058)]$ ³⁴, respectively. The initial OH radical concentration was not directly measured but was determined experimentally at room temperature using the water-vapor UV-photolysis calibration technique and oxygen actinometry as described in detail by Dusanter *et al.*³⁵ and Faloona *et al.*³⁶ Briefly, this technique uses direct photolysis of water vapor at atmospheric pressure. It was assumed

that the photolysis of water leads to the production of equal amounts of OH radicals and H atoms (Reaction 2).



The initial hydroxyl radical concentration, $[\text{OH}]_0$ was calculated from the following relationship.^{35,36}

$$[\text{OH}]_0 = \Phi_{\text{OH}} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \times [\text{H}_2\text{O}] \times (F \times t) \quad (\text{I})$$

where Φ_{OH} is the quantum yield for OH production from VUV photolysis of H_2O , $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ is the absorption cross section for H_2O , F is the flash lamp fluence and t is the photolysis time. It was assumed that $\Phi_{\text{OH}} = 1$.³⁷ The absorption cross section for H_2O , $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, varies between 0.5×10^{-18} and $8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ in the wavelength range from 120 to 180 nm.³⁸ Similar to the work of Rinke and Zetzsch,³⁹ we used $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. In equation (I) above, the product $(F \times t)$ is derived from oxygen actinometry by measuring the concentration of ozone using a commercial ozone analyzer (Environment s.a., O3 41M) following VUV photolysis of a 20% O_2/N_2 reaction mixture.^{40,41}

$$[\text{O}_3] = \Phi_{\text{O}_2} \times \sigma_{\text{O}_2} \times [\text{O}_2] \times (F \times t) \quad (\text{II})$$

where $\Phi_{\text{O}_2}=2$ is the photolysis quantum yield and σ_{O_2} is the absorption cross section for O_2 . Equation (II) above can be rewritten to give the product $(F \times t)$:

$$(F \times t) = [\text{O}_3] \times 2 \times [\text{O}_2] \times \sigma_{\text{O}_2} \quad (\text{III})$$

The absorption cross section for O_2 , σ_{O_2} , varies between 2×10^{-17} and $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ in the wavelength range from 120 to 180 nm.³⁸ In this work, σ_{O_2} was taken to be $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.³⁸ Substituting the product $(F \times t)$ from equation (III) into equation (I) gives $[\text{OH}]_0$. We conservatively estimate a maximum value of $[\text{OH}]_0 = 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ under the experimental conditions employed.

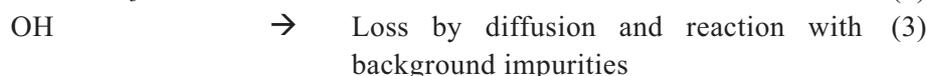
The gases used in this study had the following stated minimum purities: University of Provence - He (Linde Gas) - 99.9999%; University of Bayreuth - He (Rießner) - 99.999%; N_2 (Linde Gas) - 99.9995%. The liquid CH_3I (Acros Organics) and H_2O_2 (Peroxid-GmbH) had the stated minimum purities of 99% and 80%, respectively. At the University of Provence deionized water (resistivity $> 18\text{M}\Omega$) was prepared by passing tap water through a reverse osmosis demineralization filter (ATS Groupe Osmose) followed by a commercial deionizer (Milli-pore, Milli-Q). At the University of Bayreuth, deionized water was doubly distilled by a quartz still.

Results and Discussion

All experiments were carried out under pseudo-first order conditions with CH_3I , H_2O and He bath gas in excess over OH radicals where $10^3 \times [\text{OH}]_0 \approx [\text{CH}_3\text{I}]$. Data were obtained over the temperature and pressure ranges 295 - 390 K and 82 - 303 Torr, respectively.

The OH radical temporal evolution was monitored following VUV flash photolysis of a reaction mixture containing H_2O (photolyte), CH_3I (reactant) and He (buffer). The

processes that control the temporal evolution of OH are the following :



Since $[\text{CH}_3\text{I}]$ was much larger than $[\text{OH}]_0$, observed OH temporal profiles followed the pseudo-first-order rate law:

$$\ln([\text{OH}]_0 / [\text{OH}]) = (k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_0)t \quad (\text{IV})$$

In equation (IV) the decay rate k_0 is the OH disappearance rate in the absence of CH_3I . The value of k_0 is basically the sum of the first order rate coefficients for the reaction of OH radicals with its precursor, H_2O , and any impurities in the He bath gas, reaction with background impurities that find their way into the reaction mixture via small leaks and/or via diffusion through a small amount of Teflon tubing in the apparatus plumbing, and the diffusion of OH radicals out of the detection zone. $\text{OH}(X^2\Pi)$ is unreactive toward He and does not react readily with H_2O .⁴²

Some typical $\text{OH}(X^2\Pi)$ temporal profiles, observed following flash photolysis of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{I}/\text{He}$ mixtures are shown in Fig. 2.

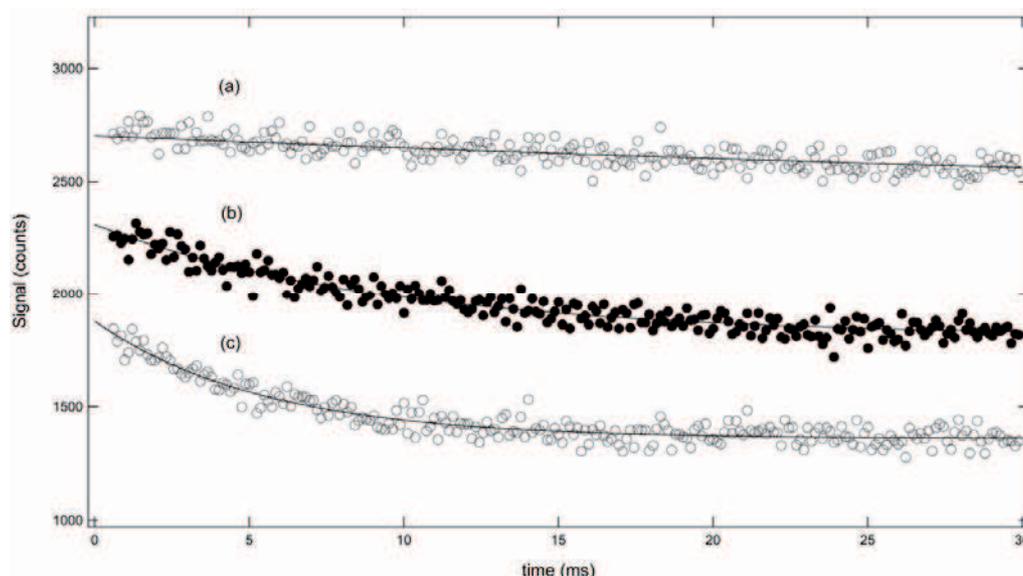


Fig. 2. Typical OH decay temporal profiles observed in studies of reaction (1) employing 187 Torr of He buffer gas. Experimental conditions: $T = 303 \text{ K}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2.11 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$; $[\text{CH}_3\text{I}] =$ in units of $10^{15} \text{ molecules cm}^{-3} =$ (a) 0, (b) 0.84, (c) 16.7. Number of flashes = (a) 200, (b) 200, (c) 200. Solid lines are obtained from least squares analyses that give the following best fit parameters (considering the Poisson distribution of the counts): k' in units of s^{-1} (a) 14, (b) 106, (c) 186. The plots have been displaced vertically for clarity.

For the kinetic experiments carried out at the University of Provence, the observed OH

signal in the presence and absence of the reactant (CH_3I) was exponential. However, the kinetic experiments carried out on the flash photolysis system at the University of Bayreuth showed a second exponential component on time scales greater than 100 ms when CH_3I was added to the system. This secondary component was measured to be 2 to 3 s^{-1} and was observed to be independent of the amount of CH_3I used. It was experimentally verified that this secondary component did not originate from photolysis of CH_3I . Kinetic studies were carried out with the resonance lamp turned on and off and the flash lamp turned on and off. We believe that this secondary exponential component associated with the OH signal is actually the diffusion of OH from the reaction zone and/or secondary reactions of OH with CH_3I impurities. However, further studies into the origin of this secondary component would be of interest.

The bimolecular rate coefficients for removal of OH radicals by CH_3I , $k_1(T)$, were obtained from the variation of k' with $[\text{CH}_3\text{I}]$ at constant $[\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{He}]$ and the Arrhenius expression was used to deduce the temperature dependence of (I). Typical plots for the reaction of OH with CH_3I are shown in Fig. 3.

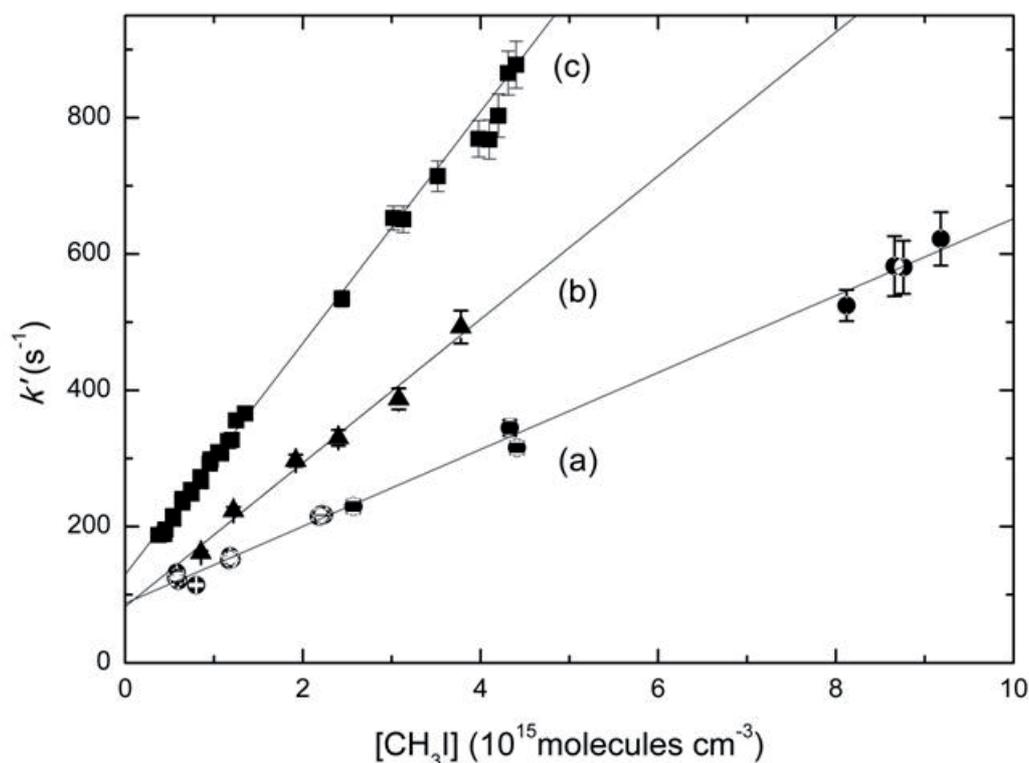


Fig. 3. Plots of k' versus $[\text{CH}_3\text{I}]$ for data obtained at three different temperatures. Fits are obtained from linear least squares analyses and give the following bimolecular rate coefficients in units of $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$: (a) 5.72 ± 0.17 at 295 K, (b) 10.5 ± 1.3 at 323 K, and (c) 16.7 ± 0.6 at 390 K.

The results of all studies of reaction (1) are summarized in Table 2 and an Arrhenius plot for reaction (1) is shown in Fig. 4.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

Table 2. Summary of kinetic data for the reaction of OH with CH₃I in He buffer gas.

<i>T</i>	<i>p</i>	[CH ₃ I]	<i>k'</i> ₀	<i>k₁(T)</i> [‡]
295	188±1	6.2 - 60.3	8	6.18±0.24 [†]
295	188±1	8.1 - 65.3	11	6.34±0.64 ^{†*}
295	188±1	5.8 - 91.8	14	5.72±0.17 ^{**}
303	188±1	15 - 24	60	6.64±0.86
305	187±1	4.55 - 27.1	43	8.05±0.40
323	188±1	8.5 - 37.8	26	10.5±1.3
359	188±1	3.4 - 26.3	17	12.2±0.8
369	82±6	2.5 - 12	10	14.7±1.3
369	303±3	5.1 - 20	14	17.5±2.6
369	303±3	7.4 - 22	16	13.0±2.4 [§]
369	188±1	6.4 - 60.1	52	15.1±0.7
390	188±1	4.0 - 43.0	94	15.9±0.6 [§]
390	188±1	3.8 - 44	90	16.7±0.6

Units are *T* (K); *p* (Torr); [CH₃I] (10¹⁴ molecules cm⁻³); [H₂O]=1.5×10¹⁵ molecules cm⁻³;

[H₂O₂]= 1.5×10¹⁵ molecules cm⁻³; *k₁*±2σ (10⁻¹⁴ cm³molec.⁻¹s⁻¹).

** The OH + CH₃I reaction studied at the University of Provence.

‡ Flash energy = 540 mJ. H₂O was used as an OH radical precursor. MgF₂ window between the flash lamp and the reactor (see text).

† H₂O₂ used as an OH radical precursor.

* Fused silica window between the flash lamp and the reactor (see text).

§ Flash energy = 60 mJ

The following Arrhenius expression is derived from the data:

$$k_1(T) = (4.1 \pm 2.2) \times 10^{-12} \times \exp [(-1240 \pm 200) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Uncertainties in the above expression are 2σ and represent precision only (all data points weighted equally). The uncertainties in the above expression refer to the Arrhenius parameters only. We believe that systematic errors in the determination of *k₁* are small, and conservatively estimate the absolute accuracy of each reported rate coefficient to be ±15% at the 95% confidence level. Assumed contributions to the overall uncertainty are precision, uncertainty in the CH₃I vapor pressure calculations (based on Antoine parameters), and small systematic errors in temperature, pressure, and mass flow rates.

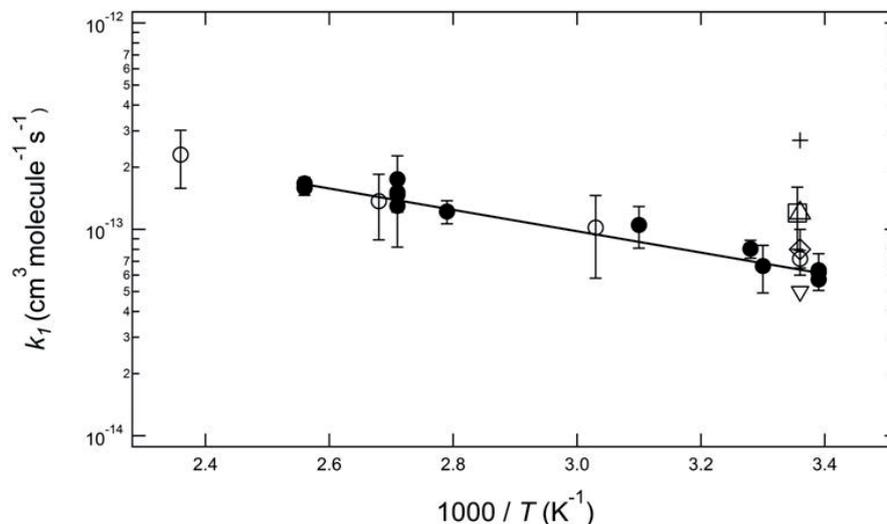


Fig. 4. Comparison of the Arrhenius plots for the reaction of OH with CH₃I obtained in this work (●); Brown *et al.* (○); Gilles *et al.*, (□); Cotter *et al.* (◇); Garraway (+); Marshall *et al.* using Møller-Plesset frequency calculations (△) and Hartree-Fock frequency calculations (▽). The solid line is Arrhenius expression fitted to the rate constant k_1 obtained in this work.

We find that k_1 at ambient temperature is a factor of 4 lower than the first kinetic study reported by Garraway.²⁴ A more recent room temperature study of reaction (1) using a flow-tube system was performed by Cotter *et al.*²⁰ These authors report an upper limit room temperature rate coefficient $k_1 = 9.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ that is 36% faster than one obtained in our study. The only other temperature dependence of k_1 reported to date was studied out by Brown *et al.*¹⁹ using, again, a flow-tube system. The rate coefficient $k_1(T)$ obtained in this study agrees very well with the $k_1(T)$ obtained by Brown *et al.* The obtained rate coefficient for reaction (1) increases slightly with increasing temperature over the range measured. From the Arrhenius plot shown in Fig. 4 an activation energy of $10.2 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ for reaction (1) was calculated. This value for E_a is in good agreement with the activation energy obtained by Brown *et al.* ($9.3 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$).

The possible pressure dependence of reaction (1) was studied by Brown *et al.* and Cotter *et al.* over the pressure range 1.7-5.0 Torr and $p = 1.5$ and 5 Torr, respectively. In this work, reaction (1) was studied over the pressure range 82-303 Torr. Similar to the work of Brown *et al.* and Cotter *et al.*, no pressure dependence was observed over the range measured.

One of potential source of error in the rate coefficient is the potential loss of CH₃I due to photolysis. The effect of photolysis of CH₃I on the kinetics of reaction (1) was verified by varying the flash energy used to produce OH radicals. Also, the flash energy was intentionally reduced by turning down the flash lamp discharge voltage and placing a stack of quartz plates in the flash path to demonstrate that the obtained results did not depend on the initial radical concentration. The flash energy was varied by a factor of 9. By varying the flash energy we cannot conclude that secondary processes resulting from the photolysis of CH₃I did not occur; however, we feel that this secondary chemistry was not important

under the experimental conditions employed. The influence of photolysis of CH₃I on the kinetics of reaction (1) was further verified by changing the type of window on the flash lamp side of the reactor. We did not observe any pronounced effects on the OH radical kinetics when the MgF₂ window was replaced with the LiF or UV grade fused silica window. To further verify possible secondary reactions, 80% w/w H₂O₂ in place of H₂O was used to produce OH radicals in the system. As shown in Table 2, the obtained rate coefficient for reaction (1) that used 80% w/w H₂O₂ as the OH radical precursor is slightly higher than the two other studies that used H₂O as the OH radical precursor. However, the obtained value is well within experimental uncertainties of the two other experiments.

Conclusions

The results reported in this work demonstrate that $k_1(T)$, the rate coefficient for the reaction of OH radicals with CH₃I, is $(4.1 \pm 2.2) \times 10^{-12} \times \exp[(-1240 \pm 200)K/T]$ cm³molecule⁻¹s⁻¹ over the measured temperature range. Under marine troposphere conditions the photolytic loss ($J = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) of CH₃I is predominantly responsible for its destruction where its photolytic lifetime is 2-8 days.^{19 43} In the marine atmosphere, a typical diurnally global averaged OH and Cl number density is 1×10^6 radicals per cm³ and 1×10^5 atoms per cm³, respectively.^{13 44,45} Under these conditions, the lifetime of CH₃I toward destruction by OH (k_1 , this study) and Cl ($k_{\text{Cl}+\text{CH}_3\text{I}} = 1.51 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁵ is approximately 183 days and 77 days, respectively. Not surprisingly, photolysis constitutes the major atmospheric sink for CH₃I on a global scale. However, under certain confined industrial conditions, *i.e.*, typical of a major nuclear power plant accident scenario, the OH number density can be as high as 1×10^9 radicals per cm³ within the nuclear core confinement area.⁴⁶ Under these conditions, the lifetime of CH₃I toward destruction by OH is approximately 263 minutes, *i.e.*, 4.4 hours, at room temperature. In the absence of photolysis and any other radiation in such a confined environment, the reactivity with OH would represent one of the major destruction channels for CH₃I. It appears, therefore, that reaction with OH removes CH₃I from the confined environment under accident conditions that is much faster than photolysis. Reaction (1) should be included in model calculations to better assess possible “released” fission products during a major nuclear accident scenario.

Acknowledgements

The financial support by the Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire is gratefully acknowledged. Cornelius Zetzsch wishes to thank the German Science Foundation for support within the research unit 763 (HaloProc) and the EU for support within the infrastructure EUROCHAMP and the University of Provence for a visiting Professorship. Rafal Strekowski and Shaoliang Zhang gratefully acknowledge support from the

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

EUROCHAMP-2 transnational access infrastructure.

References

- [1]. Lovelock, J. E.; Maggs, R. J.; Wade, R. J. *Nature* 1973, 241, 194-196.
- [2]. Hölscher, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 1839-1845.
- [3]. Oram, D. E.; Penkett, S. A. *Atmos. Environ.* 1994, 28, 1159.
- [4]. Rasmussen, R. A.; Khalil, M. A. K.; Gunawardena, R.; Hoyt, S. D. *J. Geophys. Res.* 1982, 87, 3086-3090.
- [5]. L. J. Carpenter, W. T. S., S. A. Penkett, P. S. Liss, B. Alicke, K. Hebestreit, U. Platt. *J. Geophys. Res.* 1999, 104, 1679-1689.
- [6]. H.-J. Li, Y. Y., H. Akimoto. *J. Geophys. Res.* 1999, 33, 1881-1887.
- [7]. Singh, H. B.; Salas, L. J.; Stiles, R. E. *J. Geophys. Res.* 1983, 3684-3690.
- [8]. Y. Yokouchi, H. M., H. Yamamoto, A. Otsuki, C. Saitoh, Y. Nojiri. *J. Geophys. Res.* 1997, 102, 8805-8809.
- [9]. Karzh, V. D. *Atmos. Environ.* 1984, 18, 2707-2710.
- [10]. W. L. Chameides, D. D. D. *J. Geophys. Res.* 1980, C85, 7383-7398.
- [11]. O. V. Rattigan, D. E. S., R. A. Cox. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997, 93, 2839-2846.
- [12]. Fahr, A.; Nayak, A. K.; Kurylo, M. J. *Chem. Phys.* 1995, 197, 195-203.
- [13]. Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastridge, R. A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M. *Nature* 1998, 394, 353.
- [14]. Chang, C.-T.; Liu, T.-H.; Jeng, F.-T. *Environ. Res.* 2004, 94, 67-74.
- [15]. Cotter, E. S. N.; Booth, N. J.; Canosa-Mas, C. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 402-408.
- [16]. Gilles, M. K.; Turnipseed, A. A.; Talukdar, R. K.; Rudich, Y.; Villalta, P. W.; Huey, L. G.; Burkholder, J. B.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 14005-14015.
- [17]. Teruel, M. A.; Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 2172-2178.
- [18]. Kwong, B. C. L.; Tse, R. S. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 823-827.
- [19]. Brown, A. C.; Canosa-Mas, C. E.; Wayne, R. P. *Atmos. Environ.* 1990, 24A, 361-367.
- [20]. Cotter, E. S. N.; Canosa-Mas, C. E.; Manners, C. R.; Wayne, R. P.; Shallcross, D. E. *Atmos. Environ.* 2003, 37, 1125-1133.
- [21]. Garraway, J.; University of Edinburgh: Edinburgh, 1981.
- [22]. Barnes, I.; Becker, K.-H.; Carlier, P.; Mouvier, G. *Int. J. Chem. Kinet.* 1987, 19, 489-501.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- [23]. Kärkelä, T.; Holm, J.; Auvinen, A.; Zilliacus, R.; Kajolinna, T.; Tapper, U.; Glänneskog, H.; Ekberg, C. Proceedings of ICAPP'10 2010, 1094-1091.
- [24]. Garraway, J. Ph.D. Thesis; University of Edinburgh: Edinburgh, 1981.
- [25]. Seetula, J. A. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 455-460.
- [26]. Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Keller-Rudek, H.; Wine, P. H.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L. JPL Publication 06-2 2006, A1-A9.
- [27]. Marshall, P.; Misra, A.; Berry, R. J. Chem. Phys. Lett. 1997, 265, 48-54.
- [28]. Koch, R.; Knispel, R.; Elend, M.; Siese, M.; Zetzsch, C. Atmos. Chem. Phys. 2007, 7, 2057-2071.
- [29]. Stuhl, F.; Niki, H. J. Chem. Phys. 1972, 57, 3677-3679.
- [30]. Witte, F.; Urbanik, E.; Zetzsch, C. J. Phys. Chem. 1986, 90, 325-3259.
- [31]. Wahner, A.; Zetzsch, C. J. Phys. Chem. 1983, 87, 4945-4951.
- [32]. Davis, D.; Braun, W. Appl. Opt. 1968, 7, 2071-2074.
- [33]. O. C. Bridgeman, E. W. A. J. Heat Transfer 1964, 86, 279-286.
- [34]. Stull, D. R. Ind. Eng. Chem. 1947, 39, 517-540.
- [35]. Dusanter, S.; Vimal, D.; Stevens, P. S. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2007, 7, 12877-12926.
- [36]. Faloon, I. C.; Tan, D.; Leshner, R. L.; Hazen, N. L.; Frame, J. B.; Simpas, C.; Harder, H.; Martinez, M.; Carlo, P. D.; Ren, X.; Brune, W. H. J. Atmos. Chem. 2004, 47, 139-167.
- [37]. Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Keller-Rudek, H.; Wine, P. H.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L.; Jet Propulsion Laboratory, C. I. o. T., Ed.; National Aeronautics and Space Administration: Pasadena, California, 2006.
- [38]. Okabe, H., Ed. Photochemistry of Small Molecules; Wiley: New York, 1978.
- [39]. Rinke, M.; Zetzsch, C. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie 1984, 88, 55-62.
- [40]. Heard, D. E.; Pilling, M. J. Chem. Rev. 2003, 103, 5163-5198.
- [41]. Holland, F.; Hofzumahaus, A.; Schäfer, J.; Kraus, A.; Pätz, H. W. J. Geophys. Res. 2003, 108, 8246.
- [42]. Dubey, M. K.; Mohrschladt, R.; Donahue, N. M.; Anderson, J. G. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 1494-1500.
- [43]. Zafiriou, O. C. J. Geophys. Res. 1974, 79, 2730-2732.
- [44]. Prinn, R. G.; Weis, R. F.; Miller, B. R.; Huang, J.; Alyea, F. N.; Cunnold, D. M.; Fraser, P. J.; Hartley, D. E.; Simmonds, P. G. Science 1995, 269, 169-172.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- [45]. Singh, H. B.; Kasting, J. F. J. *Atmos. Chem.* 1988, 7, 261-286.
- [46]. Sims, H. E. In technical report prepared for and on behalf of British Energy Generation Ltd, addressing Nuclear Research Issue 2.6.1 : NNL/BE00728/06/10/172NRS/CHEM/BEGL/P(09)056; National Nuclear Laboratory, 2009.

2 KINETIC STUDY OF THE REACTION OF OH WITH CH₂I₂

Shaoliang Zhang,^{a,b} Rafal. S. Strekowski^{*,b} Loïc Bosland,^a Anne Monod,^b and Cornelius Zetzsch,^c

Physical Chemistry and Chemical Physics, 2011, 13, 11671-11677

^a Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, DPAM / SEMIC / LETR, Cadarache, France

^b Université Aix-Marseille 1, LCP, UMR-6264, 3 Place Victor Hugo - Case 29, 13331 Marseille Cedex 3, France. Fax (+33) (0)4 91 10 63 77; Tel: (+33) (0) 13 55 10 40; E-mail: rafal.strekowski@univ-provence.fr

^c Atmos. Chem. Research Lab, BAYCEER, University of Bayreuth, Dr.-Hans-Frisch-Str. 1-3, D-95448 Bayreuth, Germany. Fax (+49) 921 555 729, Tel: (+49) 921 555 726

Abstract

Flash photolysis (FP) coupled to resonance fluorescence (RF) was used to measure the absolute rate coefficients (k_1) for the reaction of OH(X²Π) radical with diiodomethane (CH₂I₂) over the temperature range 295 - 373 K in 175 and 188 Torr of He. The experiments involved time-resolved RF detection of OH (A²Σ⁺ → X²Π transition at $\lambda = 308$ nm) following FP of the H₂O/CH₂I₂/He mixture. The OH(X²Π) radicals were produced by FP of H₂O in the vacuum-UV at wavelengths $\lambda > 120$ nm using a commercial Perkin-Elmer Xe flash lamp. Decays of OH in the presence of CH₂I₂ are observed to be exponential, and the decay rates are found to be linearly dependent on the CH₂I₂ concentration. The results are described by the Arrhenius-expression k_1 (296 - 374 K) = $(4.24 \pm 0.52) \times 10^{-11} \exp[-(670 \pm 20)K/T]$ cm³ molecule⁻¹s⁻¹. The implications of the reported kinetic results for understanding the atmospheric chemistry of CH₂I₂ are discussed.

Keywords:

Resonance fluorescence, Flash photolysis, Hydroxyl radical, Diiodomethan

Introduction

The tropospheric importance of iodine was first suggested in 1980 by Chameides and Davis [1]. Major sources of atmospheric iodine are believed to be of macroalgal origin releasing organoiodine compounds into the Marine Boundary Layer (MBL) [2, 3]. Other sources of atmospheric iodine are believed to be volatile organoiodine compounds (VOIC), namely CH₂I, CH₂I₂ and CH₂CI that are produced photochemically at the sea-air interface [2, 3, 4, 5]. Recently, a new and purely chemical VOIC source was proposed that is independent of biological generation and that depends on the presence of atmospheric ozone, dissolved iodide and dissolved organic matter [6]. Martino *et al.* showed that very reactive VOICs, namely

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

CH₃I, CH₂I₂ and CH₂ClI are produced by the sea surface reaction of ozone with dissolved iodide and subsequent reaction of HOI with organic constituents [6]. Diiodomethane (CH₂I₂) is one of the key organoiodine compounds of biogenic and photochemical origin that appears to be of central importance to understanding MBL iodine chemistry. Field observations suggest CH₂I₂ average mixing ratios range from 0.05 to 0.46 ppt [2, 7]. Since the CH₂I₂ absorption wavelengths overlap well the actinic flux wavelength distribution, the atmospheric fate of CH₂I₂ is mainly governed by photodissociation ($\tau_{\text{photolysis}} =$ to 11.9 minutes) [8, 9, 10]. Other tropospheric CH₂I₂ loss processes include the gas-phase reactions with O(³P) [11], NO₃ [12], Cl [13] and OH radicals [14]. Atmospheric CH₂I₂ destruction leads to the formation of reactive iodine compounds that are now known to be involved in the depletion of ozone in the troposphere and the Polar Regions [8]. Further, CH₂I₂ itself and its reactive products are implicated in the generation of aerosols in coastal areas [8, 15].

In addition to atmospheric interest, the reactivity of CH₂I₂ has recently gained increased interest in the nuclear industry in order to better understand chemical processes responsible for the formation of molecular iodine and iodine oxides resulting from hypothetical severe nuclear power plant accident. Among all of the possible "released" fission products, volatile iodine has the highest radiological health impact, i.e., the isotope ¹³¹I that is known to bind to the thyroid gland. The quantity of volatile iodine containing compounds, namely I₂, organic iodides and iodine oxides, that would be released to the environment is, therefore, a major security and public health issue.

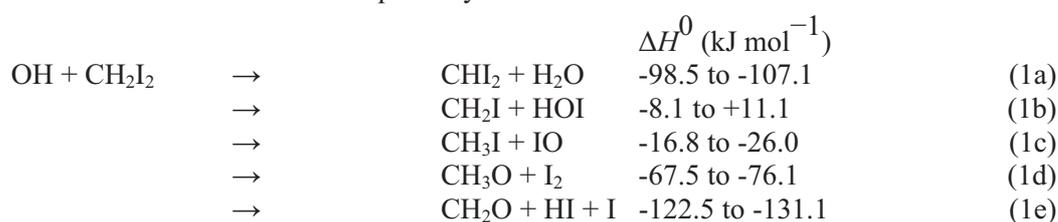
Iodine radiochemistry is particularly complex and many international research programs have been launched over the years to predict iodine behavior during a severe accident scenario. As a result, the International Phebus Fission Product program (Phebus) was launched in 1988 to study the degradation of a core reactor, the transport of fission products and their release into the reactor containment volume [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. Its objective is to reduce the uncertainty in the speciation and quantity of fission products that may be released into the environment if a major nuclear power plant accident were to occur, releasing some fission products in the environment. One of the results of this program was that short chain organic iodides are formed such as CH₃I and CH₂I₂, henceforth RI, under irradiation from the painted surfaces of the reactor containment and then partly destroyed by radiations through complex mechanisms involving air and steam radiolytic products such as HO and O radicals. The products of RI destruction are thought to be iodine oxides even if their speciation, mechanisms and kinetics of formation have never been formally determined and measured under "real" or representative accident conditions. The ability of the field measurement community to accurately determine the concentrations of reactive free radicals has evolved to the point where detailed comparisons of field data with photochemical models is limited by the accuracy of rate coefficients for key reactions. For this reason, new kinetic studies of important chemical processes that focus on high accuracy are needed. Since one of the major oxidant product from the air radiolysis under accident conditions is hydroxyl radical, there is a need for carrying out kinetic and mechanistic studies of the reaction of OH radical with CH₂I₂.

Another concern is that release of radioisotopes into the global iodine circulation is likely to have negative public health and environmental impacts [23, 24]. For example, the release of ¹²⁹I liquid wastes discharges into the environment (Eastern English Channel) is well documented [25]. The radionuclides are known to accumulate in certain alginates that are used

in food industry and cosmetics or directly in agriculture as fertilizing agents [24]. Moreover, similar to the situation listed above, these marine macroalgae are known to emit volatile short lived organoiodides in the atmosphere. Also, macroalgae are an important feeding source for a number of marine herbivores [26], therefore, an important initial trophic level in the food chain.

Background

The photodissociation and gas-phase reactions of NO_3 and $\text{O}(^3\text{P})$ radicals with CH_2I_2 have been investigated by several authors [8, 9, 10, 11, 12]. The adduct formation from the gas-phase reaction of Cl radicals with CH_2I_2 was studied by Enami et al. [13]. To date no kinetic data are available for the reaction of OH radicals with CH_2I_2 and only one theoretical study reports on the mechanism for the title reaction. The reaction of OH radicals with CH_2I_2 can occur via a number of reactive pathways:



Thermochemical information used to obtain the above heats of reaction is taken from JPL Publication 06-2 [27] and Louis et al. [14] and references therein. The literature enthalpy values used to calculate the enthalpies of reaction (1) are shown in Table 1.

Table 1: Literature heats of formation values used to calculate enthalpies for reaction (1) at $T=298$ K.

Compound	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	References
OH	38.987±1.21	[28]
	37.28±0.29	[27]
CH ₂ I ₂	108.1	[29]
	118.4±0.1	[27]
H ₂ O	-241.826±0.042	[28]
HOI	-59.2±3.3	[30]
	-69.6±5.4	[27]
IO	115.9±5.0	[27]
I ₂	62.42±0.08	[27]
HI	26.50±0.10	[27]
I	106.76±0.04	[27]
CHI ₂	290.4	[29]
CH ₃ I	14.4±0.5	[31]
	13.76±3.8	[27]
CH ₃ O	17.15±3.8	[27]
CH ₂ O	-108.7±0.05	[27]

In this Letter we report the results of a kinetic study of reaction (1). Total rate coefficients for OH radical removal by CH_2I_2 , $k_1(T)$, are reported as a function of temperature (295–373 K) in 175 and 188 Torr of He; this represents the first temperature-dependent kinetics study of OH + CH_2I_2 reaction. Details of the experimental approach that was employed to study k_1 are given below.

Experimental approach

All experiments were performed at two places, the University of Bayreuth, Germany, and the University of Provence, France. At both universities, the experimental approach is similar to one employed in a number of other studies of OH reactions of atmospheric interest [32]. The experiments involved time-resolved detection of OH radicals by resonance fluorescence spectroscopy following vacuum-UV flash photolysis of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{I}_2/\text{He}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ mixtures [33]. The schematic of the FP-RF apparatus is shown in Figure 1. Details of the approach are provided below.

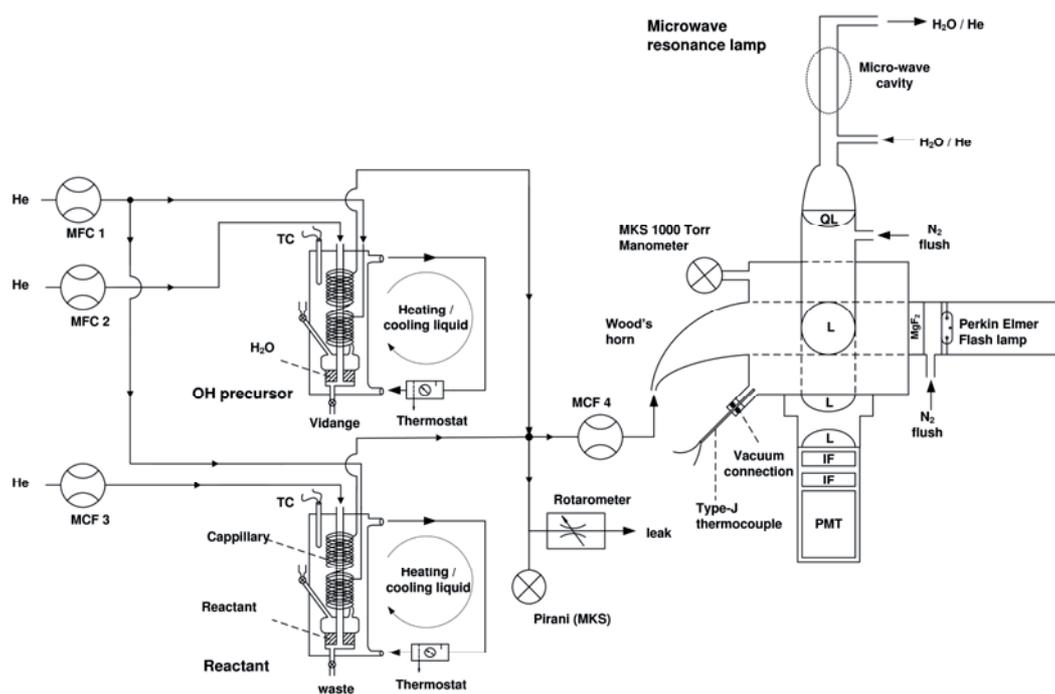


Fig. 1: Schematic representation of the Flash Photolysis Resonance Fluorescence apparatus used to study the reaction of OH radicals with CH_2I_2 . PMT: Photomultiplier tube; L: Quartz lenses anti-reflection coated for 308 nm; IF: 308 nm interference filters; QL: Quartz lens; MCF: Mass flow controller; TC: Type J thermocouple

A black anodized aluminium reaction cell was used in all experiments carried out under precise temperature, pressure and flow conditions. The reaction cell at the University of

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

Bayreuth is described in detail by Witte et al. [34] and was maintained at a constant temperature (± 1 K) by circulating silicone oil from a thermostated bath. A platinum resistance thermometer Pt-100 with a stainless steel jacket was inserted into the reaction zone through a vacuum seal, allowing measurement of temperature under precise pressure and flow conditions of the experiments. The reaction cell at the University of Provence was maintained at a constant temperature (± 1 K) using a heating ribbon (FGR Series, Newport Omega) connected to a temperature controller (CN400 Series, Newport Omega) and the temperature within the reactor was monitored using a Type-J thermocouple. The reaction cell used at the University of Provence and the gas saturation system (see below) used both at the University of Provence and the University of Bayreuth have been described in detail by Wahner and Zetzsch [35]. The geometry of the reaction vessel was such that it allowed for the vacuum UV (VUV) beam and the resonance lamp beam to enter perpendicular to one another and the photomultiplier, *i.e.*, the RF detector, to be orthogonal to the overlapping beams. The direction of gas flow was perpendicular to the direction of propagation of both the photolysis VUV beam and the probe radiation beam.

In all experiments, a Perkin Elmer FX high output short arc xenon flashlamp with a < 200 ns flash jitter served as the photolytic light source in both laboratories. The reactant $\text{OH}(X^2\Pi)$ was generated via FP of H_2O . Flash energies ranged from ~ 60 to ~ 540 mJ. Flash energy was calculated based on the discharge capacitance and input voltage. The VUV beam entered the reaction cell through a MgF_2 window. A resonance lamp mounted at right angle to the photolysis VUV excited the photolytically produced OH radicals in the reaction cell by resonance fluorescence. The resonance lamp at the University of Provence I consisted of a 150 mm by 12 mm outer diameter fused silica tube fitted with a silver plated microwave cavity [36] (Ophos Instruments, Inc.) powered by a microwave generator (Muegge, Reichelsheim, MW-GPRYJ1511-300-01, 2.45 GHz, 300 W). A gas mixture of $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ at a pressure of a few Torr total pressure was allowed to flow through the resonance lamp. The electrodeless microwave discharge dissociates H_2O and creates OH radicals. These radicals are then electronically excited to the $A^2\Sigma^+$ state via collisions with either electronically excited helium or free electrons. Since fluorescence is resonant, the $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ radiation leaving the lamp electronically excites $\text{OH}(X^2\Pi)$ radicals present in the reaction vessel. The resulting resonant fluorescence ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) at 308 nm is coupled out of the lamp through a quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{\text{vis}}=50\text{mm}$) into the reaction cell. The resonance fluorescence light passing is collected by another anti-reflection coated quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{\text{vis}}=50\text{mm}$) and passes through two 308 nm interference filters (FWHM, 9 nm) which block any impurity emissions from the resonance lamp radiation and stray light on the axis normal to both the photolysis VUV beam and the resonance lamp beam and is imaged by another quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{\text{vis}}=50\text{mm}$) onto the photocathode of a photomultiplier tube (Thorn-EMI, 9789QB). Dry nitrogen gas was used to prevent room air from entering the volume between the flash lamp and the reaction cell. The signal was processed using photon-counting techniques in conjunction with multichannel scaling (EG&G Ortec, model ACE MCS) and accumulated in a PC.

All experiments were carried out under "slow flow" conditions with a linear flow rate of about 17 cm s^{-1} and a VUV repetition rate of 0.8 Hz. The gas mixture within the detection

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

volume was replenished between VUV flashes. The reactor temperature was varied from 295 K to 373 K in 175 Torr and 188 Torr He buffer.

Concentrations of H₂O and CH₂I₂ in the reaction mixture were calculated from the given vapor pressures, mass flow rates and total pressure. The Antoine equation for H₂O used in this study is $\log_{10}[P(\text{bar})] = 5.40221 - [1838.675 / (T(\text{K}) - 31.737)]$ [37]. The vapor pressure of CH₂I₂ is reported to be 1.2 Torr at $T=298$ K [38].

The OH radical concentration was not directly measured but was calculated based on experimentally measured and certain known parameters, namely flash energy, flash lamp wavelength range, [H₂O], [CH₂I₂] and total pressure. The approximation of the initial concentration of OH, [OH]₀, has been described in detail by Rinke and Zetzsch [39]. Briefly, [OH]₀ is observed to be proportional to the flash energy and at low H₂O concentrations the [OH]₀ is observed to be proportional to the H₂O partial pressure. The resonance fluorescence signal was accumulated in the memory of the MCS card at a 5 ms dwell time. The resonance fluorescence signal is then corrected for background, quenching by H₂O and He [40, 41] and the quenching rate constants for H₂O and He [39]. The corrected intensities are observed to be proportional to the [OH]. Relative [OH]₀ signal is observed to be at its maximum at ~0.5 Torr H₂O partial pressure [42]. At 0.05 Torr H₂O pressure and 540 mJ flash energy we estimate [OH]₀ ~ 7×10^9 cm⁻³ under the experimental conditions employed.

Another determination of [OH]₀ was performed at room temperature using the water-vapor UV-photolysis calibration technique and oxygen actinometry as described in detail by Dusanter *et al.* [43] and Faloona *et al.* [44]. Briefly, this technique uses direct photolysis of water vapor at atmospheric pressure. The photolysis of water leads to the production of an equal amounts of OH radicals and H atoms (Reaction 2).



The initial hydroxyl radical concentration, [OH]₀ was calculated from the following relationship [43, 44]:

$$[\text{OH}]_0 = \phi_{\text{OH}} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \times [\text{H}_2\text{O}] \times (F \times t) \quad (1)$$

where Φ_{OH} is the quantum yield for OH production from VUV photolysis of H₂O, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ is the absorption cross section for H₂O, F is the flash lamp fluence and t is the photolysis time. It is known that $\Phi_{\text{OH}} = 1$ [27]. The absorption cross section for H₂O, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, varies between 0.5×10^{-18} and 8×10^{-18} cm² in the range from 120 to 180 nm [45]. Similar to the work of Rinke and Zetzsch [39], we used $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-18}$ cm².

In the equation (1) above, the product ($F \times t$) is derived from oxygen actinometry by measuring the concentration of ozone using a commercial ozone analyzer following VUV photolysis of a 20% O₂/N₂ reaction mixture [46, 47]:

$$[\text{O}_3] = \phi_{\text{O}_2} \times \sigma_{\text{O}_2} \times [\text{O}_2] \times (F \times t) \quad (2)$$

where $\Phi_{\text{O}_2} = 2$ and is the photolysis quantum yield, σ_{O_2} is the absorption cross section for O₂.

The equation (2) above can be rewritten to give the product ($F \times t$):

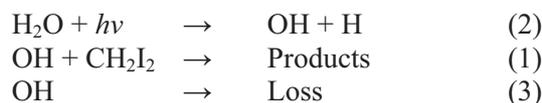
$$(F \times t) = \frac{[O_3]}{2[O_2]\sigma_{O_2}} \quad (3)$$

The absorption cross section for O_2 , σ_{O_2} , varies between 2×10^{-17} and 8×10^{-17} cm^2 in the range from 120 to 180 nm [45]. In this work, σ_{O_2} was taken to be 5×10^{-17} cm^2 [45]. Substituting the product $(F \times t)$ from equation (3) into equation (1) gives $[OH]_0$. We conservatively estimate $[OH]_0 \sim 2 \times 10^{-10}$ cm^{-3} under the experimental conditions employed. This value represents the upper limit for $[OH]_0$.

The gases used in this study had the following stated minimum purities: University of Provence - He (Linde Gas) - 99.9999%; University of Bayreuth - He (RieYner) - 99.9999%; N_2 (Linde Gas) - 99.9995%. The liquid CH_2I_2 (Acros Organics) and H_2O_2 (Peroxid-GmbH) had the stated minimum purities of 99% and 80%, respectively. At the University of Provence deionized water (resistivity $> 18M\Omega$) was prepared by passing tap water through a reverse osmosis demineralization filter (ATS Groupe Osmose) followed by a commercial deionizer (Milli-pore, Milli-Q). At the University of Bayreuth, deionized water was doubly distilled by quartz still.

Results and discussion

All experiments were carried out under pseudo-first order conditions with CH_2I_2 , H_2O and He bath gas in excess over OH radicals where $10^3 \times [OH]_0 \approx [CH_2I_2]$. Data were obtained over the temperature and pressure ranges 296–374 K and 175–188 Torr, respectively. The OH radical temporal evolution was monitored following VUV flash photolysis of a $H_2O/CH_2I_2/He$ reaction mixture. The processes that control the temporal evolution of OH are the following :



Since $[CH_2I_2]$ was much larger than $[OH]_0$, observed OH temporal profiles followed the pseudo-first-order rate law:

$$\ln \frac{[OH]_0}{[OH]} = (k_1[CH_2I_2] + k_0)t \quad (4)$$

In equation 4, the decay rate k_0 is the OH disappearance rate in the absence of CH_2I_2 . The value of k_0 is basically the sum of the first order rate coefficients for the reaction of OH radicals with its precursor, H_2O , and any impurities in the He bath gas, reaction with background impurities that find their way into the reaction mixture via small leaks and/or via diffusion through a small amount of Teflon tubing in the apparatus plumbing, and the diffusion of OH radicals out of the detection zone. OH ($X^2\Pi$) is unreactive toward He and does not react readily with H_2O [48].

Some typical OH($X^2\Pi$) temporal profiles, observed following flash photolysis of $H_2O/CH_2I_2/He$ mixtures are shown in Fig. . 2.

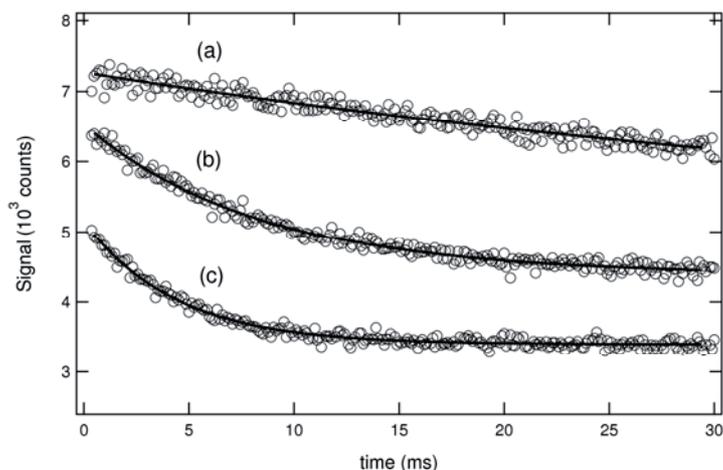


Fig. 2: Typical OH radical decay profiles as a function of $[\text{CH}_2\text{I}_2]$. Experimental conditions : $T=304\text{ K}$; $[\text{H}_2\text{O}]=1.7 \times 10^{15}\text{ molecules cm}^{-3}$; $[\text{CH}_2\text{I}_2]$ in units of $10^{13}\text{ molecules cm}^{-3}$: (a) 0; (b) 1.5; (c) 3.4. Number of flashes averaged : 200. Solid lines are obtained from least-squares analyses that give the following best fit parameters k' in units of s^{-1} : (a) 25; (b) 110; (c) 209. The plots have been displaced vertically for clarity.

For the kinetic experiments carried out at the University of Provence, the observed OH signal in the presence and absence of the reactant (CH_2I_2) was exponential. However, the kinetic experiments carried out on the flash photolysis system at the University of Bayreuth showed a second exponential component on time scales greater than 100 ms when CH_2I_2 was added to the system. This secondary component was measured to be 2 to 3 s^{-1} and was observed to be independent of the amount of CH_2I_2 used. It was experimentally verified that this secondary component did not originate from photolysis of CH_2I_2 . Kinetic studies were carried out with the resonance lamp turned on and off and the flash lamp turned on and off. We believe that this secondary exponential component associated with the OH signal is actually the diffusion of OH from the reaction zone and/or secondary reactions of OH with CH_2I_2 impurities. However, further studies into the origin of this secondary component would be of interest. The bimolecular rate coefficients for removal of OH radicals by CH_2I_2 , $k_1(T)$, were obtained from the variation of k' with $[\text{CH}_2\text{I}_2]$ at constant $[\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{He}]$. The Arrhenius expression $k_1 = A \exp(-E_a/RT)$ was used to deduce the temperature-dependencies of reaction (1), where k_1 is the bimolecular rate coefficient, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy, and R is the gas constant. A linear relationship is obtained by taking the natural log of the Arrhenius expression listed above and plotting $\ln k$ vs. $1/T$. The values of A and E_a are obtained from the intercept and slope, respectively. Typical first-order plots for the reaction of OH with CH_2I_2 are shown in Fig. 3.

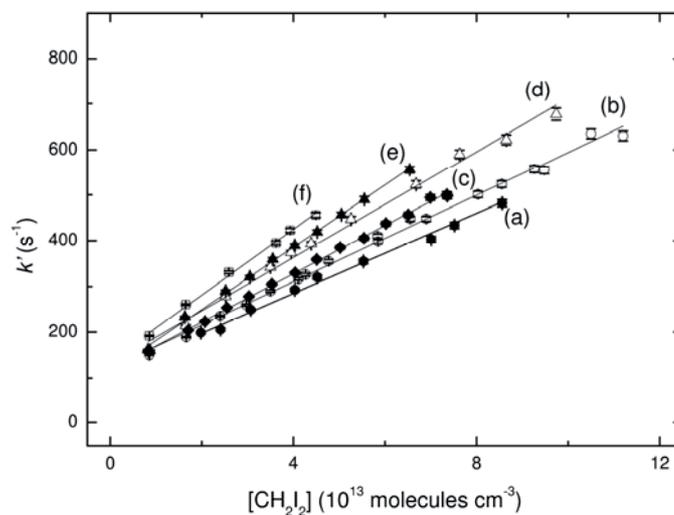


Fig. 3: Plots of k' versus $[CH_2I_2]$ for data obtained at three different temperatures. Fits are obtained from linear least squares analyses and give the following bimolecular rate coefficients in units of $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$: (a) 4.45 ± 0.32 at 296K, (b) 4.73 ± 0.16 at 305K, (c) 5.28 ± 0.11 at 323K, (d) 5.81 ± 0.74 at 336K, (e) 6.59 ± 0.23 at 359K, (f) 7.19 ± 0.72 at 374K,

The results of all studies of reaction (1) are summarized in Table 2 and an Arrhenius plot for the title reaction is shown in Fig. 4.

Table 2: Summary of kinetic data for the reaction of OH with CH₂I₂ in He buffer gas.

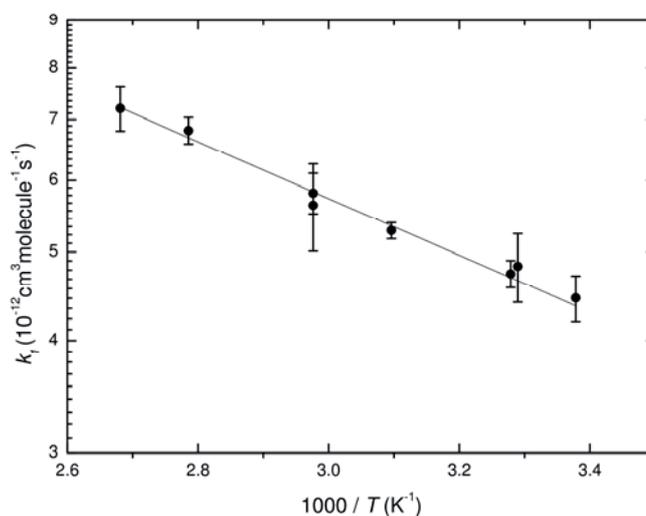
<i>T</i> (K)	<i>p</i> (Torr)	[CH ₂ I ₂] (×10 ¹³ molec. cm ⁻³)	<i>k</i> ₁ ^{a, b} (×10 ⁻¹² cm ³ molec. ⁻¹ s ⁻¹)
296	188±1	1.48 - 8.56	4.45±0.32
304	175±1	1.05 - 3.50	4.82±0.20 ^c
305	188±1	2.40 - 9.48	4.73±0.16
323	188±1	0.83 - 7.36	5.28±0.11
336	188±1	0.82 - 9.74	5.81±0.74 ^d
359	188±1	0.87 - 6.54	6.59±0.23
374	188±1	0.85 - 4.50	7.19±0.72

^a Uncertainty is ±2σ, precision only

^b Flash energy = 540 mJ; [H₂O]= 1.5 × 10¹⁵ molecules cm⁻³

^c Flash energy = 400 mJ; [H₂O]= 1.7 × 10¹⁵ molecules cm⁻³

^d Flash energy = 60 mJ; [H₂O]= 1.5 × 10¹⁵ molecules cm⁻³


Fig. 4: Arrhenius plot for the reaction of OH with CH₂I₂ obtained in this work. The solid line is Arrhenius expression fitted to the rate constant *k*₁ obtained in this work.

The following Arrhenius expression is derived from the data:

$$k_1(T) = (4.24 \pm 0.52) \times 10^{-11} \exp[-(670 \pm 20)K/T] \quad (5)$$

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

Uncertainties in the above expression are 2σ and represent precision only (all data points weighted equally). The uncertainties in the above expression refer to the Arrhenius parameters only. We believe that systematic errors in the determination of k_1 are small, and conservatively estimate the absolute accuracy of each reported rate coefficient to be $\pm 15\%$ at the 95% confidence level. Assumed contributions to the overall uncertainty are precision, uncertainty in the CH_2I_2 vapor pressure, and small systematic errors in temperature, pressure, and mass flow rates.

There is no kinetic data in the literature with which to compare the rate coefficients reported in this letter. The obtained rate coefficient for reaction (1) increases slightly with increasing temperature over the range measured. From the Arrhenius plot shown in Fig. 4 an activation energy of $5.5 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ for reaction (1) was calculated.

Only one mechanistic study of reaction (1) reported to date was carried out by Louis and coworkers [14]. These authors used the *ab-initio* DK-CCSD(T)/ANO-RCC approach to compare the H-atom abstraction and I-atom abstraction channels for reactions pathways (1a) and (1b), respectively. Louis and coworkers calculated that the H atom abstraction channel (1a) is strongly exothermic (-80 to -90 kJ mol^{-1}) and the I atom abstraction channel (1b) is endothermic ($+20$ to $+40 \text{ kJ mol}^{-1}$). The difference may be best explained in terms of C-H and C-I bond strengths that are 431 and 239 kJ mol^{-1} , respectively [14]. While no theoretical information is available regarding other exothermic reaction channels (1c) - (1e), these channels are thermochemically probable. Clearly, more research is warranted to enhance our understanding of the kinetics of these interesting reactions.

One of potential source of error in the rate coefficient is the potential loss of CH_2I_2 due to VUV photolysis.



The concentrations of CH_2I radical and I atom following VUV flash photolysis of the $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ mixtures are estimated from the photoabsorption cross-sections at the wavelength range of interest [12].

$$[\text{CH}_2\text{I}]_0 \approx [\text{I}]_0 \approx [\text{OH}]_0 \frac{\sigma_{\text{CH}_2\text{I}_2} [\text{CH}_2\text{I}_2]}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6)$$

In the equation (6) above, $\sigma_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ and $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ are $1.48 \times 10^{-17} \text{ molecule cm}^{-2}$ [49] and $5 \times 10^{-18} \text{ molecule cm}^{-2}$ [45], respectively. The $[\text{CH}_2\text{I}]_0$ and $[\text{I}]_0$ are calculated to be $1.9 \times 10^9 \text{ molecules cm}^{-2}$ under the experimental conditions employed. To estimate the influence of reactions (5) and (6) on the $[\text{OH}]_0$, the OH temporal decays were simulated using the Gepasi Biochemical Simulation software package. In addition to the reactions (4), (5) and (6) listed above, the following reactions (7) to (11) were used to simulate the OH radical temporal decay.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE



There is no kinetic data available in the literature for reaction (7). Similar to the work of Nakano *et al.* [12], it was assumed that the room temperature rate coefficient for reaction (7) is the same as the corresponding reaction of the CH_3 radical with the I atom ($k_{\text{CH}_3+\text{I}}=7.31\times 10^{-11}$ $\text{cm}^2\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ [50]). Moreover, no literature value is available for the rate coefficient for the reaction (8). It was assumed that the room temperature rate coefficient for reaction (8) is the same as that for $\text{Br} + \text{OH}$ ($k_{\text{Br}+\text{OH}}=1.09\times 10^{-24}$ $\text{cm}^2\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ [51]). The room temperature rate coefficient for reaction (9) is taken to be 1.09×10^{-32} $\text{cm}^6\text{molecule}^{-2}\text{s}^{-1}$ [52]. The room temperature rate coefficients for the reactions (10) and (11) are taken to be 4×10^{-11} $\text{cm}^2\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ [53] and 1.33×10^{-10} $\text{cm}^2\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ [54], respectively. Based on model calculations, OH radicals were observed to be consumed in majority by reactions (1) and (3) and OH radical loss via reactions (5) to (11) was calculated to be less than 1%.

The effect of photolysis of CH_2I_2 on the kinetics of reaction (1) was further verified by varying the flash energy used to produce OH radicals. Also, the flash energy was intentionally reduced by turning down the flash lamp discharge voltage and placing a stack of quartz plates in the flash path to demonstrate that the obtained results did not depend on the initial radical concentration. The flash energy was varied by a factor of more than 10. By varying the flash energy we cannot conclude that secondary processes resulting from the photolysis of CH_2I_2 did not occur, however, we feel that this secondary chemistry was not important under the experimental conditions employed. The influence of photolysis of CH_2I_2 on the kinetics of reaction (1) was further verified by changing the type of window on the flash lamp side of the reactor. We did not observe any pronounced effects on the OH radical kinetics when the MgF_2 window was replaced with the LiF or UV grade fused silica window. To further verify possible secondary reactions, 80% w/w H_2O_2 in place of H_2O was used to produce OH radicals in the system. No influence on the kinetics of reaction (1) was observed when H_2O_2 was used as the OH radical precursor.

Conclusions

The results reported in this work demonstrate that $k_1(T)$, the rate coefficient for the reaction of OH radicals with CH_2I_2 , is

$$k_1(296-374\text{K})=(4.24\pm 0.52)\times 10^{-11}\exp[-(670\pm 20)\text{K}/T]\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$$

over the measured temperature range. For reaction of CH_2I_2 with OH radicals this work represents the first rate coefficient determination reported at any temperature and the first study of the temperature dependence.

Comparison of different atmospheric residence times toward photolysis and attack by different atmospheric constituents is shown in Table 3.

Table 3: Comparison of Marine Boundary Layer (MBL) lifetimes of CH₂I₂ toward photolysis and attack by different atmospheric constituents, namely O(³P), Cl, NO₃ and OH, at 298 K.

Reference	Method	Radical †	Rate coefficient §	Lifetime
[4]	UV-Vis	Photolysis	1.90×10^{-3}	5-9 min
[11]	PLP-RF	O(³ P)	7.36×10^{-11}	19 hrs
[13]	CRDS	Cl	3×10^{-11}	46 hrs
[12]	CRDS	NO ₃	4×10^{-13}	58 hrs
This work	FPRF	OH	4.48×10^{-12}	62 hrs

§ Units are $J(s^{-1})$, $k(\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1})$.

† Estimated radical concentrations are the following (in units of molecules cm⁻³): [O(³P)]= 2×10^5 , [NO₃]= 1.2×10^7 , [Cl]= 2×10^5 , [OH]= 1×10^6 .

As shown in Table 3, the Marine Boundary Layer (MBL) loss of CH₂I₂ is predominantly governed by photolysis where the photolytic lifetime of CH₂I₂ is 5 minutes at midday. In the marine atmosphere, a typical diurnally global averaged OH, Cl, and O(³P) number density is 1×10^6 radicals per cm³, 1×10^5 atoms per cm³ and 1×10^5 atoms per cm³, respectively [55, 56, 57]. Under these conditions, the lifetime of CH₂I₂ toward destruction by OH (k_1 , this work), Cl ($k_{\text{Cl}+\text{CH}_2\text{I}_2}=3 \times 10^{-11}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹) and O(³P) ($k_{\text{O}+\text{CH}_2\text{I}_2}=7.36 \times 10^{-11}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹) is approximately 62 hours, 46 hours days and 19 hours, respectively. Not surprisingly, photolysis constitutes the major atmospheric sink for CH₂I₂ on a global scale. A nighttime reaction of CH₂I₂ with NO₃ ($k_{\text{NO}_3+\text{CH}_2\text{I}_2}=4 \times 10^{-13}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹) does not represent a significant nighttime sink for CH₂I₂ since its residence time is ≈58 hours toward the attack by NO₃. However, under certain confined industrial conditions, *i.e.*, typical of a major nuclear central accident scenario, the OH number density can be as high as 1×10^9 radicals per cm³ within the nuclear core confinement area [58]. Under these conditions, the lifetime of CH₂I₂ toward destruction by OH is approximately 220 seconds, *i.e.*, 3.7 minutes, at room temperature. In the absence of photolysis and any other radiation in such a confined environment, the reactivity with OH would represent one of the major destruction channels for CH₂I₂. It appears, therefore, that reaction with OH removes CH₂I₂ from the confined environment under accident conditions that is faster than photolysis. Reaction (1) should be included in model calculations to better assess possible "released" fission products during a major nuclear accident scenario.

Further, in the case of a nuclear power reactor, the photolysis is replaced by more energetic beta and gamma radiations. Even if a direct link of the effect of both types of rays is not obvious, this work represents a good way to start studying these types of reactions. A following step would be to study the reactions of interest under beta/gamma radiation in order to validate the observed reaction kinetics.

Acknowledgements

The financial support by the Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) is gratefully acknowledged. Cornelius Zetzsch wishes to thank the German Science Foundation for support within the research unit 763 (HaloProc) and the EU for support within the infrastructure EUROCHAMP and the University of Provence for a visiting Professorship. Rafal Strekowski and Shaoliang Zhang gratefully acknowledge support from the EUROCHAMP-2 transnational access infrastructure.

References

- [1] W. Chameides, D. Davis, Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.* 85 (C12) (1980) 7383–7398.
- [2] L. J. Carpenter, W. T. Sturges, S. A. Penkett, P. S. Liss, B. Alicke, K. Hebestreit, U. Platt, *J. Geophys. Res.* 104 (1999) 1679–1689.
- [3] L. J. Carpenter, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4953–4962.
- [4] C. E. Jones, L. J. Carpenter, Solar photolysis of CH_2I_2 , CH_2ICl , and CH_2IBr in water, saltwater, and seawater, *Environ. Sci. & Tech.* 39 (16) (2005) 6130–6137.
- [5] A. Saiz-Lopez, J. M. C. Plane, Novel iodine chemistry in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.* 31 (2004) 1443–1450.
- [6] M. Martino, G. P. Mills, J. Woeltjen, P. S. Liss, A new source of volatile organoiodine compounds in surface seawater, *Geophys. Res. Lett.* 36 (2009) L01609.
- [7] C. Peters, S. Pechtl, J. Stutz, K. Hebestreit, G. Hünninger, K. G. Heumann, A. Schwarz, J. Winterlik, U. Platt, Reactive and organic halogen species in three different european coastal environments, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 3357–3375.
- [8] J. G. Calvert, S. E. Lindberg, Potential influence of iodine-containing compounds on the chemistry of the troposphere in the polar spring. i. ozone depletion, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 5087–5104.
- [9] C. M. Roehl, J. B. Burkholder, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, P. J. Crutzen, Temperature dependence of uv absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides, *J. Geophys. Res.* 102 (1997) 12819–12829.
- [10] J. C. Mössinger, D. E. Shallcross, R. A. Cox, UV–VIS absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of CH_2Br_2 , CH_2I_2 and CH_2BrI , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 1391–1396.
- [11] M. A. Teruel, T. J. Dillon, A. Horowitz, J. N. Crowley, Reaction of $\text{O}(^3\text{P})$ with the alkyl iodides: CF_3I , CH_3I , CH_2I_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ and 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 2172–2178.
- [12] Y. Nakano, H. Ukeguchi, T. Ishiwata, Rate constant of the reaction of NO_3 with CH_2I_2 measured with use of cavity ring-down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 430 (4-6) (2006) 235 – 239.
- [13] S. Enami, S. Hashimoto, M. Kawasaki, Y. Nakano, T. Ishiwata, K. Tonokura, T. J. Wallington, Observation of adducts in the reaction of Cl atoms with XCH_2I ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) using cavity ring-down spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* 109 (8) (2005) 1587–1593.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- [14] F. Louis, I. Cernus6k, S. Canneaux, K. Meciarov6, Atmospheric reactivity of CH₃I and CH₂I₂ with OH radicals: A comparative study of the H-versus I-abstraction, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* In Press, Corrected Proof (2010) –.
- [15] J. L. Jimenez, R. Bahreini, D. R. C. III, H. Zhuang, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, C. D. O'Dowd, T. Hoffmann, New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH₂I₂), *J. Geophys. Res.* 108 (D10) (2003) 5–1 – 5–25.
- [16] L. Bosland, B. Weber, W. Klein-Hessling, N. Girault, B. Clement, Modelling and interpretation of iodine behaviour in PHEBUS FPT-1 containment with ASTEC and COCOSYS codes, *Nucl. Tech.*
- [17] B. Clement, N. Hanniet, G. Repetto, D. Jacquemain, A. V. Jones, M. P. Kissane, P. Von der Hardt, LWR severe accident simulation: Synthesis of the results and interpretation of the first PHEBUS FP experiment FPT-0, *Nucl. Eng. Des.* 226 (2003) 5–82.
- [18] B. Clement, T. Haste, International standard problem 46 thenphebisp thematic network for a phebus fpt-1 international standard problem: Comparison report on international standard problem isp-46 (phebus fpt1), Tech. rep., OECD report, CONTRACT N° FIKS-CT-2001-20151, SAM - THENPHEBISP - D005, NT IRSN/SEMAR 2003/21 (2003).
- [19] B. Clement, T. Haste, E. Krausmann, S. Dickinson, G. Gyenes, J. Duspiva, F. De Rosa, S. Paci, F. Martin-Fuertes, W. Scholytssek, H. J. Allelein, S. Guntay, B. Arien, S. Marguet, M. Leskovar, A. Sartmadjiev, Thematic network for a phebus FPT1 international standard problem (THENPHEBISP), *Nucl. Eng. Des.* 235 (2005) 347–357.
- [20] R. Dubourg, H. Faure-Geors, G. Nicaise, M. Barrachin, Fission product release in the first two PHEBUS tests FPT-0 and FPT-1, *Nucl. Eng. Des.* 235 (2005) 2183–2208.
- [21] N. Girault, L. Bosland, J. Dienstbier, R. Dubourg, C. Fiche, LWR severe accident simulation fission product behavior in FPT2 experiment, *Nucl. Tech.* 169 (2010) 218–238.
- [22] M. P. Kissante, I. Drosik, Interpretation of fission-product transport behaviour in the PHEBUS FPT-0 and FPT-1 tests, *Nucl. Eng. Des.* 236 (2006) 1210–1223.
- [23] Y. Muramatsu, S. Yoshida, U. Fehn, S. Amachi, Y. Ohmomo, Studies with natural and anthropogenic iodide isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment, *J. Environ. Rad.* 74 (2004) 221–232.
- [24] C. Leblanc, C. Colin, A. Cosse, L. Delage, S. La Barre, P. Morin, B. Fiévet, C. Voiseux, Y. Ambroise, E. Verhaeghe, D. Amouroux, O. Donard, E. Tessier, P. Potin, Iodine transfers in the coastal marine environment: the key role of brown algae and of their vanadium-dependent haloperoxidases, *Biochimie* 88 (11) (2006) 1773–1785, facets of Environmental Nuclear Toxicology.
- [25] P. Bailly du Bois, F. Dumas, Fast hydrodynamic model for medium- and long-term dispersion in seawater in the english channel and southern north sea, qualitative and quantitative validation by radionuclide tracers, *Ocean Mod.* (2005) 169–210.
- [26] R. C. Wilson, J. Vives, I. Battle, P. McDonald, T. G. Parker, Uptake and depuration of ¹³¹I by the edible periwinkle *Littorina littorea*: uptake from labelled seaweed (*Chondrus crispus*), *J. Environ. Rad.* 80 (2005) 259–271.
- [27] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, H. Keller-Rudek, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie, V. L. Orkin, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric*

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- Studies Evaluation 15, National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California, 2006.
- [28] M. W. J. Chase, Nist-janaf thermochemical tables, 4th edition, J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph 9.
- [29] P. Marshall, G. N. Srinivas, M. Schwartz, A computational study of the thermochemistry of bromine- and iodine-containing methanes and methyl radicals, J. Phys. Chem. A 109 (28) (2005) 6371–6379.
- [30] P. Marshall, Adv. Quantum Chem. 55 (2008) 159.
- [31] L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C. B. Alcock, Thermodynamic Properties of Individual Substances, 4th Edition, Hemisphere, New York, 1992.
- [32] R. Koch, R. Knispel, M. Elend, M. Siese, C. Zetzsch, Consecutive reactions of aromatic-OH adducts with NO, NO₂ and O₂: benzene, naphthalene, toluene, m- and p-xylene, hexamethylbenzene, phenol, m-cresol and aniline., Atmos. Chem. Phys. 7 (2007) 2057–2071.
- [33] F. Stuhl, H. Niki, Flash photochemical study of the reaction OH + NO + M using resonance fluorescent detection of OH, J. Chem. Phys. 57 (1972) 3677–3679.
- [34] F. Witte, E. Urbanik, C. Zetzsch, J. Phys. Chem. 90 (1986) 3250–3259.
- [35] A. Wahner, C. Zetzsch, J. Phys. Chem. 87 (1983) 4945–4951.
- [36] D. Davis, W. Braun, Intense vacuum ultraviolet atomic line sources, Appl. Opt. 7 (10) (1968) 2071–2074.
- [37] E. W. Aldrich, O. C. Bridgeman, Vapor pressure tables for water, J. Heat Transfer 86 (1964) 279–286.
- [38] T. J. Johnson, T. Masiello, S. W. Sharpe, The quantitative infrared and NIR spectrum of CH₂I₂ vapor: vibrational assignments and potential for atmospheric monitoring, Atmos. Chem. Phys. Discuss. 6 (2006) 1275–1299.
- [39] M. Rinke, C. Zetzsch, Rate constants for the reactions of OH radicals with aromatics: benzene, phenol, aniline, and 1,2,3-trichlorobenzene, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984) 55–62.
- [40] K. Schofield, Chem. Ref Data 8 (1979) 763.
- [41] M. A. A. Clyne, S. Down, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II 70 (1974) 253.
- [42] C. Zetzsch, F. Stuhl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1979) 564.
- [43] S. Dusanter, D. Vimal, P. S. Stevens, Atmos. Chem. Phys. Discuss. 7 (2007) 12877–12926.
- [44] I. C. Faloona, D. Tan, R. L. Lesher, N. L. Hazen, J. B. Frame, C. Simpas, H. Harder, M. Martinez, P. Di Carlo, X. Ren, W. H. Brune, A laser-induced fluorescence instrument for detecting tropospheric OH and HO₂: characteristics and calibration, J. Atmos. Chem. 47 (2004) 139–167.
- [45] H. Okabe, Photochemistry of Small Molecules, Wiley, 1978.
- [46] D. E. Heard, M. J. Pilling, Measurement of OH and HO₂ in the troposphere, Chem. Rev. 103 (2003) 5163–5198.
- [47] F. Holland, A. Hofzumahaus, J. Schäfer, A. Kraus, H. W. Pätz, Measurements of OH and HO₂ radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ, J. Geophys. Res. 108 (2003) 8246.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- [48] M. K. Dubey, R. Mohrschladt, N. M. Donahue, J. G. Anderson, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 1494–1500.
- [49] R. E. Rebert, S. G. Lias, P. Ausloos, *Int* 5 (1973) 893–908.
- [50] R. Deters, M. Otting, H. Wagner, F. Temps, B. Laszlo, S. Dobe, T. Berces, A direct investigation of the reaction CH_3+OH : Overall rate constant and CH_2 formation at $T=298$ K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Chem. Phys.* 102 (1998) 58–72.
- [51] D. Baulch, J. Duxbury, S. Grant, D. Montague, Evaluated kinetic data for high temperature reactions. volume 4 homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 10.
- [52] M. Jenkin, R. Cox, A. Mellouki, G. Le Bras, G. Poulet, Kinetics of the reaction of iodine atoms with HO_2 radicals, *J. Phys* 94 (1990) 2927–2934.
- [53] J. Sehested, T. Ellermann, O. Nielsen, A spectrokinetic study of CH_2I and CH_2IO_2 radicals, *Int. J. Chem. Kin.* 26 (1994) 259–272.
- [54] T. Hunter, K. Kristjansson, Optoacoustic method of measuring reaction rates of the radicals CH_3 , CD_3 , C_2H_5 and CH_2I with I and I_2 , *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 78 (1982) 2067–2076.
- [55] C. W. Spicer, E. G. Chapman, B. J. Finlayson-Pitts, R. A. Plastridge, J. M. Hubbe, J. D. Fast, C. M. Berkowitz, *Nature* 394 (1998) 353.
- [56] O. C. Zafiriou, Photochemistry of halogens in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.* 79 (1974) 2730–2732.
- [57] R. G. Prinn, R. F. Weis, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, D. E. Hartley, P. G. Simmonds, Atmospheric trends and lifetime of CH_3CCl_3 and global OH concentrations, *Science* 269 (1995) 169–172.
- [58] B. Clément, MWR severe accident simulation: synthesis of the results and interpretation of the first Phebus FP experiment FPT0, *Nuclear Eng. and Design* (2003) 5–82.

3 TEMPERATURE-DEPENDENT KINETICS STUDY OF THE REACTIONS OF OH WITH C₂H₅I, n-C₃H₇I AND ISO-C₃H₇I

Shaoliang Zhang,^{a,b} Rafal Strekowski,^a Anne Monod,^a Loïc Bosland,^b and Cornelius Zetzsch^c

Article submitted to The Journal of Physical Chemistry A, : ID jp-2012-00575f

^a Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, DPAM / SEMIC / LETR, Cadarache, France

^b Université Aix-Marseille 1, LCP, UMR-6264, 3 Place Victor Hugo - Case 29, 13331 Marseille Cedex 3, France. Fax (+33) (0)4 91 10 63 77; Tel: (+33) (0) 13 55 10 40; E-mail: rafal.strekowski@univ-provence.fr

^c Atmos. Chem. Research Lab, BAYCEER, University of Bayreuth, Dr.-Hans-Frisch-Str. 1-3, D-95448 Bayreuth, Germany. Fax (+49) 921 555 729, Tel: (+49) 921 555 726

Abstract

Flash photolysis (FP) coupled to resonance fluorescence (RF) was used to measure the absolute rate coefficients for the reaction of OH ($X^2\Pi$) radicals with C₂H₅I (k_1), n-C₃H₇I (k_2) and iso-C₃H₇I (k_3) at temperatures between 297 and 372K in 188 Torr of He. The experiments involved time-resolved RF detection of the OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ transition at $\lambda = 308$ nm) radicals following FP of the H₂O/C₂H₅I/He, H₂O/n-C₃H₇I/He and H₂O/iso-C₃H₇I/He mixtures. The OH ($X^2\Pi$) radicals were produced by FP of H₂O in the vacuum-UV at wavelengths $\lambda > 120$ nm. Decays of OH radicals in the presence of C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I are observed to be exponential, and the decay rates are found to be linearly dependent on the C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I concentrations. The results are described by the following Arrhenius expressions (units are cm³molecule⁻¹s⁻¹) : $k_1(297-372K) = (5.55 \pm 3.20) \times 10^{-12} \exp[-(830 \pm 90)K/T]$, $k_2(300-370K) = 1.65 \pm 0.90 \times 10^{-11} \exp[-(780 \pm 90)K/T]$ and $k_3(299-369K) = (7.58 \pm 3.70) \times 10^{-12} \exp[-(530 \pm 80)K/T]$. The implications of the reported kinetic results for understanding of both atmospheric and nuclear industry interests of C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I are discussed.

Introduction

The potential importance of iodine in tropospheric chemistry was suggested by Chameides and Davis (1980)¹ and there is now increasing evidence that chain processes involving reactive halogen radicals, namely I and IO radicals, play a non-negligible role in the tropospheric ozone loss.^{2,3} For example, atmospheric IO mixing ratios of 6 ppt⁴ can increase boundary layer ozone loss rate by as much as 70% over the ocean and 10 % over land.⁵ Further, it has been suggested

that atmospheric IO radicals modulate the tropospheric ratios of NO_2 to NO and HO_2 to OH .^{4,6} A shift in the HO_2/OH ratio occurred that resulted in a 9% increase in tropospheric $[\text{OH}]$ when I radical mixing ratios of 7 ppt were observed in the upper troposphere⁶ with potentially important implications on the oxidative capacity of the atmosphere.

In the atmosphere, IO radicals are formed in the reaction of I radicals with O_3 . In turn, I radicals are formed following photolysis and oxidative attack of iodoalkanes by atmospheric radicals, namely OH, O and Cl during the day and NO_3 at night. Iodoalkanes are mostly formed in the marine environment by various types of macroalgae and microalgae (phytoplankton).⁷ It has also been suggested that, independent of biogenic generation, iodoalkanes are formed chemically in the presence of atmospheric ozone, dissolved iodide and organic matter.⁸ Methyl iodide (CH_3I), diiodomethane (CH_2I_2), iodoethane ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$), 1-iodopropane ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$) and 2-iodopropane ($\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$) are key iodoalkanes of biogenic and photochemical origin that appear to be of central importance in understanding marine boundary layer (MBL) iodine chemistry. While CH_3I and more recently CH_2I_2 have received most of the attention in order to better understand MBL iodine chemistry, other iodine containing compounds, namely $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ source strengths could exceed that for CH_3I .⁹ Field observations in the Arctic suggest $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ mixing ratios could be as high as 2 pptv¹⁰ and both $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ were detected in Arctic sea-water samples.^{3,10} Atmospheric loss processes for $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ include photolysis and gas phase reactions with OH radicals,^{11,12} $\text{O}(^3\text{P})$ radicals,¹³ and Cl atoms.^{5,14} Since the absorption spectrum of iodoalkanes extends well into the actinic region, the atmospheric fate of iodoalkanes is mostly governed by photolysis releasing iodine atoms into the atmosphere.¹⁵⁻¹⁷ However, mono-substituted iodoalkanes, namely $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ have a much longer photolytic lifetimes compared to multiply substituted iodoalkanes. As a result, the reactions of OH with $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ may compete with photolysis.

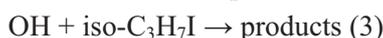
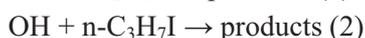
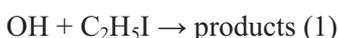
In addition to atmospheric interest, the reactivity of iodoalkanes has recently gained increased interest in the nuclear industry in order to better understand chemical processes responsible for the formation of molecular iodine and iodine oxides resulting from a severe nuclear power plant accident type Fukushima, Japan. Among all of the possible "released" fission products, volatile iodine has the highest radiological health impact, i.e., the isotope ^{131}I that is known to bind to the thyroid gland.

The quantity of volatile iodine containing compounds, namely I_2 , organic iodides and iodine oxides, that would be released to the environment is, therefore, a major security and public health issue.

To better understand iodine radiochemistry under severe accident conditions the International Phebus Fission Product program (Phebus) was launched in 1988 to study the degradation of a core reactor, the transport of fission products and their release into the reactor containment volume.¹⁸⁻²⁴ The continuous objective of the Phebus program is to reduce the uncertainty in the speciation and quantity of fission products that may be released into the environment if a major nuclear power plant accident were to occur. One of the results of this program was that short chain organic iodides are formed such as $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$, hence forth RI, under irradiation from the painted surfaces of the reactor containment and then partly destroyed by radiations through complex mechanisms involving air and steam radiolytic products such as OH and O radicals among others. The products of RI destruction are thought to be iodine

oxides even if their speciation, mechanisms and kinetics of formation have never been formally determined and measured under "real" or representative accident conditions ($80 < T < 150^{\circ}\text{C}$ and $\geq 60\%$ RH).

The ability of the field measurement community to accurately determine the concentrations of reactive free radicals has evolved to the point where detailed comparisons of field data with photochemical models is limited by the accuracy of rate coefficients for key reactions. For this reason, new kinetic studies of important chemical processes that focus on high accuracy are needed. Since one of the major oxidant products from the air radiolysis under accident conditions is hydroxyl radical, there is a need for carrying out kinetic and mechanistic studies of the reaction of OH radical with RI. To date, only two laboratory studies report on the room temperature rate constants for the reactions of OH radicals with $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ with somewhat scattered results.^{11,25} No temperature dependence data have been reported in the literature for reactions $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{OH} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{OH} + \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$. As a result, the aim of this work was to determine the rate coefficients for the reactions of OH radicals with $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $k_1(T)$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $k_2(T)$, and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $k_3(T)$, as a function of temperature.



Total rate coefficients for OH removal by $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ are reported at temperatures between 297 and 372K in 188 Torr of He; this represents the first temperature dependent kinetics study of $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{OH} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{OH} + \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ reactions. Details of the experimental approach that was employed to study $k_1(T)$, $k_2(T)$ and $k_3(T)$ are given below.

Experimental approach

The experimental approach is similar to the one employed in other studies of OH radical reactions of atmospheric interest.²⁶⁻²⁸ The experiments involved time resolved detection of OH radicals by resonance fluorescence ($\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$) at $\lambda = 308$ nm following vacuum-UV flash photolysis of $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{He}$, $\text{H}_2\text{O}/n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}/\text{He}$ mixtures, $\text{H}_2\text{O}/\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}/\text{He}$, and $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ mixtures.²⁹ The schematic diagram of the FPRF apparatus is shown in Fig. 1 and some experimental details that are particularly relevant to this study are given below.

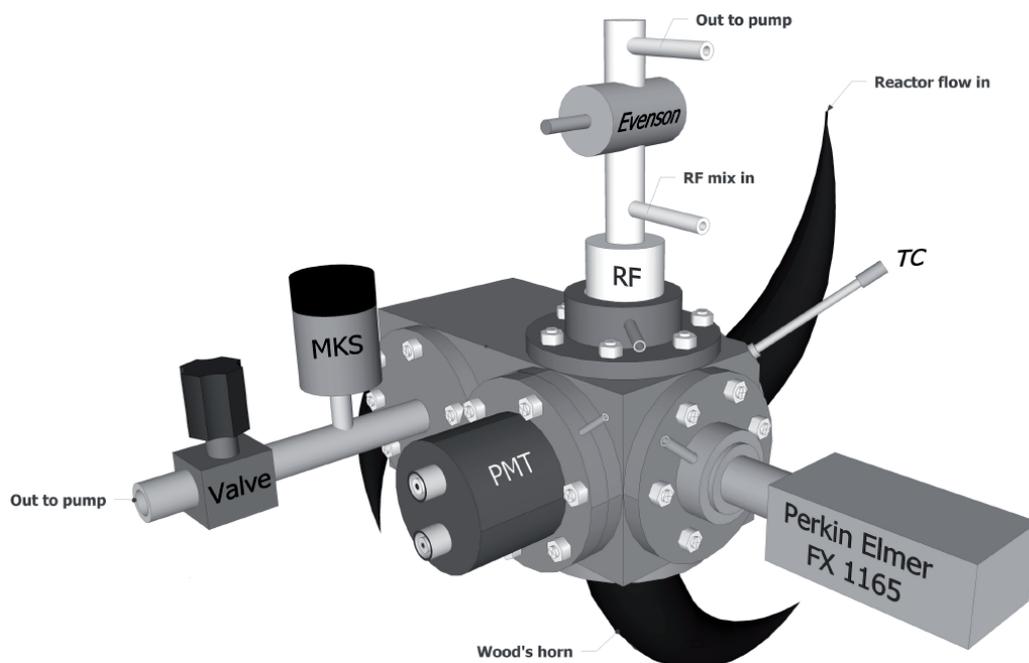


Fig. 1 Schematic representation of the Flash Photolysis Resonance Fluorescence (FPRF) apparatus used to study the reaction of OH radicals with C_2H_5I , $n-C_3H_7I$ and $iso-C_3H_7I$. RF: Resonance Fluorescence Lamp; Evenson: Evenson microwave cavity; MKS: MKS 1000 Torr Capacitance Manometer; PMT: Photomultiplier tube; TC: Type J thermocouple

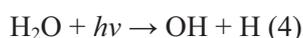
Black anodized aluminum reaction cell was used in all experiments carried out under precise temperature, pressure and flow conditions. The reaction cell was maintained at a constant temperature (± 1 K) using a heating ribbon (FGR Series, Newport Omega) connected to a temperature controller (CN400 Series, Newport Omega), and the temperature within the reactor was monitored using a Type-J thermocouple. The reaction cell and the gas saturation system are similar to those described in detail by Witte *et al.*³⁰ and Wahner and Zetzsch.³¹ The geometry of the reaction vessel was such that it allowed for the vacuum UV (VUV) beam and the resonance lamp beam to enter perpendicular to one another and to the photomultiplier, i.e., the RF detector, to be orthogonal to the two overlapping beams. The direction of gas flow was perpendicular to the direction of propagation of both the photolysis VUV beam and the probe radiation beam. In all experiments, a Perkin Elmer FX 1165 short arc xenon flashlamp with a < 200 ns flash jitter served as the photolytic light source. The reactant OH ($X^2\Pi$) was generated via FP of H_2O . Flash energies ranged from ~ 506 to ~ 674 mJ. Flash energy was calculated based on the discharge capacitance and input voltage. The VUV beam entered the reaction cell through a MgF_2 window. A resonance lamp mounted at right angle to the VUV photolysis excited the photolytically produced OH radicals in the reaction cell by resonance fluorescence. The resonance lamp consisted of a 150 mm by 12 mm outer diameter fused silica tube fitted with a silver plated microwave cavity (Ophos Instruments, Inc.) powered by a microwave generator (Muegge, Reichelsheim, MW-GPRYJ1511-300-01, 2.45 GHz, 300W) and operated at ~ 70 W. A gas mixture of H_2O/He at a pressure of a few Torr total pressure was allowed to flow through the resonance lamp. The electrodeless microwave discharge dissociates H_2O and creates OH radicals. These radicals are then electronically excited to the $A^2\Sigma^+$ state via collisions with either electronically excited helium or free electrons. Since fluorescence is

resonant, the $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ radiation leaving the lamp electronically excites OH ($X^2\Pi$) radicals present in the reaction vessel. The resulting resonant fluorescence ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) at 308 nm is coupled out of the lamp through a quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{VIS} = 50$ mm) into the reaction cell. The resonance fluorescence light is collected by another antireflection coated quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{VIS} = 50$ mm) and passes through two 308 nm interference filters (FWHM, 9 nm each) which block any impurity emissions from the resonance lamp radiation and stray light on the axis normal to both the photolysis VUV beam and the resonance lamp beam and is imaged by another quartz lens (Heraeus, Suprasil, $f_{VIS} = 50$ mm) onto the photocathode of a photomultiplier tube (Thorn-EMI, 9789QB). Dry nitrogen gas was used to prevent room air from entering the volume between the flash lamp and the reaction cell. The signal was processed using photon-counting techniques in conjunction with multichannel scaling (EG&G Ortec, model ACE MCS) and accumulated in a PC.

All experiments were carried out under "slow flow" conditions and a low VUV repetition rate of 0.3 Hz in order to replenish the gas mixture within the detection volume between VUV flashes. The reactor temperature was varied between 297 and 372 K in 188 Torr He buffer. The gases used in this study had the following stated minimum purities: He (Linde Gas) - 99.9999%; N₂ (Linde Gas) - 99.9995%. The liquids used in this work had the following stated minimum purities: C₂H₅I (Sigma Aldrich) - 99%; n-C₃H₇I (Sigma Aldrich) - 99% and iso-C₃H₇I (Sigma Aldrich) - 99%. To limit iodoalkane decomposition the liquid samples were stored under dark conditions at 6°C. Deionized water (resistivity > 18MΩ) was prepared by passing tap water through a reverse osmosis demineralization filter (ATS Groupe Osmose) followed by a commercial deionizer (Milli-pore, Milli-Q).

Concentrations of H₂O, C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I in the reaction mixture were calculated from the given vapor pressures, mass flow rates and total pressure. The Antoine equation for H₂O used in this study is $\log_{10}[P(\text{bar})] = 5.40221 - [1838.675 / (T(\text{K}) - 31.7)]$.³³ The Antoine equation for C₂H₅I used in this study is $\log_{10}[P(\text{bar})] = 7.26806 - [1396.07 / (T(\text{K}) - 245.911)]$.³⁴ The saturator that contained the C₂H₅I sample was maintained at $T(^{\circ}\text{C}) = -1.0 \pm 0.5$. The Antoine equation for n-C₃H₇I used in this study is $\log_{10}[P(\text{bar})] = 7.22121 - [1507.41 / (T(\text{K}) - 244.701)]$.³⁴ The saturator that contained the n-C₃H₇I sample was kept at $T(^{\circ}\text{C}) = 0.0 \pm 0.5$. The Antoine equation for iso-C₃H₇I used in this study is $\log_{10}[P(\text{bar})] = 7.0167 - [1340.448 / (T(\text{K}) - 234.365)]$.³⁴ The saturator that contained the iso-C₃H₇I sample was maintained at $T(^{\circ}\text{C}) = -6.0 \pm 0.5$.

The initial OH radical concentration was not directly measured but was determined experimentally at room temperature using the water-vapor UV-photolysis calibration technique and oxygen actinometry as described in detail by Dusanter *et al.*³⁵ and Faloona *et al.*³⁶ Briefly, this technique uses direct photolysis of water vapor at atmospheric pressure. It was assumed that the photolysis of water leads to the production of equal amounts of OH radicals and H atoms (Reaction 4).



The initial hydroxyl radical concentration, $[\text{OH}]_0$ was calculated from the following relationship:^{35,36}

$$[\text{OH}]_0 = \Phi_{\text{OH}} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \times [\text{H}_2\text{O}] \times (F \times t) \quad (\text{I})$$

Where Φ_{OH} is the quantum yield for the OH radical production from VUV photolysis of H_2O , $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ is the absorption cross section for H_2O , F is the flash lamp fluence and t is the photolysis time. It was assumed that $\Phi_{\text{OH}} = 1$.³⁷ The absorption cross section for H_2O , $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, varies between 0.5×10^{-18} and $8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ in the wavelength range from 120 to 180 nm.³⁸ Similar to the work of Rinke and Zetzsch,²⁸ we used $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. In equation (I) above, the product ($F \times t$) is derived from oxygen actinometry by measuring the concentration of ozone using a commercial ozone analyzer (Environment s.a., O³ 41M) following VUV photolysis of a 20% O_2/N_2 reaction mixture:^{39,40}

$$[\text{O}_3] = \Phi_{\text{O}_2} \times \sigma_{\text{O}_2} \times [\text{O}_2] \times (F \times t) \quad (\text{II})$$

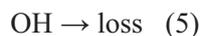
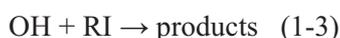
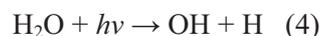
Where $\Phi_{\text{O}_2} = 2$ is the photolysis quantum yield and σ_{O_2} is the absorption cross section for O_2 . Equation (II) above can be rewritten to give the product ($F \times t$):

$$(F \times t) = [\text{O}_3] / (2[\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2}) \quad (\text{III})$$

The absorption cross section for O_2 , σ_{O_2} , varies between 2×10^{-17} and $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ in the wavelength range from 120 to 180 nm.³⁸ In this work, σ_{O_2} was taken to be $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.³⁸ Substituting the product ($F \times t$) from equation (III) into equation (I) gives $[\text{OH}]_0$. At $[\text{O}_3] \sim 120 \text{ ppb}$ we estimate $[\text{OH}]_0 \sim 2 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-3}$ under the experimental conditions employed.

Results and discussion

All experiments were carried out under pseudo-first order conditions with $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$, H_2O and He in excess over OH radicals where $10^3 \times [\text{OH}]_0 < [\text{RI}]$, where $\text{RI} = \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Data were obtained at temperatures between 297 and 372K in 188 Torr of He. The OH radical temporal evolution was monitored following VUV flash photolysis of $\text{H}_2\text{O}/\text{RI}/\text{He}$ reaction mixtures. The processes that control the temporal evolution of the OH radicals are the following:



Since $[\text{RI}]$ was much larger than $[\text{OH}]_0$, it was assumed that the observed OH radical temporal profiles followed the pseudo-first order rate law :

$$\ln \frac{[\text{OH}]_0}{[\text{OH}]} = k't \quad (\text{IV})$$

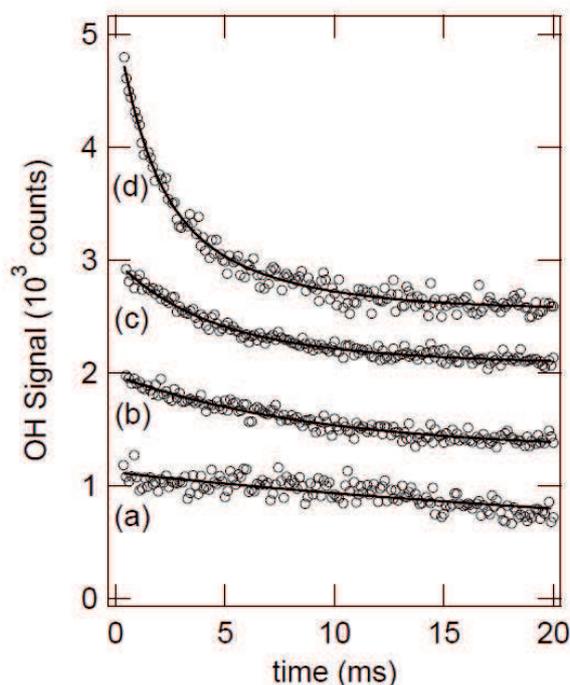


Fig. 2 Typical OH radical decay profiles as a function of $[C_2H_5]$. Experimental conditions: $T = 297\text{ K}$; $[H_2O] = 1.53 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$; $[C_2H_5]$ in units of 10^{14} cm^{-3} : (a) 0 (b) 2.01; (c) 4.81; (d) 10.0. Number of flashes averaged = 60 each for traces (a) to (d). The quantity plotted in the y-axis is total accumulated signal counts, which is proportional to the number of lamp flashes averaged and the multichannel scalar dwell time ($122\text{ }\mu\text{s}$ per channel in all traces shown). Solid lines are obtained from least-squares analyses that give the following best fit parameters k' in units of s^{-1} : (a) 14 (b) 91; (c) 186; (d) 359. The plots have been displaced vertically for clarity.

In equation (IV), $k = k_{RI}[RI] + k_0$ and is the experimentally measured decay rate in units of s^{-1} , the decay rate k_0 is the OH radical disappearance rate in the absence of RI. The value of k_0 is basically the sum of the first-order rate coefficient for the reaction of OH radicals with impurities in the He bath gas and with background impurities that find their way into the reaction mixture via small leaks and/or via diffusion through a small amount of Teflon tubing in the apparatus plumbing, and the diffusion of OH radicals out of the detection zone. $OH(X^2\Pi)$ is unreactive toward He and does not react readily with H_2O .⁴¹ Some typical $OH(X^2\Pi)$ temporal profiles, observed following flash photolysis of $H_2O/C_2H_5I/He$ mixtures are shown in **Fig. 2**.

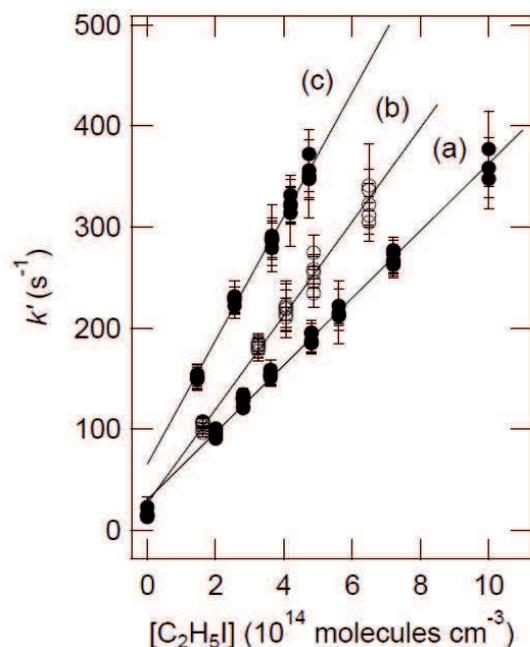


Fig. 3 Plots of k' versus $[C_2H_5]$ for data obtained at three different temperatures. Fits are obtained from linear least squares analyses and give the following bimolecular rate coefficients in units of 10^{-13} molecule $cm^3 s^{-1}$: (a) 3.24 ± 0.08 at 297K, (b) 4.52 ± 0.11 at 335K, (c) 6.13 ± 0.23 at 372K. The error bars are 2σ statistical errors in k' .

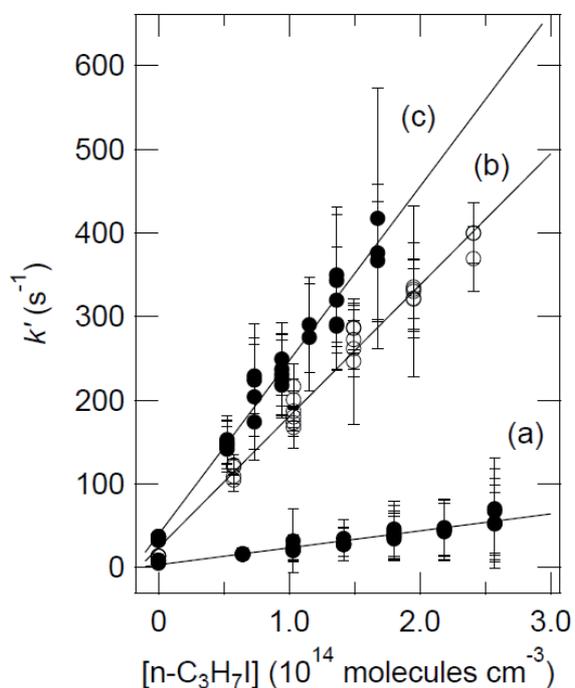


Fig. 4 Plots of k' versus $[n-C_3H_7]$ for data obtained at three different temperatures. Fits are obtained from linear least squares analyses and give the following bimolecular rate coefficients in units of 10^{-13} molecule $cm^3 s^{-1}$: (a) 12.4 ± 0.06 at 300K, (b) 15.7 ± 1.0 at 337K, (c) 20.6 ± 1.6 at 370K. The error bars are 2σ statistical errors in k' .

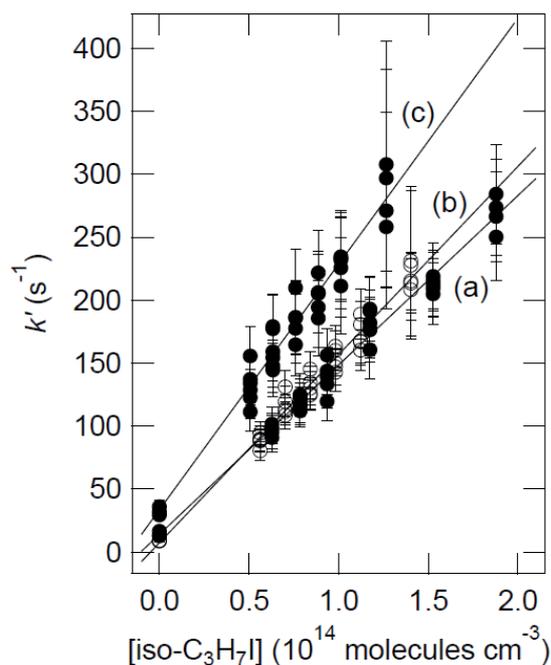


Fig. 5 Plots of k' versus $[\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}]$ for data obtained at three different temperatures. Fits are obtained from linear least squares analyses and give the following bimolecular rate coefficients in units of 10^{-13} molecule $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$: (a) 13.5 ± 0.7 at 299K, (b) 14.9 ± 0.8 at 333K, (c) 19.5 ± 3.0 at 369K. The error bars are 2σ statistical errors in k' .

The first-order OH radical decays observed following flash photolysis of $\text{H}_2\text{O}/n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}/\text{He}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}/\text{He}$ mixtures were similar to those shown for $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ in **Fig. 2**. The OH radical signal is observed to be proportional to $[\text{OH}]$. In all experiments, the observed OH signal in the presence and absence of $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ was exponential and displayed linear dependence on the $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]$, $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I}]$ and $[\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}]$. The bimolecular rate coefficients for removal of OH radicals by $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $k_1(T)$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $k_2(T)$, and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $k_3(T)$, were obtained from the variation of k' with $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]$, $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I}]$, and $[\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}]$, respectively, at constant $[\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{He}]$. Typical second-order plots for reactions $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{OH} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $\text{OH} + \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{I}$ are shown in **Fig. 3**, **Fig. 4** and **Fig. 5**, respectively.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

Table 1 Summary of the kinetic data for reactions of OH with C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I in 188 Torr of He.

T^a	p^a	[RI] ^a	k_0^a	k'^a	$k^{a,b,c}$
C₂H₅I					
297	188	2.01-10.0	14	90-377	3.24±0.08
298	49	0.44-2.35	14	124-202	3.62±0.34 ^{d,e}
301	101	0.65-3.65	10	61-184	3.67±0.26 ^{d,f}
311	188	1.75-6.99	17	91-285	3.48±0.13
335	188	1.63-6.49	16	96-341	4.52±0.11
350	188	1.55-7.74	20	106-414	5.05±0.16
372	188	1.46-4.19	23	150-372	6.13±0.23
n-C₃H₇I					
300	188	0.64-2.57	15	80-326	12.4±0.6
318	188	0.61-3.63	11	92-499	13.4± 0.4
326	57	0.40-1.60	15	117-336	16.0±0.9 ^{d,f}
337	188	0.58-2.41	14	120-400	15.7±1.0
343	91	0.45-1.83	22	103-366	16.8±0.8 ^d
355	188	0.55-2.29	22	112-443	17.7±0.6
370	188	0.53-1.68	35	142-418	20.6±1.6
iso-C₃H₇I					
299	188	0.63-1.88	15	90-284	13.5±0.7
313	251	0.55-1.37	10	81-203	14.0±0.5 ^d
320	188	0.58-1.82	11	91-204	14.7±1.0
333	188	0.56-1.82	9	88-231	14.9±0.8
344	140	0.54-1.36	19	102-246	16.0±0.7 ^d
357	188	0.52-1.31	21	97-268	16.8±2.0
369	189	0.51-1.26	32	111-307	19.5±3.0

^a Unites are: $T(K)$, $p(\text{Torr})$, Concentration ($\times 10^{14}$ molecules cm^{-3}), $k'(s^{-1}) = k_{RI}[RI] + k_0$ and is the experimentally measured decay rate, $k_0(s^{-1})$ is the OH radical disappearance rate in the absence of RI, $k(\times 10^{-13}$ cm^3 molecule⁻¹s⁻¹)

^b Uncertainty is $\pm 2\sigma$ random errors as returned by least squares fitting to data such as shown in Fig. 2, using 2σ random error on both k' and [RI] as weighing parameter ($1/\sigma^2$)

^c Flash energy = 506 mJ; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.50 \times 10^{15}$ molecules cm^{-3}

^d Flash energy = 674 mJ

^e $[\text{H}_2\text{O}] = 1.15 \times 10^{15}$ molecules cm^{-3}

^f $[\text{H}_2\text{O}] = 8.20 \times 10^{14}$ molecules cm^{-3}

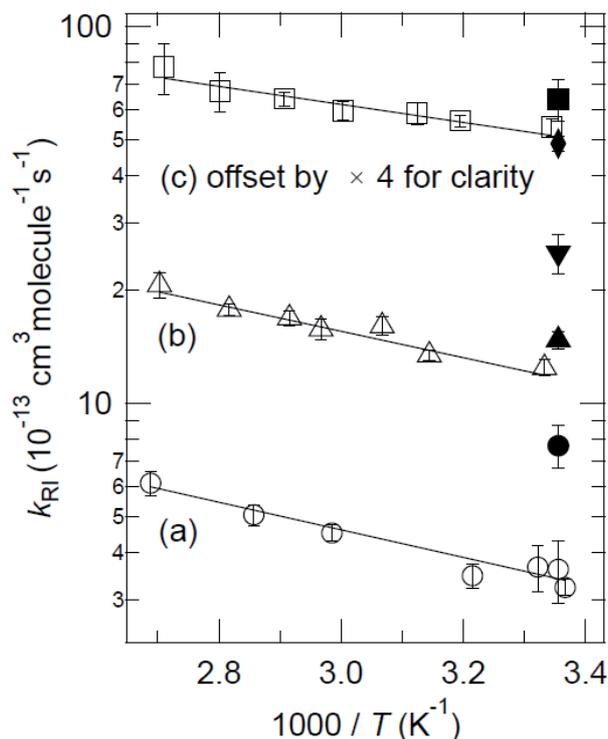


Fig. 6 Arrhenius plot for the reaction OH + C₂H₅I (a), OH + n-C₃H₇I (b) and OH + iso-C₃H₇I (c) obtained in this work. The solid lines are Arrhenius expressions fitted to the rate constants k_{RI} obtained in this work. The uncertainties are $\pm 2\sigma$, as returned by weighted, $(1/\sigma^2)$, least squares fitting to data listed in Table 1. Data points \bullet , \blacktriangledown and \blacksquare , were taken from Cotter et. al. (2003)²⁵ and correspond to room temperature reactions OH + C₂H₅I, OH + n-C₃H₇I and OH + iso-C₃H₇I, respectively. Data points \blacklozenge and \blacktriangle were taken from Carl and Crowley (2001)¹¹ and correspond to room temperature reactions OH + n-C₃H₇I and OH + iso-C₃H₇I, respectively.

The Arrhenius expression $k_{RI} = A \exp(-E_a/RT)$ was used to deduce the temperature-dependence of reactions (1), (2) and (3), where k_{RI} is the bimolecular rate coefficient, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy and R is the gas constant. A linear relationship is obtained by taking the natural log of the Arrhenius expression listed above and plotting $\ln k$ vs. $1/T$. The values of A and E_a are obtained from the intercept and slope, respectively. The results of all studies of reactions (1), (2) and (3) are summarized in Table 1 and an Arrhenius plot for the title reactions is shown in Fig. 6. The following Arrhenius expressions are derived from the data (units are $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$k_1(T) = (5.55 \pm 3.20) \times 10^{-12} \exp[-(830 \pm 90)K/T] \quad (\text{V})$$

$$k_2(T) = (1.65 \pm 0.90) \times 10^{-11} \exp[-(780 \pm 90)K/T] \quad (\text{VI})$$

$$k_3(T) = (7.58 \pm 3.70) \times 10^{-12} \exp[-(530 \pm 80)K/T] \quad (\text{VII})$$

Table 2 Comparison of reported room temperature rate coefficients for the reaction OH + C₂H₅I, OH + n-C₃H₇I and OH + iso-C₃H₇I.

Reference	Method ^a	p ^b	k _{RI} ^b
C ₂ H ₅ I			
Cotter <i>et al.</i> ²⁵	FFD-RF	1.5 and 5.0 (He) ^c	7.7 ± 1.0
This work	FP-RF	188 (He) ^c	3.4 ± 0.4
n-C ₃ H ₇ I			
Carl and Crowley ¹¹	LFP-RF	20 (Ar) ^c	14.7 ± 0.8
Cotter <i>et al.</i> ²⁵	FFD-RF	1.5 and 5.0 (He) ^c	25 ± 3
This work	FP-RF	188 (He) ^c	12.0 ± 0.6
iso-C ₃ H ₇ I			
Carl and Crowley ¹¹	LFP-RF	20 (Ar) ^c	12.2 ± 0.6
Cotter <i>et al.</i> ²⁵	FFD-RF	1.5 and 5.0 (He) ^c	16 ± 2
This work	FP-RF	188 (He) ^c	12.8 ± 0.7

^a FFD-RF: Fast Flow Discharge Resonance Fluorescence; LFP-RF: Laser Flash Photolysis Resonance Fluorescence

^b Units are: p(Torr); k(×10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹s⁻¹)

^c Buffer gas

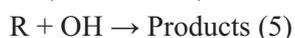
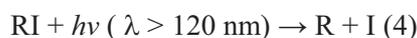
The errors in the Arrhenius expressions (V), (VI) and (VII) are 2σ random errors, as obtained by weighted (1/σ²), least squares fitting to the data listed in **Table 1**. Assumed contributions to the overall uncertainty are the random errors, uncertainty in the [RI] vapor pressure, and small systematic errors in temperature (±1K), pressure (±1 Torr) and mass flow rates (±1%).

The room temperature rate coefficients for reactions OH + C₂H₅I, OH + n-C₃H₇I and OH + iso-C₃H₇I obtained in this work and by other investigators are compared in **Table 2**. We find that k₁ at ambient temperature is more than a factor of 2.3 lower than the room temperature kinetic study reported by Cotter *et al.* (2003). These investigators used a Fast Flow Discharge Resonance Fluorescence (FFD-RF) system to obtain k₁(298K)=(7.7 ± 1.0) × 10⁻¹³ cm³molecule⁻¹s⁻¹.²⁵ Further, we find that k₂ and k₃ at ambient temperature are a factor of 2.1 and 1.2 lower than the room temperature studies of reactions (2) and (3), respectively, carried out by Cotter *et al.* (2003). The only other room temperature kinetic studies of reactions (2) and (3) were carried out by Carl and Crowley (2001)¹¹ using a Laser Flash Photolysis Resonance Fluorescence (LFP-RF) system. The ambient temperature rate coefficient k₂ obtained in this work is a factor of 1.2 lower than the kinetic study reported by Carl and Crowley (2001). These authors report k₂(298K)=(14.7±0.8)×10⁻¹³cm³molecule⁻¹s⁻¹. The ambient temperature rate coefficient k₃ obtained in this work agrees very well with k₃(298) obtained by Carl and Crowley (2001). There is no temperature dependence kinetic data in the literature with which to compare the rate coefficients reported in this work. The obtained rate coefficients for reactions (1), (2) and (3) increase slightly with temperature over the ranges measured. From the Arrhenius plot shown in **Fig. 6** activation energies for reactions OH + C₂H₅I, OH + n-C₃H₇I and OH + iso-C₃H₇I were calculated to be (units are kJ mol⁻¹) 6.9±1.5, 6.5±1.5 and 4.4±1.3, respectively. The uncertainties are 2σ.

The room temperature rate coefficients for reactions (1), (2) and (3) obtained in this work are listed in **Table 2**. Also, we have recently remeasured the temperature dependence of the OH + CH₃I reaction and measured for the first time the temperature dependence of the OH + CH₂I₂ reaction and obtained $k_{\text{OH}+\text{CH}_3\text{I}}(298\text{K})= 6.39 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $k_{\text{OH}+\text{CH}_2\text{I}_2}(298\text{K})= 4.43 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$.^{26,27} We find that all reactions of OH radical with short chain iodoalkanes, namely CH₃I, CH₂I₂, C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I, show positive temperature dependence.

The OH + C₂H₅I, OH + n-C₃H₇I and OH + iso-C₃H₇I reactions have been suggested to proceed via H-atom abstraction.²⁵ These findings are consistent with a theoretical study on OH radical reactivity with lower chain iodoalkanes, namely CH₃I, carried out by Marshall *et al.* (1997). These authors used the Gaussian-2 level of theory to study the OH + CH₃I reaction and predicted H-atom abstraction channel faster than HOI formation (I-atom abstraction).⁴² Recently, Louis *et al.* (2011) used a high-level all-electron ab-initio DK-CCSD(T)/ANO-RCC approach to compare the H-atom and I-atom abstraction channels for the OH + CH₃I and OH + CH₂I₂ reactions. These investigators predicted the I-atom abstraction (in contrast to the H-atom abstraction) transition state to be below the reaction products and calculated the H-atom abstraction channel to be strongly exothermic (-80 to -90 kJ mol⁻¹) and the I-atom abstraction channel to be endothermic (+20 to +40 kJ mol⁻¹) best explained by the difference in the C-H and C-I bond strengths that are 431 and 239 kJ mol⁻¹, respectively.⁴³ Whether an iodine-atom is released from the OH attack depends on the location of the H-atom abstraction with respect to the location of the C-I bond. Cotter and coworkers (2001) have predicted that if H-atom abstraction occurs at a hydrogen bonded to C-I, iodine-atom release is expected.^{5,12} If H-atom abstraction occurs at a site other than C-I, iodoalkyl radical production is expected.²⁵ However, these investigators concluded that regardless of the site of initial attack of OH, the reaction of OH radicals with short chain iodoalkanes leads to the ultimate release of I in less than a day with important atmospheric impacts (modulation of the tropospheric ratios of NO₂ to NO and HO₂ to OH).^{4,6,25}

One potential source of a systematic error in the measured absolute rate coefficients is uncertainty in vapor pressures used to calculate [RI]. To calculate [RI] we used the Antoine equations taken from Stull (1947).³⁴ The saturator that contained the C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I samples was maintained at -1.0±0.5°C, 0.0±0.5°C and -6.0±0.5°C, respectively. The He was allowed to bubble through the liquid reactant for hours and days with no observable change in OH radical reactivity. As a result, we may conclude that there were no impurities present in the iodoalkanes with higher volatility. The temperature within the saturator was monitored using a Type-J thermocouple (Omega). The thermocouple was calibrated externally with an ice/deionized water mixture and at several temperatures using a thermostatically controlled cooling bath (Fisher Scientific) (T < 25°C) and a thermocouple calibration tube furnace (T > 25°C). The uncertainty in the saturator temperature was calculated to be ±0.5°C. As a result, we estimate the uncertainty in the [RI] to be ±3%. Another potential source of error in the measured rate coefficient is the potential loss of RI due to VUV photolysis to produce R radicals and I atoms.



CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

Similar to the work of Nakano *et al.* (2006)⁴⁴ and our previous work^{26,27}, the concentrations of R radicals and I atoms following VUV flash photolysis of the RI/H₂O/He mixtures are estimated from the photoabsorption cross sections in the wavelength range of interest.

$$[R]_0 \approx [I]_0 \approx [OH]_0 \frac{\sigma_{RI}[RI]}{\sigma_{H_2O}[H_2O]} \quad (\text{VIII})$$

Table 3 List of reactions used to simulate the OH radical temporal decays following RI photolysis

Reaction	$k(298K)$ §	Ref.
$C_2H_5I + hv \rightarrow C_2H_5 + I$		
(7) $C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$	1.7×10^{-10}	47
(8) $C_2H_5 + I \rightarrow C_2H_5I$	1.2×10^{-11}	48
(9) $C_2H_5 + OH \rightarrow \text{Products}$	1.2×10^{-10}	49
(10) $C_2H_6 + OH \rightarrow \text{Products}$	1.2×10^{-12}	50
(11) $C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow \text{Products}$	2.3×10^{-11}	51
(12) $C_2H_5 + O_2 \rightarrow \text{Products}$	1.0×10^{-12}	52
$n\text{-}/iso\text{-}C_3H_7I + hv \rightarrow C_3H_7 + I$		
(13) $C_3H_7 + H \rightarrow C_3H_8$	2.5×10^{-10}	53
(14) $C_3H_7 + I \rightarrow C_3H_7I$	1.2×10^{-11}	48 †
(15) $C_3H_7 + OH \rightarrow \text{Products}$	4.0×10^{-11}	54
(16) $C_3H_8 + OH \rightarrow \text{Products}$	1.1×10^{-12}	55
(17) $C_3H_7 + C_3H_7 \rightarrow \text{Products}$	1.7×10^{-11}	56
(18) $C_3H_7 + O_2 \rightarrow \text{Products}$	8.0×10^{-12}	57
Additional reactions		
(6) $I + OH \rightarrow \text{Products}$	8.9×10^{-25}	58 ‡
(20) $OH + OH \rightarrow H_2O + O$	1.5×10^{-12}	59
(21) $H + O_2 \rightarrow OH + O$	7.6×10^{-22}	60
(22) $O + OH \rightarrow O_2 + H$	1.5×10^{-12}	59
(23) $OH + H \rightarrow H_2O$	1.6×10^{-31}	61
(24) $H + O_2 \rightarrow HO_2$	7.5×10^{-11}	62
(25) $H + HO_2 \rightarrow 2OH$	7.2×10^{-11}	59
(26) $O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	5.8×10^{-11}	59

§ Units are $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$

† It was assumed that the room temperature rate coefficient for reaction $C_3H_7 + I$ is the same as that for $C_2H_5 + I$ (see text).

‡ It was assumed that the room temperature rate coefficient for reaction $I + OH$ is the same as that for $Br + OH$ (see text).

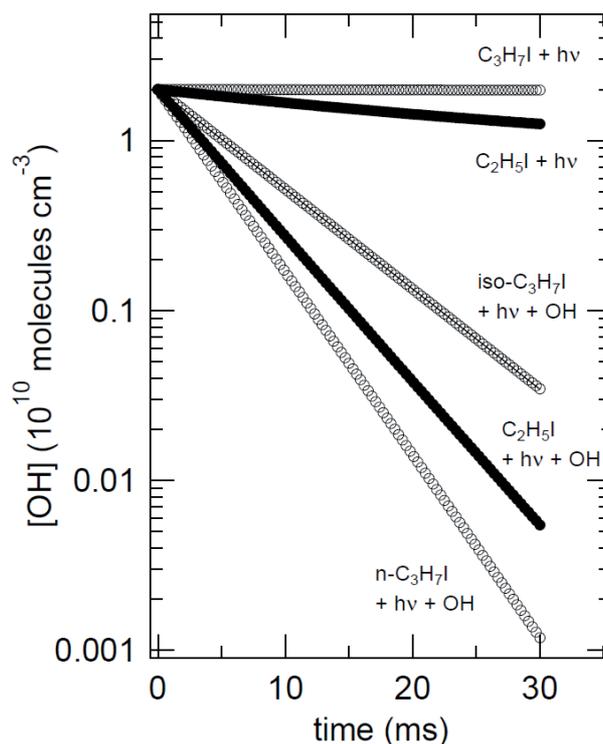


Fig. 7 Model results for potential loss of C_2H_5I , $n-C_3H_7I$ and $iso-C_3H_7I$ due to VUV photolysis to produce C_2H_5 and C_3H_7 radicals and I atoms. Initial I atom, C_2H_5 and C_3H_7 radical concentrations were calculated using equation VIII. ($C_2H_5I+h\nu$): Modeled OH radical consumption calculated using reactions (6), (7)-(12), and (20)-(26) listed in **Table 3** that results is the calculated decay rate of $31s^{-1}$. ($C_2H_5I+h\nu+OH$) Modeled OH radical consumption calculated using reaction (1) in addition to reactions (6), (7)-(12), and (20)-(26) listed in **Table 3** that results in the calculated decay rate of $199s^{-1}$. The decay rate ratio yields a 16% difference in the OH radical consumption due to VUV photolysis of C_2H_5I ; ($C_3H_7I+h\nu$): Modeled OH radical consumption calculated using reactions (6), (7)-(12), and (20)-(26) listed in **Table 3** that results in the calculated decay rate of $31s^{-1}$. ($iso-C_3H_7I+h\nu+OH$): Modeled OH radical consumption calculated using reaction (3) in addition to reactions (6), (13)-(18), and (20)-(26) listed in **Table 3** that results in the calculated decay rate of $135s^{-1}$. The decay rate ratio yields a 11% difference in the OH radical consumption due to VUV photolysis of $iso-C_3H_7I$; ($n-C_3H_7I+h\nu+OH$): Modeled OH radical consumption calculated using reaction (2) in addition to reactions (6), (13)-(18), and (20)-(26) listed in **Table 3** that results is the calculated decay rate of $247s^{-1}$. The decay rate ratio yields a 6% difference in the OH radical consumption due to VUV photolysis of $n-C_3H_7I$.

In equation (VIII) $\sigma_{C_2H_5I}$, $\sigma_{n-C_3H_7I}$, $\sigma_{iso-C_3H_7I}$ and σ_{H_2O} are taken to be $1.57 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$,⁴⁵ $7.00 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$,⁴⁵ $7.59 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$,⁴⁵ and $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$,³⁸ respectively, determined at the Xe resonance line at 147 nm.⁴⁵ The $[C_2H_5]_0$ and $[I]_0$ are calculated to be $1.7 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ following the VUV flash photolysis of the $C_2H_5I/H_2O/He$ mixtures. The $[C_3H_7]_0$ and $[I]_0$ are calculated to be $1.9 \times 10^9 \text{ molecules cm}^{-3}$ following the VUV flash photolysis of the $n-C_3H_7I/H_2O/He$ mixtures. The $[C_3H_7]_0$ and $[I]_0$ are calculated to be $2.0 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-3}$ following the VUV flash photolysis of the $iso-C_3H_7I/H_2O/He$ mixtures. To estimate the influence of reactions (5) and (6) on $[OH]_0$, the OH radical consumption was simulated using the COPASI 4.6 (Build 32) simulator for biochemical networks.⁴⁶ All additional reactions that

were used to simulate the OH radical temporal decays following RI photolysis are listed in **Table 3**. Modeled OH radical consumption resulting from possible VUV photolysis of C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I are shown in **Figure 7**. It was assumed that VUV photolysis of both n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I yields C₃H₇ radicals and I atoms with no difference in mechanism. In **Figure 7**, decay (C₂H₅I+hν) includes reactions (6), (7)-(12), and (20)-(26) and decay (C₂H₅I+hν+OH) includes the previously listed reactions in addition to reaction (1). Further, OH radical consumption (C₃H₇I+hν) includes reactions (6), (13)-(18), and (20)-(26) and OH radical consumption (iso-C₃H₇I+hν+OH) and (n-C₃H₇I+hν+OH) includes the previously listed reactions in addition to reaction (3) and (2), respectively. Initial H atom, C₂H₅ and C₃H₇ radical concentrations are calculated using equation VIII listed above. There is no kinetic data available in the literature for reaction I + C₃H₇. It was assumed that the room temperature rate coefficient for the reaction I + C₃H₇ is the same as the corresponding reaction of C₂H₅ radical with the I-atom ($k_{C_2H_5+I} = 1.16 \times 10^{-11}$) cm³molecule⁻¹s⁻¹.⁴⁸ Further, there are no room temperature rate coefficient values reported in the literature for the reaction of OH radicals with I-atoms. It was assumed that the room temperature rate coefficient for the reaction OH + I is the same as that for OH + Br ($k_{OH+Br} = 8.94 \times 10^{-25}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹).⁴⁵ Based on model calculations, OH radicals were observed to be consumed in majority by reactions (1) to (3) and OH radical loss via reactions listed in **Table 3** was calculated to be about 16, 6 and 11% for C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I, respectively.

Conclusions

The results reported in this work demonstrate that $k_1(T)$, $k_2(T)$ and $k_3(T)$, the rate coefficients for the reaction of OH radicals with C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I, respectively, are $k_1(297 - 372K) = (5.55 \pm 3.20) \times 10^{-12} \exp[-(830 \pm 90)K/T]$, $k_2(300 - 370K) = (1.65 \pm 0.90) \times 10^{-11} \exp[-(780 \pm 90)K/T]$ and $k_3(299 - 369K) = (7.58 \pm 3.70) \times 10^{-12} \exp[-(530 \pm 80)K/T]$ cm³molecule⁻¹s⁻¹ over the measured temperature ranges. For the three title reactions this work represents the first study of the temperature dependence. Reactions (1), (2) and (3) display an increase in the measured rate coefficient with increasing temperature. The positive temperature dependence of k_1 , k_2 and k_3 indicates that the three reactions have an activation barrier.

Atmospheric implications

Atmospheric sinks of iodoalkanes include photolysis and the reactions with OH radicals, O(³P) and Cl atoms. A comparison of the relative magnitudes of the different loss rates toward photolysis and an attack by OH radicals, O(³P) and Cl atoms is shown in Table 4.

Table 4 Rate constants T = 298K for loss of C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I in the Marine Boundary Layer, with respect to photolysis and reactions with O(³P), OH and Cl. Atmospheric concentrations of [O(³P)], [OH] and [Cl] are taken to be 2×10⁵, 1×10⁶ and 5×10³ molecules cm⁻³, respectively.

RI	Photolysis ^{a,b}	O(³ P) ^{a,c}	OH ^{a,d}	Cl ^{a,e}
C ₂ H ₅ I	2.1(132)	7.04(39)	0.36(772)	0.08(3470)
n-C ₃ H ₇ I	2.8(99)	7.54(37)	1.24(224)	0.33(842)
iso-C ₃ H ₇ I	5.5 (50)	9.94(28)	1.35(206)	0.23(1208)

^a Units are 10⁻⁶s⁻¹ (lifetime in hours)

^b Daylight average photolysis rates taken from Cotter *et al* (2001).⁵

^c $k_{O(^3P)+C_2H_5I}=3.52 \times 10^{-11}$, $k_{O(^3P)+n-C_3H_7I}=3.77 \times 10^{-11}$ and $k_{O(^3P)+iso-C_3H_7I}=5.18 \times 10^{-11}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹.⁶³

^d $k_{OH+C_2H_5I}=3.62 \times 10^{-13}$, $k_{OH+n-C_3H_7I}=12.4 \times 10^{-13}$ and $k_{OH+iso-C_3H_7I}=13.5 \times 10^{-13}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹ measured at T=298, 300 and 299K, respectively. This work.

^e $k_{Cl+C_2H_5I}=16 \times 10^{-12}$, $k_{Cl+n-C_3H_7I}=66.5 \times 10^{-12}$ and $k_{Cl+iso-C_3H_7I}=46.8 \times 10^{-12}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹.⁵

It was assumed that the MBL daylight average value of [OH]=1 × 10⁶ molecules cm⁻³; ⁶⁴ [Cl]=5 × 10³ atoms cm⁻³,⁶⁵ and [O(³P)]=2×10⁵ atoms cm⁻³. As shown in Table 4, the MBL loss of C₂H₅I n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I is predominantly governed by reactions of O(³P) atoms and photolysis but OH radical reactions gain importance with substituted propanes. The reaction of OH radical with C₂H₅I n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I most likely proceeds via H-atom abstraction producing iodoalkyl radical that ultimately will lead to release of iodine and the production of HO_x.⁵

Nuclear field implications

Under certain confined industrial conditions, i.e., typical of a major nuclear power plant accident scenario, the OH number density can be as high as 1×10⁹ radicals per cm³ within the nuclear core confinement area.⁶⁶ Under ambient temperature conditions, the lifetime of C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I toward destruction by OH is approximately 46, 13 and 12 minutes, respectively. In the absence of photolysis and any other radiation in such a confined environment, the reactivity with OH would represent one of the major destruction channels for C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I. It appears, therefore, that reaction with OH removes C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I from the confined environment under accident conditions that is faster than photolysis. In this work we used VUV radiation as a photolytic light source. Of course, in the case of a major nuclear power plant accident, photolysis is replaced by more energetic beta (β) and gamma (γ) radiation. Therefore, it would be of great nuclear industry interest to study iodoalkane reactivity using more energetic radiation sources, namely β and γ emitters. However, studying iodoalkane reactivity using less energetic sources, namely VUV photolysis, represents a first step in studying gas phase reactivity of nuclear industry interest. The next step is to study the kinetics of the title reactions using β and γ radiation sources in order to validate the observed results. Clearly, more research is justified.

Acknowledgements

The financial support by the Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) is gratefully acknowledged. Cornelius Zetzsch wishes to thank the German Science Foundation for support within the research unit 763 (HaloProc) and the EU for support within the in

frastructure EUROCHAMP. Shaoliang Zhang and Rafal Strekowski wish to thank the EU for support within the infrastructure EUROCHAMP.

References

- [1] W. Chameides and D. Davis, *J. Geophys. Res.*, 1980, **85**, 7383–7398.
- [2] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [3] R. Vogt, R. Sander, R. Von Glasow and P. J. Crutzen, *J. Atmos. Chem.*, 1999, **32**, 375–395.
- [4] B. Alicke, K. Hebestreit, J. Stutz and U. Platt, *Nature*, 1999, **397**, 572–573.
- [5] E. Cotter, N. Booth, C. Canosa-Mas, D. Gray, D. Shallcross and R. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 402–408.
- [6] D. Davis, J. Crawford, S. Liu, S. McKee, A. Bandy, D. Thornton, F. Rowland and D. Blake, *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 2135–2147.
- [7] C. E. Jones, K. E. Hornsby, R. M. Dunk, R. J. Leigh and L. J. Carpenter, *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, **9**, 8757–8769.
- [8] M. Martino, G. P. Mills, J. Woeltjen and P. S. Liss, *Geophys. Res. Lett.*, 2009, **36**, L01609, doi:10.1029/2008GL036334.
- [9] S. Solomon, R. R. Garcia and A. R. Ravishankara, *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**, 20491.
- [10] C. Schall and K. G. Heumann, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, **346**, 717–722.
- [11] S. A. Carl and J. N. Crowley, *Atmos. Chem. Phys.*, 2001, **1**, 1–7.
- [12] E. S. N. Cotter, N. J. Booth, C. Canosa-Mas and R. Wayne, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 2169–2178.
- [13] M. K. Gilles, A. A. Turnipseed, R. K. Talukdar, Y. Rudich, P. W. Villalta, L. G. Huey, J. B. Burkholder and A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 14005–14015.
- [14] J. Orlando, C. Piety, J. Nicovich, M. McKee and P. Wine, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6659–6675.
- [15] R. W. Carr Jr. and M. G. Topor, *J. Photochem.*, 1981, **16**, 51–65.
- [16] D. M. Hayes and R. L. Strong, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 6305–6309.
- [17] S. Deshmukh, J. L. Brum and B. Koplitz, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **76**, 198–202.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- [18] L. Bosland, B. Weber, W. Klein-Hessling, N. Girault and B. Clement, Nucl. Tech., 2011.
- [19] B. Clement, N. Hanniet, G. Repetto, D. Jacquemain, A. V. Jones, M. P. Kissane and P. Von der Hardt, Nucl. Eng. Des., 2003, **226**, 5–82.
- [20] B. Clement and T. Haste, Thematic Network For a Phebus FPT-1 International Standard Problem ISP-46 (PHEBUS FPT1), OECD report, contract no. fiks-ct-2001-20151, sam- thenphebisp -d005, nt irsn/semar 2003/21 technical report, 2003.
- [21] B. Clement, T. Haste, E. Krausmann, S. Dickinson, G. Gyenes, J. Duspiva, F. De Rosa, S. Paci, F. Martin-Fuertes, W. Scholytssek, H. J. Allelein, S. Guñtay, B. Arien, S. Marguet, M. Leskovar and A. Sartmad jiev, Nucl. Eng. Des., 2005, **235**, 347–357.
- [22] R. Dubourg, H. Faure-Geors, G. Nicaise and M. Barrachin, Nucl. Eng. Des., 2005, **235**, 2183–2208.
- [23] N. Girault, L. Bosland, J. Dienstbier, R. Dubourg and C. Fiche, Nucl. Tech., 2010, **169**, 218–238.
- [24] M. P. Kissane and I. Drosik, Nucl. Eng. Des., 2006, **236**, 1210–1223.
- [25] E. Cotter, C. Canosa-Mas, C. Manners, R. Wayne and D. Shallcross, Atmos. Environ., 2003, **37**, 1125–1133.
- [26] S. Zhang, R. Strekowski, L. Bosland, A. Monod and C. Zetzsch, Phys. Chem. Chem. Phys., DOI:10.1039/C1CP20885C., 2011.
- [27] S. Zhang, R. Strekowski, L. Bosland, A. Monod and C. Zetzsch, accepted for publication in Int. J. Chem. Kin., 2011.
- [28] M. Rinke and C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1984, **88**, 55–62.
- [29] F. Stuhl and H. Niki, J. Chem. Phys., 1972, **57**, 3677–3679.
- [30] F. Witte, E. Urbanik and C. Zetzsch, J. Phys. Chem., 1986, **90**, 3250–3259.
- [31] A. Wahner and C. Zetzsch, J. Phys. Chem., 1983, **87**, 4945–4951.
- [32] D. Davis and W. Braun, Appl. Opt., 1968, **7**, 2071–2074.
- [33] E. W. Aldrich and O. C. Bridgeman, J. Heat Transfer, 1964, **86**, 279–286.
- [34] D. R. Stull, Ind. Eng. Chem., 1947, **39**, 517–540.
- [35] S. Dusanter, D. Vimal and P. S. Stevens, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2007, **7**, 12877–12926.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- [36] I. C. Faloona, D. Tan, R. L. Leshner, N. L. Hazen, J. B. Frame, C. Simpas, H. Harder, M. Martinez, P. Di Carlo, X. Ren and W. H. Brune, *J. Atmos. Chem.*, 2004, **47**, 139–167.
- [37] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, H. Keller-Rudek, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie and V. L. Orkin, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation 15*, National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California, 2006.
- [38] H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, 1978.
- [39] D. E. Heard and M. J. Pilling, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 5163–5198.
- [40] F. Holland, A. Hofzumahaus, J. Schäfer, A. Kraus and H. W. Paetz, *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**, 8246.
- [41] M. K. Dubey, R. Mohrschladt, N. M. Donahue and J. G. Anderson, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 1494–1500.
- [42] P. Marshall, A. Misra and R. J. Berry, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **265**, 48–54.
- [43] F. Louis, I. Černušák, S. Canneaux and K. Meciárová, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, **965**, 275–284.
- [44] Y. Nakano, H. Ukeguchi and T. Ishiwata, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **430**, 235 – 239.
- [45] R. E. Rebert, S. G. Lias and P. Ausloos, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1973, **5**, 893–908.
- [46] <http://www.copasi.org>.
- [47] A. Sillesen, E. Ratajczak and P. Pagsberg, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **201**, 171–177.
- [48] T. Hunter and K. Kristjansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1982, **78**, 2067–2076.
- [49] K. Fagerstrom, A. Lund, G. Mahmoud, J. Jodkowski and E. Ratajczak, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **208**, 321–327.
- [50] R. S. Anderson, L. Huang, R. Iannone, A. Thompson and J. Rudolph, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 11537 – 11544.
- [51] H. Adachi, N. Basco and D. G. L. James, *Int. J. Chem. Kin.*, 1979, **11**, year.
- [52] I. R. Slagle, Q. Feng and D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, year.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- [53] J. Munk, P. Pagsberg, E. Ratajczak and A. Sillesen, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **132**, year.
- [54] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, year.
- [55] S. N. Kozlov, O. V. L., R. E. Huie and M. J. Kurylo, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 1333–1338.
- [56] H. Adachi and N. Basco, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1981, **13**, 367–384.
- [57] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. Hampson, R. F., J. A. Kerr, M. J. Rossi and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1997, **26**, 521–1011.
- [58] D. Baulch, J. Duxbury, S. Grant and D. Montague, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1981, **10**, year.
- [59] R. Atkinson, D. Baulch, R. Cox, J. Crowley, R. Hampson, R. Hynes, M. Jenkin, M. Rossi and J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, **4**, 1461–1738.
- [60] D. Baulch, C. Cobos, R. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. Kerr, T. Murrells, M. Pilling, J. Troe, R. Walker and J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1994, **23**, 847–1033.
- [61] R. Zellner, K. Erler and D. Field, *Symp. Int. Combust. Proc.*, 1977, **16**, year.
- [62] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb and M. J. Molina, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12, JPL Publication 97-4*, 1997, 1–266.
- [63] M. A. Teruel, T. J. Dillon, A. Horowitz and J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2172–2178.
- [64] R. G. Prinn, R. F. Weis, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, D. E. Hartley and P. G. Simmonds, *Science*, 1995, **269**, 169–172.
- [65] H. B. Singh and J. F. Kasting, *J. Atmos. Chem.*, 1988, **7**, 261–286.
- [66] H. E. Sims, *Modifications to the IODAIR model for gas phase iodine radiation chemistry, NNL/BE00728/06/10/172699 NRS/CHEM/BEGL/P(09)056, Issue 1, National Nuclear Laboratory technical report*, 2009.

4 KINETIC STUDIES OF THE OH($X^2\Pi$) AND O(3P) INITIATED REACTIONS WITH CHI₃ AND C₂H₅I

Shaoliang Zhang,^{a,b} Rafal Strekowski,^{*,a} Anne Monod,^a Loïc Bosland,^b and Cornelius Zetzsch^c

Article to be submitted to Physical Chemistry and Chemical Physics

^a Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, PSN/SAG/LETR, Cadarache, France

^b Aix-Marseille Univ., LCE, FRE 3416, 3 Place Victor Hugo – Case 29, 13331 Marseille Cedex 3, France. Tel: (+33) (0)4 13 55 10 40, Fax (+33) (0)4 13 55 10 60 E-mail: rafal.strekowski@univ-amu.fr

^c Atmos. Chem. Research Lab, BayCEER, University of Bayreuth, Dr.-Hans-Frisch-Str. 1-3, D-95448 Bayreuth, Germany

Abstract

A Flash Photolysis–Resonance Fluorescence (FP-RF) technique was used to investigate the kinetics of the OH($X^2\Pi$) and O(3P) radical initiated reactions with CHI₃ and C₂H₅I. The reactions of O(3P) radical with CHI₃ and C₂H₅I were studied over the temperature range 296 to 373K in 14 Torr of helium and the reaction of the OH ($X^2\Pi$) radical with CHI₃ was studied at 298K in 186 Torr of helium. The experiments involved time-resolved RF detection of OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ transition at $\lambda=308$ nm) and of O ($^3S_1 \rightarrow 3P_{2,1,0}$ transition at $\lambda=130.2, 130.5,$ and 130.6 nm) following FP of the H₂O/He, H₂O/CHI₃/He, O₃/He and O₃/C₂H₅I/He mixtures. The OH and O radicals were produced by FP in the vacuum-UV at wavelengths $\lambda > 120$ nm using a Xe flash lamp. Decays of OH and O radicals in the presence of CHI₃ and C₂H₅I are observed to be exponential, and the decay rates are found to be linearly dependent on the CHI₃ and C₂H₅I concentrations. Measured rate coefficients for the reaction of O atoms with CHI₃, C₂H₅I are described by the following Arrhenius expressions (units are cm³molecule⁻¹s⁻¹): $k_{O+C_2H_5I}(T) = (2.031 \pm 1.37) \times 10^{-11} \exp[(136 \pm 113)K/T]$ and $k_{O+CHI_3}(T) = (1.81 \pm 2.79) \times 10^{-12} \exp[(432 \pm 255)K/T]$; the room temperature rate coefficient for the reaction of OH radical with CHI₃ was determined to be $k_{OH+CHI_3}(298K) = (1.65 \pm 0.06) \times 10^{-11}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹.

Introduction

While the atmospheric importance and understanding of iodine containing organic compounds is growing, the reactivity of iodoorganic compounds (RI) has recently gained increased interest in the field of nuclear industry safety in order to better understand chemical processes responsible for the formation of molecular iodine and iodine oxides resulting from a severe nuclear power plant accident type Fukushima, Japan. Among all of the possible "released" fission products, volatile iodine has the highest radiological health impact, *i.e.*, the isotope ¹³¹I is known to bind to the thyroid gland. RI are a particularly volatile form of the fission product

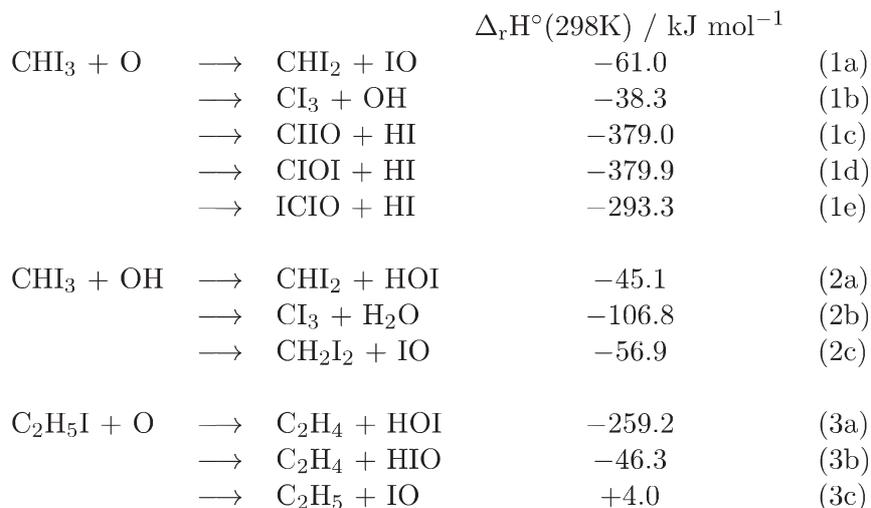
iodine that is difficult to be retained by post-accident filtration systems.¹ The quantity of volatile iodine containing compounds, namely I₂, RI and iodine oxides, that would be released to the environment is, therefore, a major security and public health issue. To better understand the nature and quantities of radioactive products released to the environment under severe nuclear power plant accident conditions, several experimental programs, including a large scale international Phebus Fission Product (FP) program (PHEBUS FP), and other intermediate and smaller-scale projects were launched in the late 1980's to study the nuclear power plant reactor core degradation, the transport of fission products and their release into the reactor containment volume. The international PHEBUS FP program reproduces (on a reduced scale 1/5000 vs. 900 Mega Watt (MW) Pressurized Water Reactor (PWR)) a core meltdown accident in a PWR. The continuous objective of the PHEBUS FP program is to reduce the uncertainty in the speciation and quantity of fission products that may be released into the environment if a major nuclear power plant accident were to occur. More recently, the Nuclear Energy Agency (NEA) Committee for the Safety of Nuclear Installations (CSNI) launched the Behavior of Iodine Project (BIP) that identified that short chain RI are formed such as CH₃I, CH₂I₂, C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I, under irradiation from the various building surfaces of the reactor containment area. Further, a new reaction product, namely iodoform (CHI₃) was recently identified as part of the Nordic research on radiolytic oxidation of iodine (NROI) research project.²

Under "a major nuclear power plant accident" conditions, that is, 80°C < T < 150°C and ≥60% RH, the fate of the released RI will be governed by the destruction by the beta (β) and gamma (γ) radiation and complex mechanisms involving air and steam radiolysis products, namely hydroxyl radicals, OH(X²Π), and oxygen radicals, O(³P), among others.^{3,4} However, given large mixing ratios of ozone and very high relative humidity found in the containment volume of the nuclear power plant building following a severe nuclear power plant accident, the destruction of RI by OH(X²Π) and O(³P) radicals may compete with destruction by β- and γ-radiation. The products of iodoorganic compound destruction are believed to be iodine oxides aerosols. However, to date the mechanisms and kinetics of many iodoorganic compound destruction and formation mechanisms remain uncertain and unknown. The ability of the nuclear safety field measurement community to accurately determine the concentrations of reactive free radicals has evolved to the point where detailed comparisons of the experimental data with calculation codes used in the study of the evolution of serious accidents and their consequences is limited by the accuracy and availability of rate coefficients for key reactions. For this reason, new kinetic studies of important chemical processes that focus on high accuracy are needed. Since two of the major oxidant products from the air radiolysis under nuclear power plant accident conditions are OH and O radicals, there is a need to carry out kinetic and mechanistic studies of the reaction of OH and O radicals with selected RI to better evaluate their destruction that is supposed to lead to the formation of iodine oxides aerosols through IO formation.

The reaction of OH radicals and O atoms with CHI₃ and the reaction of OH radicals with C₂H₅I can occur by several reactive pathways. Thermodynamically allowed channels for the

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

reactions O+CHI₃ (1), OH + CHI₃ (2) and O + C₂H₅I (3) and their $\Delta_r H^\circ(298K)$ values are listed below.



Thermochemical information used to obtain the above heats of formation is taken from the latest Jet Propulsion Laboratory (JPL) Publication 10-6 (2011) ⁵ and Seetula (2002) ⁶. All of the reactive channels for reactions (1) – (3) listed above are exothermic except the reaction channel (3c) which is probably slightly endothermic.

The temperature dependence of the O(³P) + C₂H₅I reaction was studied by Teruel *et al.* (2004) ⁷ over the temperature range 223-363K in 100 Torr of helium. As a result, to validate our flash photolysis resonance fluorescence system we decided to study again the O(³P) removal by C₂H₅I. In this paper we report the results of a kinetic study of reactions (1) – (3). Total rate coefficients for O(³P) removal by iodoform (CHI₃), $k_i(T)$, are reported as a function of temperature (296-373 K); this represents the first data to be reported at any temperature for the reaction of O atoms with CHI₃. Total rate coefficient for the OH(X²Π) radical removal by CHI₃ was measured at $T=298K$; this is the first data to be reported at any temperature for the reaction of OH radicals with CHI₃.

Species	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Reference
O	249.18±0.10	
OH	37.36±0.13	
H	-241.826±0.040	
IO	125.4±2.5	
HI	26.50±0.10	
HOI	-69.6±5.4	
HIO	143.3	
CIIO	95.0±6	5
CIOI	94.1±6	5
ICIO	180.7±6	5
CI ₃	424.9±2.8	
CHI ₃	251.0±1.4	
CHI ₂	314.4±3.3	
C ₂ H ₄	52.4±0.5	5
C ₂ H ₅	120.9±1.7	
CH ₂ I ₂	107.9±4.5	5

Experimental approach

The experimental approach is similar to one employed in several previous studies of OH reactions of atmospheric and nuclear industry safety interests.⁸⁻¹⁰ The experiments involved time resolved detection of OH radicals by resonance fluorescence ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) at $\lambda = 308$ nm following vacuum-UV flash photolysis $H_2O/He/CHI_3$ mixtures¹¹. The time resolved detection of $O(^3P)$ radicals was accomplished by resonance fluorescence at 130.2, 130.5, and 130.6 nm following vacuum-UV flash photolysis $O_3/He/C_2H_5I/synthetic$ air and $O_3/He/CHI_3/synthetic$ air mixtures.

The schematic diagram of the FPRF apparatus is shown in Fig. 1 and some experimental details that are particularly relevant to this study are given below.

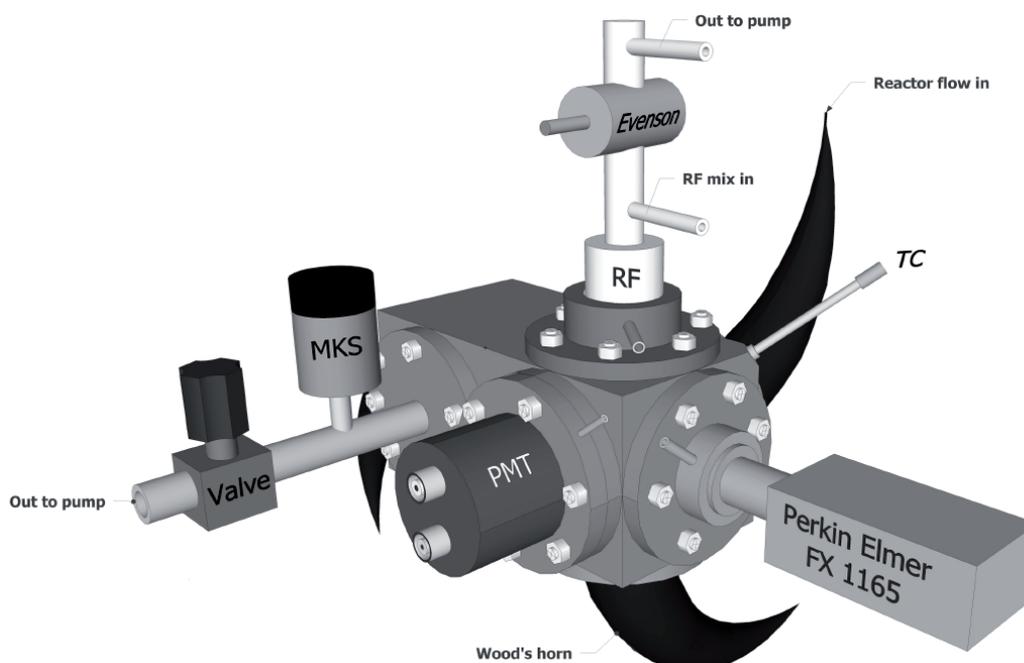


Fig.1 Schematic representation of the Flash Photolysis Resonance Fluorescence (FPRF) apparatus used to study the reaction of OH radicals with CHI_3 and these of O atoms with C_2H_5I , and CHI_3 . RF: Resonance Fluorescence Lamp; Evenson: Evenson microwave cavity; MKS: MKS 1000 Torr Capacitance Manometer; PMT: Photomultiplier tube; TC: Type J thermocouple

The main modification of the setup from monitoring of the OH radicals to the O atoms is their production inside of the resonance lamp mounted at right angle to the VUV photolysis excited the photolytically produced OH or O radicals in the reaction cell by resonance fluorescence. The resonance lamp consisted of a 150 mm by 12 mm outer diameter fused silica tube fitted with a silver plated microwave cavity (Ophos Instruments, Inc.) powered by a microwave generator (Muegge, Reichelsheim, MW-GPRYJ1511-300-01, 2.45 GHz, 300W) and operated at ~ 70 W. A gas mixture of O_2/He at a pressure of a few Torr total pressure was introduced to flow through the resonance lamp where the electrodeless microwave discharge dissociated O_2 and created the emission of the resonance lines $O(^3S_1 \rightarrow 3P_{2,1,0})$.

The O atoms inside of the reactor were produced by the following reactions: the flash photolysis of ozone to generate $O(^1D)$ and O_2 , $O(^1D)$ were instantaneously deactivated by the

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

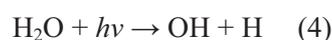
presence of N₂ to O(³P). The emission of O(³S) at 130.2, 130.5, and 130.6 nm was coupled out of the lamp through a MgF₂ window and into the reaction cell through a MgF₂ lens. The O(³P) generated by the flash lamp inside of the reaction cell were excited by resonance fluorescence. The resonance fluorescence light from the observation zone was collected and focused onto the photocathode of a solar blind CsTe photomultiplier tube (Hamamatsu, H8497-21) by two CaF₂ lenses, which prevent the transmission of shorter wavelength emissions from transitions exciting N and H radicals. The pathways between the flash lamp and the reaction cell, between the resonance lamp and the cell and the solar blind photomultiplier was flushed permanently by dry nitrogen in order to remove humidity and the strongly absorbing O₂ from room air. The signal was processed using photon-counting techniques in conjunction with multichannel scaling (EG&G Ortec, model ACE MCS) and accumulated in a PC.

All experiments were carried out under “slow flow” conditions and a low VUV repetition rate of 0.3 Hz in order to replenish the gas mixture within the detection volume between VUV flashes.

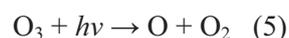
The gases used in this study had the following stated minimum purities: He (Linde Gas) - 99.9999%; N₂ (Linde Gas) - 99.9995%, O₂ (Linde Gas) - 99.9995%. The chemicals used in this work had the following stated minimum purities: C₂H₅I (Sigma Aldrich) - 99%; CHI₃ (Sigma Aldrich) - 99%. To limit iodoalkane decomposition, the liquid and powder samples were stored under dark conditions at 6°C. Deionized water (resistivity > 18MΩ) was prepared by passing tap water through a reverse osmosis demineralization filter (ATS Groupe Osmose) followed by a commercial deionizer (Milli-pore, Milli-Q).

The O₃ was produced by a photolytic ozone generator (UVP Pen Ray) from synthetic air that we mixed from 80% N₂ and 20% O₂. Its concentration was monitored by ozone analyzer (Environment s.a., O³ 41M) before it was introduced into the reactor. Its concentration inside the reactor was then calculated from the flows, pressure drop and the temperature of the reactor. Concentrations of H₂O, C₂H₅I, and CHI₃ in the reaction mixture were calculated from the given vapor pressures, mass flow rates and total pressure. The Antoine equation for H₂O used in this study is $\log_{10}[P(\text{bar})] = 5.40221 - [1838.675 / (T(\text{K}) - 31.7)]^{12}$. The Antoine equation for C₂H₅I used in this study is $\log_{10}[P(\text{bar})] = 7.26806 - [1396.07 / (T(\text{K}) - 245.911)]^{13}$. The saturator that contained the C₂H₅I sample was maintained at $T(^{\circ}\text{C}) = -1.0 \pm 0.5$. The vapor pressure at 25°C for CHI₃ is 3.75×10^{-3} Torr¹⁴. The saturator that contained the CHI₃ sample was maintained at $T(^{\circ}\text{C}) = 25 \pm 0.5$.

The initial OH radical and O atom concentrations were not measured directly but were determined experimentally at room temperature using the water-vapor UV-photolysis calibration technique and oxygen actinometry as described in detail by Dusanter *et al.*¹⁵ and Faloona *et al.*¹⁶. Briefly, this technique uses direct photolysis of water vapor at atmospheric pressure. It was assumed that the photolysis of water leads to the production of equal amounts of OH radicals and H atoms.



In a similar manner, it was assumed that the photolysis of ozone leads to the production of equal amounts of O atoms and molecular oxygen.



CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

The initial hydroxyl radical concentration, $[\text{OH}]_0$ was calculated using the following relationship: ^{15,16}

$$[\text{OH}]_0 = \Phi_{\text{OH}} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \times [\text{H}_2\text{O}] \times (F \times t) \quad (\text{I})$$

The initial O(³P) atom concentration, $[\text{O}]_0$ was calculated using the following relationship: ^{15,16}

$$[\text{O}]_0 = \Phi_{\text{O}} \times \sigma_{\text{O}_3} \times [\text{O}_3] \times (F \times t) \quad (\text{II})$$

In the above equations, Φ is the quantum yield for the OH or O radical production from VUV photolysis of H₂O or O₃, respectively, σ is the absorption cross section for H₂O or O₃, F is the flash lamp fluence and t is the photolysis time. It was assumed that $\Phi_{\text{OH}} = 1$ and $\Phi_{\text{O}} = 1$. The absorption cross section for H₂O, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, varies between 0.5×10^{-18} and 8×10^{-18} cm² ¹⁷ and for O₃, σ_{O_3} , 2.3×10^{-17} and 7.86×10^{-19} cm² ¹⁸ in the wavelength range from 120 to 180 nm. Similar to the work of Rinke and Zetzsch, ¹⁹ we used an average $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-18}$ cm² and $\sigma_{\text{O}_3} = 2.3 \times 10^{-17}$ cm². In equation (I) above, the product (F×t) is derived from oxygen actinometry by measuring the concentration of ozone using a commercial ozone analyzer (Environment s.a., O³ 41M) following VUV photolysis of a 20% O₂/N₂ reaction mixture: ^{20 21}

$$[\text{O}_3] = \Phi_{\text{O}_2} \times \sigma_{\text{O}_2} \times [\text{O}_2] \times (F \times t) \quad (\text{III})$$

Where $\Phi_{\text{O}_2} = 2$ is the photolysis quantum yield and σ_{O_2} is the absorption cross section for O₂.

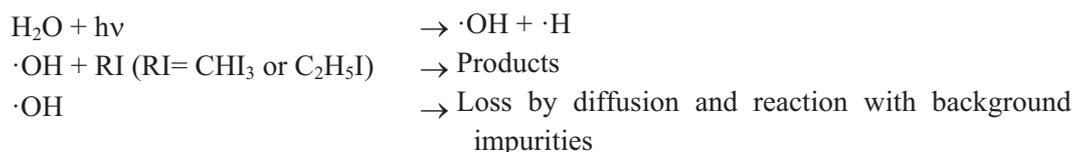
Equation (II) above can be rewritten to give the product (F × t):

$$(F \times t) = \frac{[\text{O}_3]}{2[\text{O}_2]\sigma_{\text{O}_2}} \quad (\text{IV})$$

The absorption cross section for O₂, σ_{O_2} , varies between 2×10^{-17} and 8×10^{-17} cm² in the wavelength range from 120 to 180 nm¹⁷. In this work, σ_{O_2} was taken to be 5×10^{-17} cm² ¹⁷. Substituting the product (F × t) from equation (III) into equation (I) gives $[\text{OH}]_0$. At $[\text{O}_3] \sim 120$ ppb we estimate $[\text{OH}]_0 \sim 2 \times 10^{10}$ molecules cm⁻³ and $[\text{O}]_0 \sim 4.6 \times 10^8$ molecules cm⁻³ under the experimental conditions employed.

Results

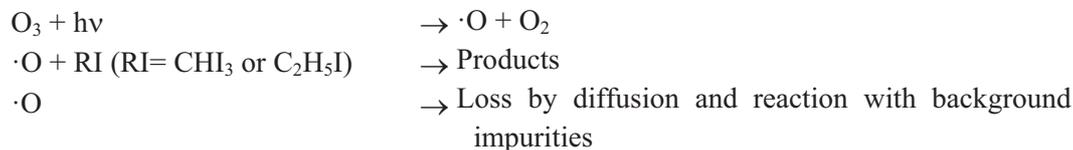
All OH radical experiments were carried out under pseudo-first order conditions with CHI₃ or C₂H₅I, H₂O, and He bath gas in excess over OH radicals where $10^3 \times [\text{OH}]_0 \approx [\text{RI}]$, where RI = CHI₃ or C₂H₅I. Data were obtained at T=298K and p=186 Torr of He. The OH radical temporal evolution was monitored following VUV flash photolysis of a reaction mixture containing H₂O (photolyte), CHI₃ or C₂H₅I (reactants) and He (buffer). The processes that control the temporal evolution of OH are the following:



Similar to the situation listed above, all O(³P) atom experiments were performed under pseudo-first order conditions with CHI₃ or C₂H₅I, H₂O, and He bath gas in excess over O(³P) radicals

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

where $10^4 \times [O(^3P)]_0 \approx [RI]$, where $RI = CHI_3$ or C_2H_5I . Data were obtained over the temperature range 298 – 373K in 14 Torr of He. The $O(^3P)$ atom temporal profile was monitored following VUV flash photolysis of a reaction mixture containing O_3 (photolyte), CHI_3 or C_2H_5I (reactants) and He (buffer). The processes that control the temporal evolution of $O(^3P)$ atoms are the following :



Since $[RI]$ was much larger than $[OH]_0$ and $[O(^3P)]_0$, the observed OH and $O(^3P)$ temporal profiles followed the pseudo-first-order rate law:

$$\ln \left(\frac{[OH]_0}{[OH]} \right) = (k[RI] + k_0)t = k't \quad (V)$$

and

$$\ln \left(\frac{[O]_0}{[O]} \right) = (k[RI] + k_0)t = k't \quad (VI)$$

In equations (V) and (VI) above, the decay rate k_0 is the OH and $O(^3P)$ disappearance rate, respectively, in the absence of RI. The value of k_0 is basically the sum of the first order rate coefficients for the reaction of OH radicals and O atoms with their precursor, that is H_2O and O_3 , respectively, and any impurities in the He bath gas, reaction with background impurities that find their way into the reaction mixture via small leaks and/or via diffusion through a small amount of Teflon tubing in the apparatus plumbing, and the diffusion of OH radicals and O atoms out of the detection zone. OH($X^2\Pi$) and $O(^3P)$ are unreactive toward He.^{22 23} Some typical OH($X^2\Pi$) temporal profiles observed following flash photolysis of $H_2O/CHI_3/He$ mixtures are shown in Fig.2 .

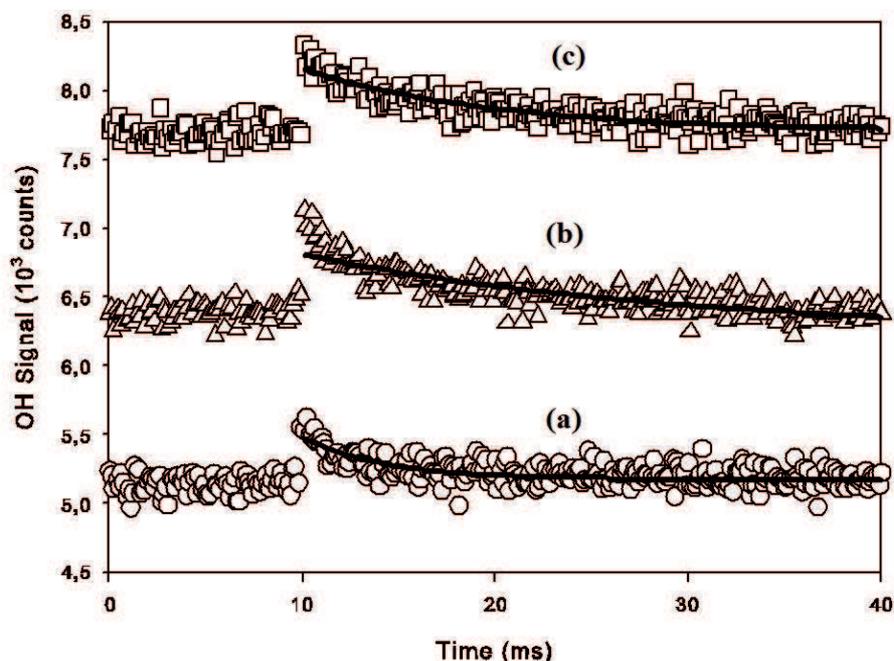


Fig. 2. Typical OH radical decay profiles as a function of $[\text{CHI}_3]$. Experimental conditions: $T = 298 \text{ K}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.52 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; $[\text{CHI}_3]$ in units of 10^{12} cm^{-3} : (a) 0 (b) 2.32; (c) 4.58. Decays are averaged from 200 flashes each for traces (a) to (c). The quantity plotted on the y-axis is total accumulated signal counts, which is proportional to the number of lamp flashes averaged and the multichannel scaler dwell time ($122 \mu\text{s}$ per channel in all traces shown). Solid lines are obtained from least-squares analyses that give the following best fit parameters k' in units of s^{-1} : (a) 10 ± 0.6 (b) 39 ± 2 ; (c) 84 ± 6 . The plots of curves (b) and (c) have been displaced vertically for clarity.

In all experiments, the observed decay of $\cdot\text{OH}$ or $\cdot\text{O}$ signal in the presence and absence of RI was exponential and displayed linear dependence on the $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]$ and $[\text{CHI}_3]$. The pseudo-first-order rate coefficients k' for removal of $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}$ radicals by $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ and CHI_3 were obtained from the plot of k' versus $[[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]$ and $[\text{CHI}_3]$ respectively. Typical second-order plots for reactions $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{O} + \text{CHI}_3$ and $\text{OH} + \text{CHI}_3$ are shown in Figs. 3, 4 and 5, respectively.

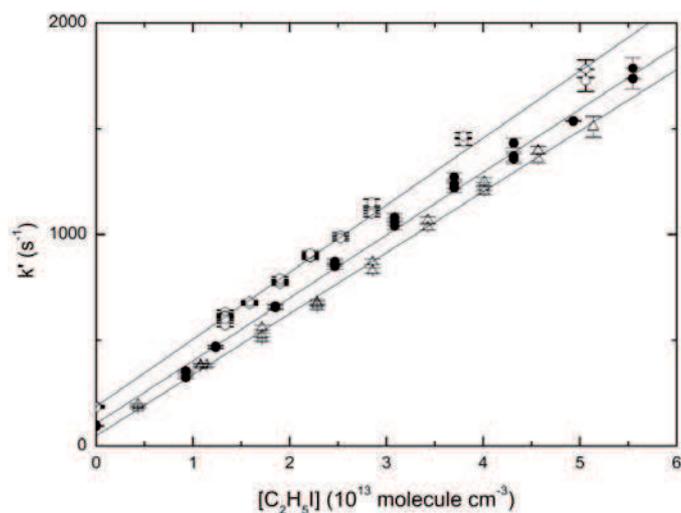


Fig. 3. Second order plots of k' versus $[C_2H_5I]$ for the reaction (1) with O atoms at three different temperatures. Fits are obtained from linear least squares analyses and give the following bimolecular rate coefficients in units of $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$: (\circ) 3.17 ± 0.06 at 298K, (\bullet) 2.97 ± 0.06 at 328K, (Δ) 2.88 ± 0.08 at 373K. The error bars are 2σ statistical errors in k' .

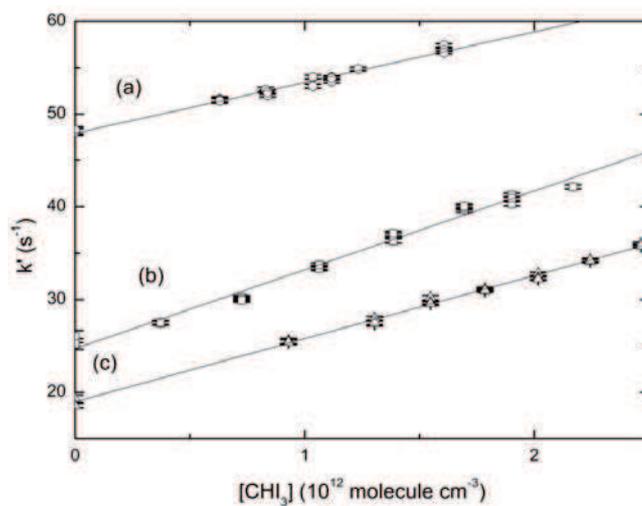


Fig. 4. Second order plots of k' versus $[CHI_3]$ for the reaction (2) with O atoms at three different temperatures. Fits are obtained from linear least squares analyses and give the following bimolecular rate coefficients in units of $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$: (c) 6.8 ± 0.16 at 298K, (b) 8.49 ± 0.46 at 317K, (a) 5.46 ± 0.36 at 373K. The error bars are 2σ statistical errors in k' .

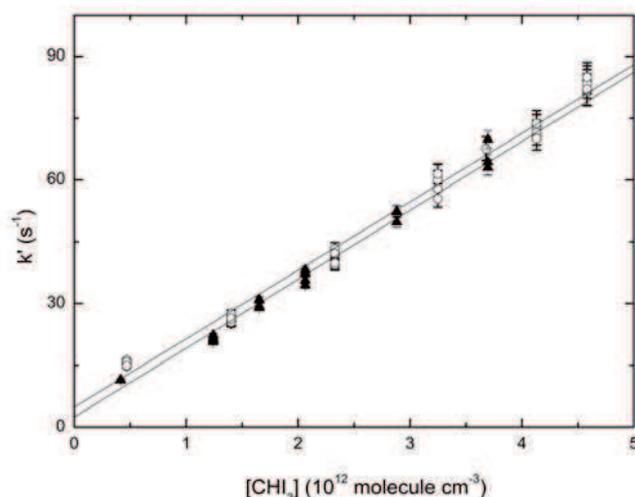


Fig. 5. Second order plots of k' versus $[\text{CHI}_3]$ for the reaction (3) with OH radicals at 298K. Fits are obtained from linear least squares analyses and give the following bimolecular rate coefficients in units of $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$: (○) 1.67 ± 0.06 (▲) 1.66 ± 0.06 . The error bars are 2σ statistical errors in k' .

The results of all studies of $\text{O} + \text{CHI}_3$, $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ and $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ reactions are summarized in Table 3 and an Arrhenius plot for the $\text{O} + \text{CHI}_3$, $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ reactions is shown in Fig. 6.

Table 3. Summary of the kinetic data for reactions of OH and O with $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ and CHI_3 .

T , K	p , Torr	$[\text{RI}] (\times 10^{11})$, cm^{-3}	k_0 , s^{-1}	k' , s^{-1}	$k (\times 10^{-11})$, $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
O + C₂H₅I					
298	25	130-550	187	187-2130	3.18 ± 0.06 ^{c,f}
328	25	92-610	193	193-2053	2.97 ± 0.07 ^{c,f}
338	40	150-410	172	172-1570	3.32 ± 0.11 ^{c,d,h}
353	12	40-260	196	196-837	2.91 ± 0.02 ^{c,d,i}
373	25	43-510	282	282-1610	2.88 ± 0.08 ^{c,f}
O + CHI₃					
298	14	0.8-4.75	22	22-28	0.68 ± 0.017 ^{c,i}
317	10.3	0.37-21.6	25	25-42	0.84 ± 0.023 ^{c,d,i}
334	14	4.7-21.7	22	22-36	0.66 ± 0.029 ^{c,i}
350	19	6.3-27.7	29	29-47	0.61 ± 0.02 ^{c,d,g}
373	14	4.2-16.1	48	48-57	0.54 ± 0.36 ^{c,i}
OH + CHI₃					
298	188	4.1-16.5	10	10-64	1.65 ± 0.06 ^{c,e}
298	149	4.6-41.3	8	8-84	1.64 ± 0.05 ^{c,d,f}

b: Uncertainty is $\pm 2\sigma$

c: Flash energy = 506 mJ

d: Flash energy = 674 mJ

e: $[\text{H}_2\text{O}] = 1.15 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$

f: $[\text{H}_2\text{O}] = 1.5 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$

g: $[\text{O}_3] = 5 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$

h: $[\text{O}_3] = 8 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$

i: $[\text{O}_3] = 2 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$

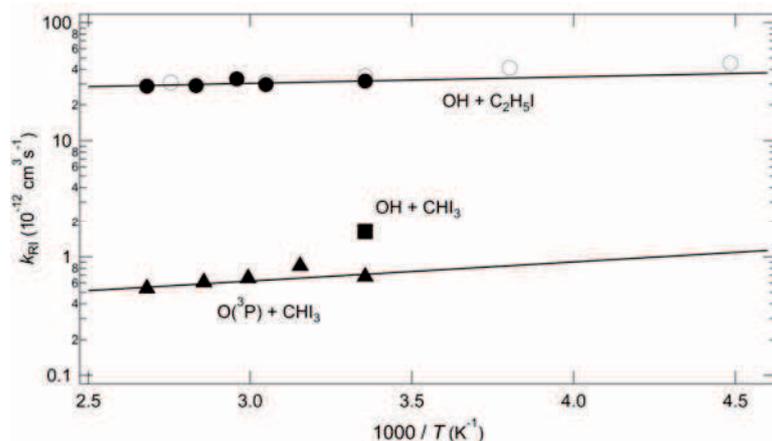


Fig. 6. Arrhenius plot for the reaction C_2H_5I+O (\bullet), $O + CHI_3$ (\blacktriangle) and $OH + CHI_3$ (\blacksquare) at room temperature obtained in this work. The solid lines are Arrhenius expressions fitted to the rate constants k_{RI} obtained in this work. The uncertainties are $\pm 2\sigma$, as returned by weighted, $(1/\sigma^2)$, least squares fitting to data listed in Table 1. Data points \circ were taken from Teruel *et al.* (2004) ⁷.

The following Arrhenius expressions are derived from the data (units are $cm^3 s^{-1}$):

$$k_{O+C_2H_5I}(T) = (20.3 \pm 13.7) \times 10^{-12} \exp[(136 \pm 113)K/T] \quad (VII)$$

$$k_{O+CHI_3}(T) = (1.81 \pm 2.79) \times 10^{-12} \exp[(432 \pm 255)K/T] \quad (VIII)$$

The room temperature rate coefficient for the $OH + CHI_3$ reaction is the following:

$$k_{OH+CHI_3}(298) = (16.5 \pm 0.6) \times 10^{-12} cm^3 s^{-1} \quad (IX)$$

Table 2 Comparison of reported room temperature rate coefficients for the reaction $O + C_2H_5I$, $O + CHI_3$ and $OH + CHI_3$

Reference	Method ^a	P ^b	k_{RI} ^b
C_2H_5I+O			
This work	FP-RF	25(He) ^c	3.18 ± 0.06
Teruel <i>et al.</i> (2004)	LFP-RF	100 (He)	3.51 ± 0.17
CHI_3+O			
This work	FP-RF	14(He)	0.68 ± 0.17
CHI_3+OH			
This work	FP-RF	188(He)	1.65 ± 0.06

^aFP-RF: Flash Photolysis Resonance Fluorescence

LFP-RF: Laser Flash Photolysis Resonance Fluorescence

^bUnites are: P(Torr); k ($\times 10^{-11} cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$)

^cBuffer gas

Discussion

In this work, we have re-measured the rate coefficients for reaction $O(^3P)$ atoms with C_2H_5I . The objective in re-measuring this rate coefficient was to test our experimental technique. Then, we have measured the rate coefficients for the reactions of $OH(X^2\Pi)$ radicals and $O(^3P)$ atoms with CHI_3 . To the best of our knowledge, there is no kinetic data reported in the literature for these two reactions. For clarity, the discussion is divided into three parts: (a) Rate coefficients and their accuracy, (b) Mechanism of the $OH + CHI_3$ reactions and (c) Mechanism of the $O(^3P) + CHI_3$ and $O(^3P) + C_2H_5I$ reactions.

Rate coefficients. The $OH + CHI_3$ and $OH + C_2H_5I$ reactions were studied using time-resolved detection of OH radicals by resonance fluorescence ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) at $\lambda=308$ nm in the presence of a large excess of the iodoalkane in flash photolysis and flow tube apparatus. Summary of rate parameters measured in this work and those of other short chain iodoalkanes measured in previous studies is shown in Table 4.

Table 4. Summary of rate parameters for the reactions of OH radicals with CHI_3 and C_2H_5I measured in this work. Rate parameters for other reactions of OH radicals with short chain iodoalkanes are included for comparison.

Reaction	k (298K) ($\times 10^{-12}$), molecule $^{-1}$ cm 3 s $^{-1}$	A ($\times 10^{-12}$), cm 3 s $^{-1}$	E/R , K	T range, K	Ref.
$OH + CH_3I$	0.064 ± 0.0064	4.15 ± 2.2	1240 ± 90	295-390	
$OH + CH_2I_2$	4.43 ± 0.32	42.4 ± 5.2	660 ± 30	296-374	
$OH + CHI_3$	16.5 ± 0.6	-	-	298	this work
$OH + C_2H_5I$	0.362 ± 0.034	5.55 ± 3.20	830 ± 90	297-372	
$OH + n-C_3H_7I$	1.24 ± 0.6	16.5 ± 9.0	780 ± 90	300-370	
$OH + iso-C_3H_7I$	1.35 ± 0.7	7.58 ± 3.70	530 ± 80	299-369	
$O(^3P) + CH_3I$	20.1 ± 1.1	9.88 ± 1.67	-183 ± 50	223-363	⁷
$O(^3P) + CH_2I_2$	$35.1 \pm$	15.8 ± 2.2	-	256-363	⁷
$O(^3P) + CHI_3$	6.8 ± 0.2	1.81 ± 2.80	-432 ± 256	298-373	this work
$O(^3P) + C_2H_5I$	31.8 ± 0.6	20.3 ± 13.7	-137 ± 113	298-373	this work
	35.1 ± 2.4	15.8 ± 2.2	-239 ± 39	223-363	⁷
$O(^3P) + n-C_3H_7I$	37.9 ± 3.1	11.0 ± 1.7	-367 ± 42	223-363	⁷
$O(^3P) + iso-C_3H_7I$	49.7 ± 3.8	18.4 ± 3.1	-296 ± 46	223-363	⁷

A wide range of experimental conditions were covered during these experiments: $[OH]_0$ was varied over a wide range of concentrations, the flash energy was varied and the linear flow rate was varied. None of these variations changed the measured rate coefficients. The main sources of error in the reported values of the rate coefficients are the concentrations of the CHI_3 and C_2H_5I .

We have also studied the temperature dependence of the $OH + C_2H_5I$ reaction. The $OH + CHI_3$ reaction was studied at room temperature only. The major sources of error in the activation

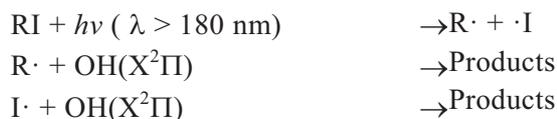
CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

energy are the precision of the measurements and temperature ($\pm 2K$), while the major errors in the pre-exponential factor are the CHI_3 and C_2H_5I concentrations. These factors have been taken into account in the Arrhenius parameters listed in Tableau 4. As shown in fig.6, the Arrhenius plots are linear over the temperature range measured.

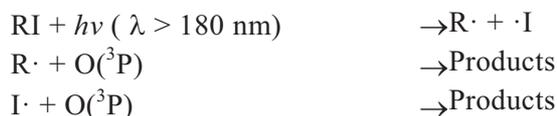
One potential source of a systematic error in the measured absolute rate coefficients is the uncertainty in vapor pressures used to calculate [RI]. To calculate [RI] we used the Antoine equations taken from Stull (1947)¹³, and for Iodoform the vapor pressure proposed by Shemer (2005)¹⁴. The saturator that contained C_2H_5I and CHI_3 liquid or powder samples was maintained at $-1.0 \pm 0.5^\circ C$ and $25^\circ C$, respectively. He gas was allowed to bubble through the reactant for hours and days with no observable change in OH radical reactivity. As a result, we may conclude that there were no impurities present in the iodoalkanes with higher volatility. The temperature within the saturator was monitored using a Type-J thermocouple (Omega). The thermocouple was calibrated externally with an ice/deionized water mixture and at several temperatures using a thermostatically controlled cooling bath ($T < 25^\circ C$) and a thermocouple calibration tube furnace ($T > 25^\circ C$). The uncertainty in the saturator temperature was calculated to be $\pm 0.5^\circ C$. As a result, we estimate the uncertainty in the [RI] to be $\pm 3\%$

Another potential source of error in the measured rate coefficient is the potential loss of RI due to VUV photolysis to produce R radicals and I atoms.

Potential loss of RI in the OH + RI reaction:



Potential loss of RI in the $O(^3P) + RI$ reaction:



The concentrations of R radicals and I atoms following VUV flash photolysis of the reaction mixture are estimated from the photo-absorption cross sections in the wavelength range of interest and the corresponding bond dissociation energy.

$$[R]_0 \approx [I]_0 \approx [OH]_0 \times \frac{\sigma_{RI} \times BDE_{H-OH}}{\sigma_{H_2O} \times BDE_{R-I}} \quad (X)$$

$$[R]_0 \approx [I]_0 \approx [O(^3P)]_0 \times \frac{\sigma_{RI} \times BDE_{O-O_2}}{\sigma_{O_3} \times BDE_{R-I}} \quad (XI)$$

In equations (X) and (XI) $\sigma_{C_2H_5I}$, σ_{H_2O} and σ_{O_3} are taken to be $1.19 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ²⁴, $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ¹⁷ and $2.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ¹⁸, respectively. $BDE_{C_2H_5I}$, BDE_{O_3} and BDE_{H_2O} are taken to be 263 kJ.mol^{-1} ²⁵, 745 kJ.mol^{-1} ²⁶ and 491 kJ mol^{-1} ²⁷, respectively. There are no values for σ_{CHI_3} and BDE_{CHI_3} available in the literature. It was assumed that $\sigma_{CHI_3} \approx \sigma_{CH_2I_2}$ and $BDE_{CHI_3} \approx BDE_{CH_2I_2}$. The absorption cross section and the bond dissociation energy were taken to be $4.07 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ²⁴ and $BDE_{CHI_3} \approx BDE_{CH_2I_2} = 216 \text{ kJ mol}^{-1}$ ²⁸, respectively.

The $[C_2H_5]_0$ and $[I]_0$ are calculated to be $8.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. The $[CHI_2]_0$ and $[I]_0$ are calculated to be

$3.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ and $2.36 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, respectively. To estimate the influence of the RI photolysis reactions listed above on the initial hydroxyl radical concentration, the OH and O(^3P) consumption was simulated using the COPASE 4.6 simulation software. Similar to our previous work on OH radical reactions with C₂H₅I, 1-C₃H₇I and 2-C₃H₇I, model results show that the OH radicals are consumed in majority by reactions (1) to (3). We did not observe any influence of the RI photolysis products' secondary chemistry on the measured rate coefficients.

The temperature dependence of the O(^3P) + C₂H₅I reaction was studied by Teruel *et al.* (2004)⁷ over the temperature range 223-363K in 100 Torr of He. These investigators measured $k_{\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = (35.1 \pm 17.0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 298K. This value agrees very well with the room temperature rate coefficient for the O(^3P) atom removal by C₂H₅I obtained in this work ($k_{\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = (31.8 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Since the kinetic results for the O(^3P) removal by C₂H₅I obtained in this work agree well with results of Teruel *et al.* (2004), we are confident in the validity of our flash photolysis resonance fluorescence technique. It was important to validate our FP RF technique since there are no kinetic data in the literature available for comparison with the rate coefficients for the OH + CHI₃ and O(^3P) + CHI₃ reactions obtained in this work.

There is no kinetic data for the reactions of OH and O(^3P) with CHI₃ with which to compare our data. Total rate coefficients for O(^3P) removal by iodoform (CHI₃) are reported as a function of temperature (296-373 K); this represents the first data to be reported at any temperature for the reaction of O(^3P) atoms with CHI₃. Total rate coefficient for the OH(X²Π) radical removal by CHI₃ was measured at $T=298\text{K}$; this is the first data to be reported at any temperature for the reaction of OH radicals with CHI₃.

Mechanism of the OH + RI reactions. The reactions of OH radicals with short chain iodoalkanes, also called alkyl iodides, namely CH₃I, CH₂I₂, C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I, have been suggested to proceed *via* H-atom abstraction.²⁹ Marshall *et al.* (1997) used the Gaussian-2 level of theory to study the OH + CH₃I reaction and predicted the H-atom abstraction channel to be faster than HOI formation (I-atom abstraction).³⁰ More recently, Louis *et al.* (2011) used a high-level all-electron *ab-initio* DK-CCSD(T)/ANO-RCC approach to compare the H-atom and I-atom abstraction channels for the OH + CH₃I and OH + CH₂I₂ reactions. These investigators predicted the I-atom abstraction (in contrast to the H-atom abstraction) transition state to be below the reaction products and calculated the H-atom abstraction channel to be strongly exothermic (-80 to -90 kJ mol⁻¹) and the I-atom abstraction channel to be endothermic (+20 to +40 kJ mol⁻¹) best explained by the difference in the C-H and C-I bond strengths that are 431 and 239 kJ mol⁻¹, respectively.³¹ Whether an iodine-atom is released from the OH attack depends on the location of the H-atom abstraction with respect to the location of the C-I bond. Cotter *et al.* (2001) predicted that if H-atom abstraction occurs at a hydrogen bound to C-I, iodine-atom release is expected.^{32,33} If H-atom abstraction occurs at a site other than C-I, iodoalkyl radical production is expected.²⁹ It has been suggested that the presence of the I-atom results in a weakening of the neighboring C-H bonds as seen for the reactions of OH radicals with CH₃I ($k=6.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 298K) and the reaction of OH radicals with CH₄ ($k=6.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 298K).⁵ Further, it is observed that the substitution of a methyl group at one of the carbon atoms of the double bond on ethene increases substantially the rate of the reaction, *i.e.*, the rate is three times larger in propene than in ethene, and twice as large in methyl propene than propene.³⁴ Also, the position at which the methyl group is

substituted seems to be less important. Therefore, a dependence seems to exist between the rate of the reaction and the electronic and dipolar effects due to the substituents.³⁴ The dipole moments and the ionization potentials for selected short chain alkyl iodides are listed in Table 5. It is shown that for CH₃I, CH₂I₂ and CHI₃, the reaction rates have a negative dependence on the dipole moment and the ionization potential. This seems to be expected in an H-atom abstraction mechanism if one considers that the presence of the I-atoms results in a weakening of the C–H bond in the CH_xI_y molecule. It is not surprising to observe that the rate coefficient for the OH+C₂H₅I reaction ($k=3.62\times 10^{-13}$ cm³s⁻¹ at 298K) is larger than the rate coefficient for the OH+CH₃I reaction ($k=6.4\times 10^{-14}$ cm³s⁻¹ at 298K). However, it is somewhat unexpected to observe that the rate coefficient for the OH+C₂H₅I reaction is lower than both, the rate coefficients for the OH+CH₂I₂ reaction ($k=4.42\times 10^{-12}$ cm³s⁻¹ at 298K) and OH+CHI₃ reaction ($k=1.65\times 10^{-11}$ cm³s⁻¹ at 298K). As discussed by Alvarez-Idaboy *et al.* (2000), substitution of a methyl group at one of the carbon atoms does increase the rate of the reaction in alkenes but it is the I-atom that weakens the C-H bond that leads to a substantial increase in the rate coefficient. Addition of the CH₃ group does not weaken the C-H bond significantly to have a considerable effect on the reaction rate.

Table 5. Dipole moments and ionization potential values for CH₃I, CH₂I₂, CHI₃, C₂H₅I, n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I.

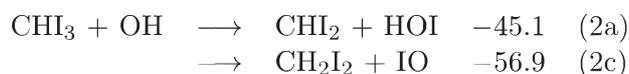
RI	Dipole moment, Debye ^a	Ionization potential, eV	k_{OH} (298K) ($\times 10^{-12}$), cm ³ s ⁻¹	$k_{O(3P)}$ (298K) ($\times 10^{-12}$), cm ³ s ⁻¹
CH ₃ I	1.711	9.54	0.064±	20.1±1.1
CH ₂ I ₂	1.538	9.46	4.43±	35.1±
CHI ₃	1.081	9.25	16.5±0.6	6.8±0.2
C ₂ H ₅ I	1.905	9.35	0.362±0.034	31.8±0.6
n-C ₃ H ₇ I	1.938	9.26	1.24±0.6	37.9±3.1
iso-C ₃ H ₇ I	2.045	9.19	1.35±0.7	49.7±3.8

^a Dipole moment calculated based on geometry optimization using *ab initio* method; STO-3G, RHF spin pairing, Polak-Ribière (conjugate gradient) optimization.

The reaction of OH radicals with n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I was studied at 298K by Carl and Crowley (2001).³⁵ These investigators observed the rate for the OH+n-C₃H₇I reaction to be 20% larger than the rate for the OH+ iso-C₃H₇I reaction. In contrast to the work of Carl and Crowley, we measured the room temperature rate coefficient for the OH+ n-C₃H₇I reaction ($k=1.24\times 10^{-12}$ cm³s⁻¹ at 298K) to be more than 10% lower than the room temperature rate coefficient for the OH+ iso-C₃H₇I reaction ($k=1.35\times 10^{-12}$ cm³s⁻¹ at 298K). This is probable if one considers that the overall rate of the H-atom abstraction for CH₂ group in propane is a factor of four faster than from the CH₃ groups³⁶ implying a 298K rate coefficient of 3.7×10^{-14} molecule.cm³s⁻¹ per primary H-atom and 4.4×10^{-13} molecule.cm³s⁻¹ per secondary H-atom. Similar to the situation listed above, replacing the secondary H-atom with I results in a weakened neighboring C-H bond. A dependence seems to exist between the rate of the reaction and the geometric factors.

Another explanation is that the reactions of OH radicals with alkyl iodides partially proceed *via* a complex mechanism in which OH radical attack at the C-I bond proceeds in a similar

manner as the reaction of $O(^3P)$ with alkyl iodides.^{7,37} There is theoretical evidence supporting such OH complex mechanism of the OH + haloethanes reactions.³⁸ Latest estimates for the heat of formation of HOI³⁹ suggest that reaction (2a) and (2c) are exothermic by $-45.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-56.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. Therefore, formation of a OH-complex cannot be excluded.



As a result, while strong arguments exist that predict the reaction of OH radicals with alkyl iodides to proceed *via* H-atom abstraction to give H_2O and an iodine containing alkyl radical as products, the formation of an OH-complex cannot be excluded. Moreover, the preferred channel to form iodine oxides from RI is through IO formation. HOI could also be involved. Studying specific reaction channels and/or direct detection of HOI and IO radical products would elucidate this question. Clearly, further research into this subject matter is warranted and needed.

Mechanism of the $O(^3P) + \text{RI}$ reactions.

The reactions of $O(^3P)$ with alkyl iodides have multi-path product channels and have been suggested to proceed *via* a formation of a R-I-O complex.^{7,37,40} It has been proposed that the IO elimination is the most important product channel for the short chain alkyl iodides, namely CH_3I . However, the $O(^3P)$ attack at the β -position C-H bond in the longer chain alkyl iodides has been suggested to favor the intramolecular H-atom abstraction *via* a five-membered transition state to eliminate HOI (see figure below).⁴⁰

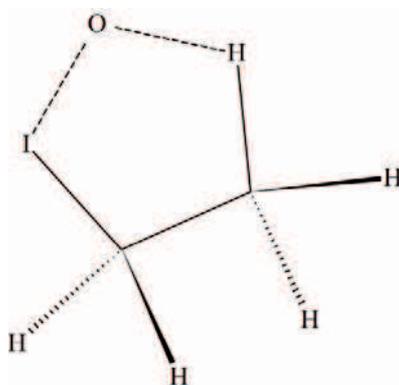


Fig. 7. Schematic representation of a five-membered cyclic transition state in the reaction of $O(^3P)$ with $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ and the HOI product molecule. Figure adapted from Reid *et al.* (2000).⁴⁰

Reid *et al.* (2000) used a Fourier transform (FTIR) emission spectroscopy to probe the vibrationally excited HOI product species in the reactions of $O(^3P)$ with alkyl iodides.⁴⁰ In a similar situation to the OH radical reactions with alkyl iodides, these investigators also suggest that the iodine atom weakens the C-H bond participating in the cyclic transition state and, therefore, diminishes the partitioning of vibrational energy into the HOI product. Reid *et al.* suggest that the energetic driving force behind the $O(^3P) +$ alkyl iodides reactions is the formation of the C=C multiple bond in the corresponding product. Similar to other reactions of

O(³P) with alkyl iodides, namely CH₃I, C₂H₅I; n-C₃H₇I and iso-C₃H₇I, the rate coefficient for the O(³P) + CHI₃ reaction displays a negative temperature dependence, that is, the rate coefficients increase with decreasing temperature. This negative dependence on the temperature of the O(³P)+CHI₃ reaction highlights the importance of the R-I-O association complex formation. It is interesting to note that the room temperature rate coefficient for the O(³P)+CHI₃ reaction does not follow the reactivity trend listed in Tableau 4. The reaction of O(³P) atoms with CHI₃ ($k=6.8\times 10^{-12}$ cm³s⁻¹ at 298K) is slower than for the reactions of O(³P) with CH₃I ($k=20.1\times 10^{-12}$ cm³s⁻¹ at 298K) and CH₂I₂ ($k=35\times 10^{-12}$ cm³s⁻¹ at 298K). As shown in Tableau 4, the A parameter for CHI₃ ($A=1.81\times 10^{-12}$ cm³s⁻¹) is much lower than for other alkyl iodides. Furthermore, the calculated dipole moment for CHI₃ (1.081 Debye) listed in Table 5 is much lower than for other alkyl iodides. It is suggested that the lower rate coefficient for the reaction of O(³P) atoms with CHI₃ is due to a geometric hindrance of the I-atom that shields access to the H-atom to form the R-I-O association complex. To date, no theoretical or experimental data exists in the literature to verify given hypothesis. It would be interesting to probe HOI product formation channel in the O(³P)+CHI₃ reaction to learn more about the nature of the cyclic transition state pathways. These pathways give a good opportunity to learn more about the influence of electronic, thermodynamic and geometric parameters of different reaction channels. Clearly, more research is warranted.

Conclusions

The kinetics of the OH(X²Π) and O(³P) radical initiated reactions with CHI₃ and C₂H₅I have been studied. Measured rate coefficients for the reaction of O with CHI₃, C₂H₅I are described by the following Arrhenius expressions (units are molecule.cm³s⁻¹): $k_{O+C_2H_5I}(T)=(2.031\pm 1.37)\times 10^{-11}\exp[(136\pm 113)K/T]$ and $k_{O+CHI_3}(T)=(1.81\pm 2.79)\times 10^{-12}\exp[(432\pm 255)K/T]$; the room temperature rate coefficient pour the reaction of OH radical with CHI₃ is $k_{OH+CHI_3}(298K)=(1.65\pm 0.06)\times 10^{-11}$ molecule.cm³s⁻¹. The reactions of OH radicals with CHI₃ and C₂H₅I are likely to proceed *via* H-atom abstraction. However, an OH-complex formation cannot be excluded for the reaction of OH radicals with CHI₃. The reactions of O(³P) with CHI₃ and C₂H₅I are suggested to proceed *via* formation of a R-I-O complex. Reactivity of O(³P) atoms and OH radicals is strongly influenced by the presence of I-atoms that weaken the β-hydrogen of the C-H bond. As the first step of formation of iodine oxides aerosols from RI destruction is known to occur through the formation of IO, it is clearly evidenced that whatever the nature of HO and O reactions with RI compounds (H abstraction, formation of a complex...), more elementary reactions are likely from the products of those reactions in order to lead to the formation of IO.

Acknowledgements

The financial support by the *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire* (IRSN) is gratefully acknowledged.

References

- (1) Ball, J. M.; Glowa, G. A.; Boulianne, D.; Mitchell, J. R. "Behaviour of Iodine Project: Final Report on Organic Iodide Studies," AECL EACL, 2011, 153-126530-440-014.
- (2) Holm, J.; Kärkelä, T.; Auvinen, A.; Glänneskog, H.; Ekberg, C. "Experimental study on iodine chemistry (EXSI) -Containment experiments with methyl iodide," 2011, NKS-245 - ISBN 978-87-7893-317-1.
- (3) Bosland, L. *Nuclear Engineering and Design* **2008**, 238(12), 3542-3550.(L. BOSLAND;F. FUNKE;N. GIRAULT and G. LANGROCK)
- (4) L. Bosland, F. F., G. Langrock, N. Girault. *Nuclear Engineering and Design* **2011**, 241 (9), 4026-4044.
- (5) Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Barker, J. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Wine, P. H.; Abbatt, J. P. D.; Burkholder, J. B.; Kolb, C. E.; Moortgat, G. K.; Huie, R. E.; Orkin, V. L. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 17," 2011.
- (6) Seetula, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 455.
- (7) Teruel, M. A.; Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2172.
- (8) Zhang, S.; Strekowski, R.; Bosland, L.; Monod, A.; Zetzsch, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 11671.
- (9) Zhang, S.; Strekowski, R. S.; Bosland, L.; Monod, A.; Zetzsch, C. *Int. J. Chem. Kinet.* **2011**, 43, 547.
- (10) Zhang, S.; Strekowski, R. S.; Bosland, L.; Monod, A.; Zetzsch, C. *submitted to J. Phys. Chem. A* **2012**.
- (11) Stuhl, F.; Niki, H. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 3677.
- (12) Aldrich, E. W.; Bridgeman, O. C. *J. Heat Transfer* **1964**, 86, 279.
- (13) Stull, D. R. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, 39, 517.
- (14) Shemer, H.; Narkis, N. *Ultrasonics Sonochemistry* **2005**, 12, 495.
- (15) Dusanter, S.; Vimal, D.; Stevens, P. S. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2007**, 12877.
- (16) I. C. Faloon; D. Tan, R. L. L.; N. L. Hazen, J. B. F.; C. Simpas, H. H.; M. Martinez; P. Di Carlo; Ren, X.; Brune, W. H. *J. Atmos. Chem.* **2004**, 139.
- (17) *Photochemistry of Small Molecules*; Okabe, H., Ed., 1978.
- (18) *UV-solar radiation related to mesospheric processes*; Ackerman, M., Ed., 1971, pp 149.
- (19) Rinke, M.; Zetzsch, C. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1984**, 88, 55.
- (20) Heard, D. E.; Pilling, M. J. *Chem. Rev* **2003**, 5163.
- (21) F.Holland; A.Hofzumahaus; Schafer, J.; Kraus, A.; Patz, H. W.; . *J. Geophys. Res.* **2003**, 8246.
- (22) M. K. Dubey; R. Mohrschladt; Donahue, N. M.; J. G. Anderson. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 1494.
- (23) Masgrau, L.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 1044.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- (24) Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L.; Moortgat, G. K.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 14," 2002.
- (25) Jia, X.-J.; Liu, Y.-J.; Sun, J.-Y.; Sun, H.; Wang, F.; Su, Z.-M.; Pan, X.-M.; Wang, R.-S. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2263.
- (26) Surya, N. B. *Chemistry and Physics of Energetic Materials*; Chemistry and Physics of Energetic Materials, 1990.
- (27) Ruscic, B.; Feller, D.; Dixon, D. A.; Peterson, K. A.; Harding, L. B.; Asher, R. L.; Wagner, A. F. *American Chemical Society* **2001**, *105*.
- (28) Lago, A. F.; Kercher, J. P.; Bodi, A. s.; Sztaray, B.; Miller, B.; Wurzelmann, D.; Baer, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1802.
- (29) Cotter, E. S. N.; Canosa-Mas, C. E.; Manners, C. R.; Wayne, R. P.; Shallcross, D. E. *Atmospheric Environment* **2003**, *2003*, 1125.
- (30) Marshall, P.; Misra, A.; Berry, R. J. *Chemical Physics Letters* **1997**, *265*, 48.
- (31) Louis, F.; cernušák, I.; Canneaux, S.; Meciárová, K. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2010**, *2010*.
- (32) Cotter, E.; Booth, N.; Canosa-Mas, C.; Gray, D.; Shallcross, D.; Wayne, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 402.
- (33) Cotter, E.; Booth, N. J.; Canosa-Mas, C.; Wayne, R. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 2169.
- (34) Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3715.
- (35) Carl, S. A.; Crowley, J. N. *Atmos. Chem. Phys.* **2001**, *1*, 1.
- (36) Talukdar, R. K.; Mellouki, A.; Gierczak, T.; Barone, S.; Chiang, S.-Y.; Ravishankara, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, *26*, 973.
- (37) Gilles, M. K.; Turnipseed, A. A.; Talukdar, R. K.; Rudich, Y.; Villalta, P. W.; Huey, L. G.; Burkholder, J. B.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14005.
- (38) Sekusak, S.; Sabljic, A. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 353.
- (39) Berry, R. J.; Yuan, J.; Misra, A.; Marshall, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5182.
- (40) Reid, J. P.; Qian, C. X. W.; Leone, S. R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 853.

Après avoir montré les résultats expérimentaux et discuté les mécanismes réactionnels des réactions $RI^+\cdot OH$ et $RI^+\cdot O(^3P)$ dans la dernière publication, il en résulte que ces réactions, dont les constantes cinétiques peuvent être très différentes les unes des autres, sont directement ou indirectement impliquées dans la formation d'oxydes d'iode.

Dans le but d'évaluer les quantités d'oxydes d'iode formées dans l'enceinte de confinement, nous avons effectué des études de modélisation en utilisant deux codes numériques, IODE et IODAIR. Nous avons intercomparé ces deux codes pour la chimie des iodures organiques. Puis, grâce aux connaissances acquises lors de nos études bibliographiques et expérimentales, des modifications ont été proposées (dans IODAIR) et leurs impacts sont discutés. Au final, l'influence de différentes spéciations d'iodures organiques sur leurs conversions en oxydes d'iode a été étudiée à l'aide du code IODAIR.

5. MODELISATION DE LA CHIMIE DES IODURES ORGANIQUES SOUS IRRADIATION EN PHASE GAZEUSE

5.1 *Inter-, intra-comparaison et modification des codes de prévention*

Devant la complexité et la multiplicité des réactions en phase gazeuse, il est difficile de prédire l'influence individuelle de chaque réaction. Dans ce contexte, différents codes de calcul (DICKINSON and SIMS 2000; WREN and BALL 2001; AUBERT 2002; ALLELEIN, ARNDT et al. 2008; VAN DORSSELAERE, CHATELARD et al. 2010) ont été développés afin de calculer les quantités des différentes espèces iodées, organiques, inorganiques et oxydes d'iode dans l'enceinte de confinement accidenté. Nous nous sommes intéressés à ASTEC/IODE (BOSLAND, CANTREL et al. 2010) et IODAIR (AUBERT 2002) utilisés actuellement à l'IRSN.

Ces deux codes ont deux types de concepts très différents. IODE est un module d'ASTEC à caractère semi-empirique, doté d'environ 40 réactions permettant de calculer l'évolution globale des espèces iodées multiphasiques en situation accidentelle nucléaire. IODAIR est à caractère mécaniste, doté de centaines de réactions en phase gazeuse et de réactions de radiolyse de l'air. Il permet de comprendre en détails les réactions afin de mettre en avant les réactions aboutissant à la formation d'oxydes d'iode (en phase gazeuse uniquement). Ces deux codes possèdent chacun leurs avantages : IODE est un module de ASTEC, il permet de fournir une simulation semi-globale en prenant compte les différents les autres modules de ASTEC ; IODAIR apporte une compréhension détaillée sur les réactions chimiques en phase gazeuse de destruction ou production des espèces iodées.

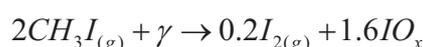
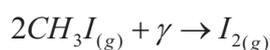
5.1.1 **Inter-comparaison de IODE et IODAIR pour le devenir de CH₃I**

Dans les deux codes, CH₃I représente l'ensemble des iodures organiques présents dans l'enceinte de confinement accidentée. Etant donné que ces deux codes sont construits avec deux styles et différentes approches (ces deux méthodes se basent sur des réactions chimiques semi-globales ou détaillées), nous nous sommes concentrés sur les constantes cinétiques

employées par chacun de ces codes afin de faire une inter-comparaison sur la destruction de CH₃I en phase gazeuse.

5.1.1.1 Constante de destruction k'IODE dans IODE

Dans le code IODE, deux réactions semi-empiriques sont utilisées pour simuler la destruction de CH₃I en phase gazeuse, selon qu'ils produisent des oxydes d'iode ou non :



Ces réactions *ne sont pas* destinées à décrire uniquement la destruction de CH₃I, mais le comportement *global* de CH₃I et les produits finaux observés en présence d'irradiation en phase gazeuse. La cinétique de disparition de CH₃I peut s'écrire de la façon suivante,

$$-\frac{d[CH_3I]}{dt} = k.D_g.[CH_3I]$$

Dans lesquelles, k et D_g désignent respectivement la constante cinétique empirique de destruction et le débit de dose présent dans l'enceinte de confinement:

- k : 5.9 10⁻⁴ Gy⁻¹, constante cinétique empirique
- D_g : débit de dose (Gy.s⁻¹)
- [CH₃I] : concentration de CH₃I (mol.L⁻¹)

Selon ces paramètres, nous pouvons en déduire une constante k'_{IODE} qui peut être exprimée par :

$$k'_{IODE} = k.D_g$$

D'où, l'unité de k'_{IODE} est [Gy⁻¹]*[Gy*s⁻¹]=[s⁻¹]

5.1.1.2 Constante de destruction k'IODAIR dans IODAIR

Dans le code IODAIR, la destruction de CH₃I est modélisée dans l'air humide soumis à l'action du rayonnement gamma, il s'agit de déterminer les données quantitatives et qualitatives permettant d'évaluer l'importance de la destruction de CH₃I dans l'atmosphère de l'enceinte d'un réacteur en situation d'accident grave. Les principes de base de la chimie des gaz sous rayonnement et les réactions de la destruction de CH₃I comprennent toutes les réactions radicalaires relatives à la formation des composés iodés I_xO_y et INO_x et sont détaillés dans ce code (AUBERT 2002). Aubert a conclu que la destruction de CH₃I est principalement due aux réactions radicalaires pour les raisons suivantes :

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- en se mettant dans les conditions à l'intérieur de l'enceinte de confinement accidentée, la concentration de l'air ambiant augmente avec la pression (jusqu'à 5 bars avant l'ouverture de la procédure U5)
- de plus, la présence d'eau à haute température favorise considérablement une hausse de l'humidité relative
- en conséquence, il y a une production massive de radicaux libres en présence d'irradiation. Ceux-ci sont en général très oxydants et réactifs

Prenons la réaction de destruction de CH₃I par le radical ·OH par abstraction d'un hydrogène en exemple.



La cinétique d'oxydation de CH₃I est décrite par l'équation suivante:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]}{dt} = k_{\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}} [\cdot\text{OH}] [\text{CH}_3\text{I}]$$

Dans lesquelles :

- $k_{\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}}$: cm³ molécule⁻¹ s⁻¹, constante cinétique de 2^{ème} ordre
- $[\cdot\text{OH}]$: concentration de radical ·OH (molécule.cm⁻³)
- $[\text{CH}_3\text{I}]$: concentration de CH₃I (molécule.cm⁻³)

Selon ces paramètres, et en supposant une concentration de ·OH constante, nous pouvons en déduire :

$$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}} = k_{\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}} [\cdot\text{OH}]$$

Plus généralement, si l'on considère toutes les espèces radicalaires « i » réagissant avec CH₃I, et en supposant leurs concentrations constantes au cours de la réaction,

$$k'_{\text{IODAIR}} = \sum_i k_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}_i} [\text{radical}]_i$$

Avec $[\text{radical}]_i$: concentration de l'espèce radicalaire « i » réagissant avec « CH₃I ».

D'où l'unité de k'_{IODAIR} est [molécule⁻¹cm³s⁻¹]×[molécule.cm⁻³]=[s⁻¹]

Il faut noter que l'irradiation initie la formation des radicaux et donc leurs concentrations sont liées au débit de dose. Selon ces analyses, étant donné que les deux constantes cinétiques de destruction k'_{IODE} et k'_{IODAIR} portent la même fonction et la même unité, il est possible de comparer leurs valeurs, tout en gardant l'indépendance de la concentration de CH₃I.

5.1.1.3 Comparaison de k'_{IODE} et k'_{IODAIR}

Pour la comparaison de k'_{IODE} et k'_{IODAIR} , deux débits de dose ont été choisis : 3.6 kGy/h et 36 kGy/h. Ils représentent le débit de dose dans l'enceinte accidentée à long terme et court terme respectivement.

Dans IODE, k'_{IODE} à 3.6kGy.h⁻¹ et à 36kGy.h⁻¹ CORRESPOND A 5.90×10⁻⁴S⁻¹ ET A 5.90×10⁻³S⁻¹, RESPECTIVEMENT (Tableau IV- 1).

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

Débit de dose (kGy/h)	k'_{IODE} (s^{-1})
3.6	5.90×10^{-4}
36	5.90×10^{-3}

Tableau IV- 1 : k'_{IODE} à 3.6kGy/h et 36kGy/h

Des calculs sont alors effectués par IODAIR avec le débit de dose à 3.6 kGy/h et à 36 kGy/h, pour quantifier les concentrations des radicaux impliqués dans la destruction de CH_3I . En raison de la variation des radicaux évaluée par IODAIR que nous avons discutée dans le chapitre II, à titre d'exemple, pour le radical $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$, il y a un changement d'allure vers 5000 secondes sur la Figure II-18. Afin d'effectuer cette comparaison avec pertinence de $k'_{\text{IODE}}/k'_{\text{IODAIR}}$, nous avons choisi d'effectuer cette comparaison après 5000 secondes et jusqu'à 6.10^5 secondes (soit 6.94 jours). Ce choix de 5000 secondes a été fait pour que l'état photostationnaire des radicaux libres soit atteint. En effet, les concentrations des réactifs peuvent varier de façon intense au début de la modélisation car toutes les réactions démarrent en même temps, ce qui n'est pas très représentatif. Aussi, 6.10^5 secondes est une durée suffisamment longue pour évaluer un accident grave de réacteur (Cf. Annexe I). Dans IODAIR, les réactifs et radicaux impliqués dans la dégradation de CH_3I sont les radicaux libres $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{N}$, $\cdot\text{H}$ et l'électron libre en phase gazeuse (noté « é » dans la suite). Le Tableau IV- 2 montre leurs concentrations, à 90°C et 80% de l'humidité relative avec chaque débit de dose.

Débit de dose \ Concentration (rad/cm ³)	$[\cdot\text{OH}]$	$[\cdot\text{O}]$	$[\cdot\text{N}]$	$[\cdot\text{H}]$	$[\text{é}]$
3.6 kGy/h	1.85×10^7	4.15×10^6	1.86×10^7	8.31×10^4	1.97×10^3
36 kGy/h	1.11×10^8	3.60×10^7	1.28×10^8	8.38×10^5	1.98×10^4

Tableau IV- 2 : Concentrations moyennes des radicaux impliquant la destruction de CH_3I dans IODAIR à 90°C et 80% de humidité relative et débit de dose 3.6kGy/h (Unité en molécule.cm⁻³)

Sur le Tableau IV- 3 sont classées les constantes cinétiques de destruction $k_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ à 90°C prises en compte dans IODAIR. Les $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ en fonction des différents réactifs sont calculées pour les deux débits de dose dans le Tableau IV- 4,.

$k_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ ($\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\cdot\text{OH}$	$\cdot\text{O}$	$\cdot\text{N}$	$\cdot\text{H}$	E
à 90°C	1.35×10^{-13}	1.65×10^{-11}	5.60×10^{-13}	6.15×10^{-12}	1.00×10^{-07}
Référence	(Brown 1990)	(Gilles, Turnipseed et al. 1996)	(Miyazaki 1974)	(Levy 1975; Sillesen 1993)	(Burns, Matthews et al. 1996)

Tableau IV- 3 : Constantes cinétiques $k_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ à 90°C utilisées par IODAIR

Débit de dose \ $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ (s^{-1})	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{OH}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{O}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{N}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{H}}$	$k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{e}}$	k'_{IODAIR}
3.6 kGy/h	2.48×10^{-06}	6.86×10^{-05}	1.04×10^{-05}	5.11×10^{-07}	1.97×10^{-04}	2.79×10^{-04}
36 kGy/h	1.49×10^{-05}	5.96×10^{-04}	7.18×10^{-05}	5.15×10^{-06}	1.98×10^{-03}	2.67×10^{-03}

Tableau IV- 4 : Constantes $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$ (s^{-1}) à 90°C et 80% de humidité relative et débit de dose 3.6kGy/h et de 36kGy/h. k'_{IODAIR} représente la somme de toutes les $k'_{\text{CH}_3\text{I}+\text{radical}}$.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

Comme mentionné dans le chapitre II, la réaction $\text{CH}_3\text{I} + \cdot\text{N}$ paraît significative en raison de sa constante cinétique probablement trop élevée d'un facteur proche de 1000 dans IODAIR. Son influence est donc à relativiser dans ce tableau.

A partir de ces constantes k'_{IODAIR} , nous avons comparé le rapport $k'_{([\text{OH}]+[\text{O}])}/k'_{\text{IODAIR}}$ afin d'estimer l'importance de ces deux radicaux, $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$, dans la destruction de CH_3I , ainsi que le rapport de $k'_{\text{IODE}} / k'_{\text{IODAIR}}$. Le Tableau IV- 5 montre les rapports de k' issus de l'intra-comparaison dans IODAIR et de l'inter-comparaison entre IODE et IODAIR.

Rapport de k'		
Débit de dose	$k'_{([\text{OH}]+[\text{O}])}/k'_{\text{IODAIR}}$	$k'_{\text{IODE}}/k'_{\text{IODAIR}}$
3.6 kGy/h	25%	2.1
36 kGy/h	22%	2.2

Tableau IV- 5 : Rapport de k' intra-comparaison dans IODAIR et inter-comparaison entre IODE et IODAIR

5.1.1.3.1 Résultats de l'inter-comparaison entre IODE et IODAIR

L'inter-comparaison du rapport $k'_{\text{IODE}}/k'_{\text{IODAIR}}$ sur le Tableau IV- 5 révèle qu'en général, la constante cinétique de la destruction de CH_3I employée dans le code IODE est plus rapide, d'un facteur environ 2, par rapport celle de IODAIR, pour les deux débits de dose pris en compte. Ici, il est important de souligner que k'_{IODE} est une constante définie comme étant en fonction du débit de dose, k'_{IODE} porte une valeur qui ne varie pas en fonction du temps pour un débit de dose donné. Toutefois, k'_{IODAIR} est définie comme étant dépendante de la concentration des radicaux, qui varie d'un pas de temps à l'autre.

IODAIR est plutôt bien validé pour la détermination de la formation des radicaux de l'air par le projet « PARIS » (Bosland 2008). En revanche, il n'est pas très bien validé concernant la chimie globale de l'iode (L. Bosland 2011) et particulièrement concernant la cinétique de formation des oxydes d'iode à partir d'iodures organiques ou inorganiques. Au vu de nos résultats, il semble que la chimie de destruction des iodures organiques soit donc plutôt bien modélisée dans IODAIR puisqu'un facteur d'environ 2 existe entre la constante globale issue de l'expérience (dont IODE se sert) et la constante globale de IODAIR déterminée en sommant toutes les cinétiques concernant la disparition de CH_3I via un radical. Les incertitudes restantes sont donc probablement issues de réactions en aval de la destruction de CH_3I , voire de I_2 , ainsi que des réactions concernant l'agglomération des oxydes d'iode et leur grossissement qui ne sont pas encore bien caractérisées dans IODAIR.

5.1.1.3.2 Résultats de l'intra-comparaison dans IODAIR

L'intra-comparaison présentée dans le Tableau IV- 5 indique que le rapport $k'_{([\text{OH}]+[\text{O}])}/k'_{\text{IODAIR}}$ ne varie pas de manière marquante. Il est de 25% et 22% pour les débits de dose à 3.6kGy/h et à 36kGy/h, respectivement. L'ensemble de ces résultats montre que les

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

réactions d'oxydation de CH₃I par ·OH et ·O sont d'importance significative quelle que soit la dose d'irradiation.

5.1.2 Révision de certaines réactions consommatrices et productrices de radical ·OH

Suite à l'inter- et l'intra-comparaison pour $k'_{([\text{OH}]+[\text{O}])}$ et k'_{IODAIR} , il en résulte que les radicaux ·OH et ·O ont un rôle important pour la destruction de CH₃I. Nous nous sommes alors intéressés à la formation et à la consommation des radicaux ·OH et ·O, afin de distinguer les réactions prises en compte dans IODAIR dont le rôle est gouvernant. Pour cela, nous avons utilisé IODAIR (dont le code entier est en annexe III), que nous avons initialisé dans les conditions (appelées « conditions standards ») indiquées dans le Tableau IV- 6.

Paramètre	Conditions initiales
Température	90°C (fixe)
Humidité relative	80% (fixe)
Débit de dose	3.6 kGy/h (fixe)
[CH ₃ I]	6.02×10^{10} molécule.cm ⁻³ ou 1×10^{-10} mol.L ⁻¹ (fixe)*
* : [CH ₃ I] fixé sauf en cas de l'évaluation de l'impact de [CH ₃ I] _{initial}	

Tableau IV- 6: conditions initiales de appliquées au code IODAIR pour notre modélisation dans les « conditions standards »

La concentration de CH₃I initialisée à 6.02×10^{10} molécule.cm⁻³ est une concentration représentative pour CH₃I dans une enceinte de confinement accidentée à long terme, comme l'ont montré les résultats des expériences PHEBUS-PF (voir le chapitre II)

Dans IODAIR, Les réactions consommatrices et productrices des radicaux ·OH sont classées séparément dans le Tableau IV- 7 et le Tableau IV- 8, respectivement.

N°	Réaction	k (à 90°C) ⁺	Référence
1c	NO + OH + M → HNO ₂ + M;	$*6.73 \times 10^{-30}$	(Atkinson, DL et al. 1992)
2c	NO ₂ + OH + M → HNO ₃ + M;	$*6.78 \times 10^{-31}$	(Narayanan 2001)
3c	NO ₃ + OH → HO ₂ + NO ₂ ;	2.66×10^{-11}	(Mellouki, LeBras et al. 1988)
4c	OH + HO ₂ NO ₂ → H ₂ O + NO ₂ + O ₂ ;	4.05×10^{-12}	(Atkinson, Baulch et al. 2007)
5c	HNO ₂ + OH → NO ₂ + H ₂ O;	8.07×10^{-12}	(Atkinson, DL et al. 1989)
6c	OH + HNO ₃ → NO ₃ + H ₂ O;	8.32×10^{-14}	(Fritz, Lorenz et al. 1982)
7c	OH + OH + M → H ₂ O ₂ + M;	$*1.03 \times 10^{-29}$	(Atkinson, DL et al. 1992)
8c	OH + OH → H ₂ O + O;	2.17×10^{-12}	(Atkinson, DL et al. 1992)
9c	OH + HO ₂ → H ₂ O + O ₂ ;	9.56×10^{-11}	(Atkinson, DL et al. 1992)
10c	OH + O → O ₂ + H;	3.13×10^{-11}	(Atkinson, DL et al. 1992)
11c	OH + H ₂ → H ₂ O + H;	2.33×10^{-14}	(Oldenberg, Loge et al. 1992)
12c	OH + H ₂ O ₂ → H ₂ O + HO ₂ ;	1.87×10^{-12}	(Atkinson, DL et al. 1992)
13c	CO + OH → CO ₂ + H;	1.45×10^{-13}	(Baulch and Cobos 1992)
14c	OH + I ₂ → HOI + I;	1.59×10^{-10}	(Loewenstein and Anderson 1985)
15c	OH + HOI → H ₂ O + IO;	1.99×10^{-11}	Valeur estimée

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

16c	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2;$	9.47×10^{-14}	(Smith, Molina et al. 1984)
17c	$\text{OH} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2;$	3.80×10^{-17}	(Biermann, Zetzsch et al. 1976)
18c	$\text{OH} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO};$	1.50×10^{-11}	(Tsang and Herron 1991)
19c	$\text{OH} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O};$	2.64×10^{-09}	(Javoy, Naudet et al. 2003)
20c	$\text{HI} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{I};$	5.21×10^{-11}	(Campuzano-Jost 1999)
21c	$\text{I}^- + \text{OH} \rightarrow \text{I} + \text{OH}^-;$	5.21×10^{-11}	Valeur estimée
22c	$\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O};$	7.50×10^{-43}	(Tsang and Hampson 1986)
23c	$\text{CH}_3\text{I} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{I};$	2.52×10^{-11}	(Brown 1990)
24c	$\text{ICH}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{ICH}_2\text{OH} + \text{O}_2;$	1.00×10^{-10}	Valeur estimée
25c	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2;$	2.54×10^{-12}	(Baulch and Cobos 1994)
26c	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2;$	1.00×10^{-10}	(Tsang and Hampson 1986)
<p>'M' dans réaction N°2 est une molécule d'air ambiant. 'c' : consommatrice + : constante cinétique de deuxième ordre (molécule⁻¹cm³ s⁻¹) * : constante cinétique de troisième ordre (molécule⁻²cm⁶ s⁻¹)</p>			

Tableau IV- 7 : Réactions consommatrices de ·OH prises en compte dans IODAIR

N°	Réaction	k (à 90°C) ⁺	Référence
1p	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH};$	1.20×10^{-09}	(N.H. Sagert)
2p	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH};$	7.17×10^{-12}	(Atkinson, DL et al. 1989)
3p	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2;$	2.51×10^{-12}	(Becker and Rahman 1992)
4p	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO};$	1.33×10^{-10}	(Ko and Fontijn 1991)
5p	$\text{H} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2;$	1.10×10^{-10}	(Boodaghians, Canosa-Mas et al. 1988)
6p	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH};$	3.37×10^{-11}	(Pratt and Wood 1983)
7p	$\text{O}_2^- + \text{OH}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH};$	3.32×10^{-10}	(Sagert 1989)
8p	$\text{CO}_2^- + \text{OH}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH};$	3.32×10^{-10}	(Sagert 1989)
9p	$\text{HOI} \rightarrow \text{OH} + \text{I};$	1.16×10^{-38}	Valeur estimée
10p	$\text{IO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{I} + \text{O}_2;$	3.82×10^{-11}	(Atkinson, DL et al. 1992)
11p	$\text{O} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH};$	1.66×10^{-11}	(Tsang and Herron 1991)
12p	$\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{OH};$	2.99×10^{-17}	(DeMore, Sander et al. 1997)
13p	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2;$	2.99×10^{-15}	(Atkinson, Baulch et al. 2004)
14p	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2;$	1.46×10^{-11}	(Atkinson, DL et al. 1992)
15p	$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2;$	3.64×10^{-11}	(Yu and Varandas 1997)
16p	$\text{HI} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{I};$	2.47×10^{-12}	(Persky 1987)
17p	$\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O};$	1.89×10^{-19}	(Baulch and Cobos 1994)
18p	$\text{HI} + \text{O}_2 \rightarrow \text{IO} + \text{OH};$	1.66×10^{-17}	Valeur estimée
19p	$\text{I} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{IO} + \text{OH};$	1.66×10^{-17}	Valeur estimée
20p	$\text{CH}_3\text{I} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{I} + \text{OH};$	4.12×10^{-11}	(Gilles, Turnipseed et al. 1996)
21p	$\text{ICH}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{ICH}_2\text{OH} + \text{OH};$	1.60×10^{-10}	Valeur estimée
22p	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH};$	2.34×10^{-18}	(Zellner and Ewig 1988)
23p	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH};$	1.60×10^{-10}	(Tsang and Hampson 1986)
<p>'p' : productrice + : constante cinétique de deuxième ordre (molécule⁻¹cm³ s⁻¹)</p>			

Tableau IV- 8 : Réactions productrices de ·OH prises en compte dans IODAIR

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

Afin de déterminer les réactions prépondérantes pour la formation (respectivement la consommation) des radicaux OH et O, nous avons utilisé IODAIR pour simuler la chimie de l'iode dans les conditions standard indiquées plus haut. Les sorties du modèle nous ont permis d'évaluer les vitesses de différentes réactions de production (respectivement de consommation) de chaque radical et de les comparer entre elles. Nous avons également désactivé chacune de ces réactions dans IODAIR pour connaître leur influence sur la concentration de $\cdot\text{OH}$, en calculant le rapport :

$$\frac{[\text{OH}]_{\text{desacti}} - [\text{OH}]_{\text{std}}}{[\text{OH}]_{\text{std}}} \times 100\% .$$

Où $[\text{OH}]_{\text{desacti}}$ est la concentration de OH obtenue en désactivant une réaction de formation (respectivement de consommation) de OH ; et $[\text{OH}]_{\text{std}}$ est la concentration de OH obtenue lors de la simulation dans les conditions standard.

- Les réactions consommatrices de $\cdot\text{OH}$

Sur la Figure IV- 1 sont illustrés à l'échelle logarithmique les flux de vitesse des principales réactions consommatrices de $\cdot\text{OH}$ (les réactions correspondantes sont indiquées dans le Tableau IV- 9). Toutes les autres réactions ont des vitesses inférieures à 10^6 molécule $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ dont les influences sont négligeables, ne sont pas affichées.

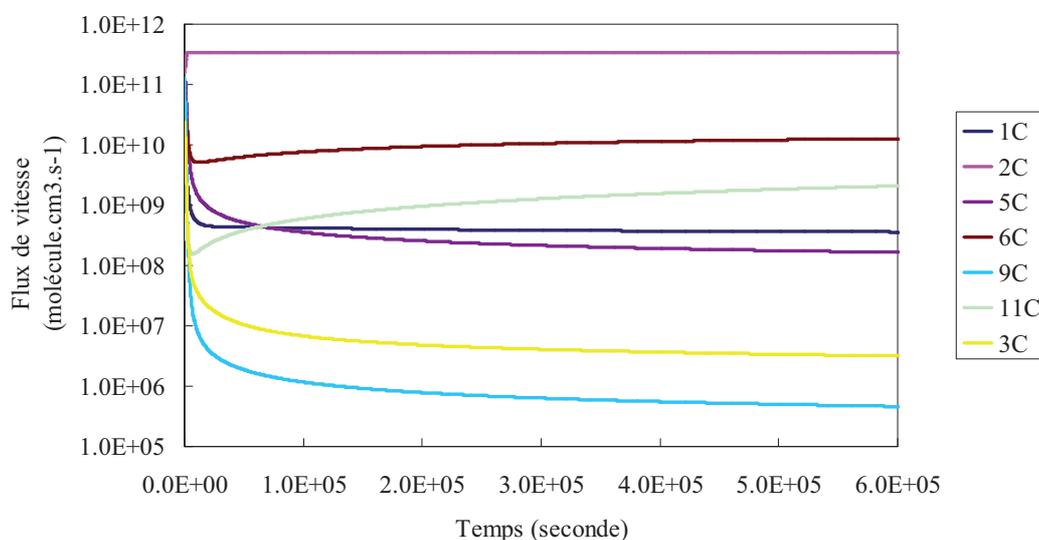


Figure IV- 1 : Flux de vitesse des réactions consommatrices de $\cdot\text{OH}$ les plus importantes dans les conditions standards

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

N°	Réaction	$\frac{[OH]_{desacti} - [OH]_{std}}{[OH]_{std}} \times 100\%$
1c	$NO + OH + M \rightarrow HNO_2 + M;$	+ 3%
2c	$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M;$	+ 5032%
5c	$HNO_2 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O;$	+ 24%
6c	$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O;$	+ 107%
9c	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2;$	+ 24%
11c	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H;$	+1%
3c	$NO_3 + OH \rightarrow HO_2 + NO_2;$	+ 7%

Tableau IV- 9 : Réactions consommatrices de ·OH ayant un flux de vitesse élevé

Il en ressort clairement que parmi les 26 réactions consommatrices de ·OH du Tableau IV- 7, il y a 7 réactions prépondérantes. Parmi celles-ci, la réaction N°2c a de loin la plus grande influence, pour deux raisons :

- Sa constante cinétique est relativement élevée, et elle est de 3^{ième} ordre ('M' est une molécule d'air ambiant qui intervient dans la cinétique). Sa vitesse v_{OH+NO_2} s'écrit donc :

$$v_{OH+NO_2} = k_{NO_2+OH}[NO_2][OH][M]$$

dans une enceinte de confinement accidentée, la pression est en général supérieure à 1 bar (dans notre calcul avec IODAIR la pression est fixée à 1.7 bar) ce qui augmente d'autant la concentration de [M];

- NO₂ est un produit direct très important de radiolyse de l'air (sa quantité augmente avec le débit de dose reçu).

La réaction N°6c a une influence beaucoup moins significative par rapport la réaction N°2c, car elle est bimoléculaire, et car HNO₃ n'est pas un produit direct de radiolyse de l'air. Il est formé lors de la réaction N°2c.

Parmi les 4 autres réactions (N°5c, N°9c, N°3c, N°1c) la réaction N°1c est trimoléculaire, avec une constante cinétique 10 fois plus élevée que celle de la réaction N°2c, mais son influence sur la formation de ·OH est environ 1000 fois moins importante. Ceci est certainement dû aux faibles concentrations de NO, car il est lessivé par l'ozone (R.IV- 1), qui est en quantité très importante car il est un produit de radiolyse de l'air.



Les 3 autres réactions (N°5c, N°9c, et N°3c) sont bimoléculaires. Par rapport à la réaction N°6c, leurs influences sont moins remarquables car, malgré leurs constantes cinétiques plus élevées que celle de N°6c, les concentrations des réactifs HNO₂, HO₂, NO₃ sont très faibles par comparaison à celle de HNO₃.

- Les réactions productrices de ·OH

Sur la Figure IV- 2 sont présentés à l'échelle logarithmique les flux de vitesse des réactions productrices de ·OH et les réactions correspondantes sont indiquées dans le Tableau IV- 10. Toutes les autres réactions ont des vitesses inférieures à 10⁵ molécule.cm⁻³ s⁻¹ dont les influences sont négligeables, ne sont pas affichées.

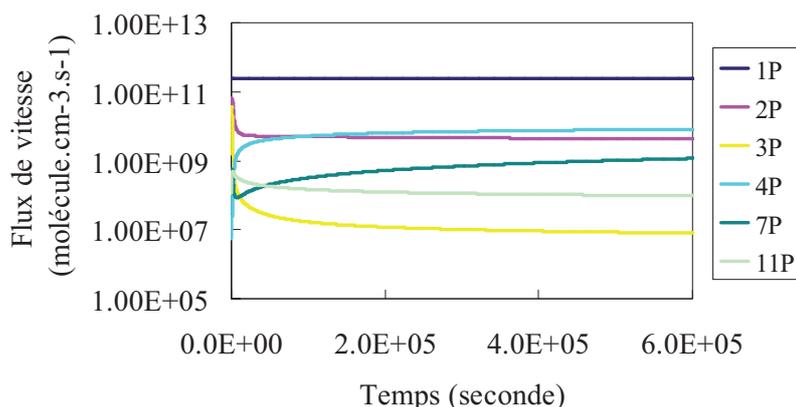


Figure IV- 2 : Flux de vitesse des réactions productrices de ·OH les plus importantes dans les conditions standards.

N°	Réaction	$\frac{[OH]_{desacti} - [OH]_{std}}{[OH]_{std}} \times 100\%$
1p	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH;$	+ 29153%
2p	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH;$	- 27%
3p	$NO_3 + HO_2 \rightarrow OH + NO_2 + O_2;$	- 7%
4p	$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$	-6%
7p	$O_2^- + OH^+ \rightarrow O_2 + OH$	-0.2%
11p	$O + HNO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	-0.3%

Tableau IV- 10 : Réactions productrices de ·OH ayant un flux de vitesse élevé

Ces résultats montrent que la réaction N°1p est de loin la principale productrice de radicaux OH. Sa désactivation induit une importante variation *positive* des concentrations de radicaux OH. Lors de sa désactivation, H_2O , au lieu de réagir avec le produit de radiolyse H_2O^+ , serait radiolysée en phase gazeuse, avec une production de radical ·OH encore plus efficace. Les réactions N°2p et N°3p, en cas de désactivation diminuent la concentration des radicaux ·OH.

De façon générale, nous remarquons que, dans les conditions standards de nos simulations, les espèces iodées n'ont pas d'influence significative sur les concentrations de OH.

5.1.3 Mise à jour des constantes cinétiques concernant le radical ·OH

Après avoir récapitulé et expérimenté les études cinétiques et mécanistiques concernant la destruction de CH_3I en phase gazeuse, nous proposons de mettre à jour la constante cinétique de la réaction 2c :



En effet, au cours de l'étude bibliographique, nous avons découvert une étude cinétique récente effectuée à haute température et à haute pression : (Hippler, Krasteva et al. 2006) Hippler *et al.* ont obtenu expérimentalement une constante cinétique de 2^{ième} ordre. Avant cette modification, la constante cinétique prise en compte dans IODAIR est

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

6.78×10^{-31} molécule⁻².cm⁶.s⁻¹ (Narayanan 2001) pour une réaction trimoléculaire, elle est devenue 2.8×10^{-11} molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ pour une réaction bimoléculaire. Cette modification ralentit la consommation des radicaux ·OH, et la concentration de ·OH augmente de 17%.

5.1.4 Révision de certaines réactions consommatrices et productrices de radical ·O

Nous avons effectué la même analyse pour les réactions en lien avec le radical ·O. Elles sont listées selon leurs caractères, consommatrices ou productrices dans le Tableau IV-11 et le Tableau IV- 12, respectivement.

N°	Réaction	k (à 90°C) ⁺	Réf.
1c	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M;$	$*3.99 \times 10^{-33}$	(Hippler and Rahn 1990)
2c	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2;$	3.36×10^{-14}	(Atkinson, DL et al. 1992)
3c	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M;$	$*1.01 \times 10^{-30}$	(Narayanan 2001)
4c	$NO_2 + O + M \rightarrow NO_3 + M;$	$*7.29 \times 10^{-31}$	(Tsang and Herron 1991)
5c	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2;$	9.06×10^{-12}	(Tsang and Herron 1991)
6c	$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2;$	9.97×10^{-12}	(Graham and Johnston 1978)
7c	$OH + O \rightarrow O_2 + H;$	3.13×10^{-11}	(Atkinson, DL et al. 1992)
8c	$O + I_2 \rightarrow IO + I;$	1.40×10^{-10}	(B.Laszlo, Kurylo et al. 1995)
9c	$O + IO \rightarrow O_2 + I;$	1.50×10^{-10}	(Payne, Thorn et al. 1998)
10c	$N + O + M \rightarrow NO + M;$	$*1.55 \times 10^{-31}$	(Willis, Boyd et al. 1970)
11c	$O + O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2;$	9.63×10^{-13}	(Nishimura and Suzuki 1981)
12c	$O + HNO_2 \rightarrow NO_2 + OH;$	1.66×10^{-11}	(Nishimura and Suzuki 1981)
13c	$O + HNO_3 \rightarrow NO_3 + OH;$	2.99×10^{-17}	(DeMore, Sander et al. 1997)
14c	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2;$	1.46×10^{-11}	(Atkinson, DL et al. 1992)
15c	$CH_3I + O \rightarrow CH_3 + IO;$	3.24×10^{-11}	(Gilles, Turnipseed et al. 1996)
16c	$CH_3I + O \rightarrow CH_2I + OH;$	4.12×10^{-11}	(Gilles, Turnipseed et al. 1996)
17c	$CH_3 + O \rightarrow CH_3O;$	2.08×10^{-14}	(Dean and Westmoreland 1987)
18c	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H;$	1.18×10^{-10}	(Dean and Westmoreland 1987)
19c	$CH_3O_2 + O \rightarrow CH_3O + O_2;$	4.30×10^{-11}	(Zellner and Ewig 1988)
<p>'M' : est une molécule d'air ambiant. 'c' : consommatrice + : constante cinétique de deuxième ordre (molécule⁻¹cm³ s⁻¹) * : constante cinétique de troisième ordre (molécule⁻²cm⁶ s⁻¹)</p>			

Tableau IV- 11 : Réactions consommatrices de ·O prises en compte dans IODAIR

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

N°	Réaction	k (à 90°C) ⁺	Réf.
1p	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O;$	2.33×10^{-10}	
2p	$N + O_2 \rightarrow NO + O;$	7.06×10^{-16}	(Narayanan 2001)
3p	$NO + N \rightarrow N_2 + O;$	2.65×10^{-11}	(Clyne and McDermid 1975)
4p	$NO_2 + N \rightarrow N_2O + O;$	3.01×10^{-12}	(DeMore, Sander et al. 1997)
5p	$NO_2 + N \rightarrow N_2 + O + O;$	2.33×10^{-12}	(Willis, Boyd et al. 1970)
6p	$NO_3 \rightarrow NO_2 + O;$	3.32×10^{-22}	(Crowley, Burrows et al. 1990)
7p	$OH + OH \rightarrow H_2O + O;$	2.17×10^{-12}	(Atkinson, DL et al. 1992)
8p	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O;$	4.61×10^{-12}	(Baulch and Cobos 1992)
9p	$O_2^+ + CO_2^- \rightarrow CO + O_2 + O;$	4.15×10^{-10}	(Sagert 1989)
10p	$NO^+ + e^- \rightarrow N + O;$	3.99×10^{-07}	(Willis, Boyd et al. 1970)
11p	$O_2^+ + e^- \rightarrow O + O;$	1.99×10^{-07}	(Willis, Boyd et al. 1970)
12p	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O + O + O_2;$	1.99×10^{-06}	(Willis, Boyd et al. 1970)
13p	$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O;$	1.99×10^{-11}	(N.H. Sagert)
14p	$N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O;$	2.99×10^{-10}	(N.H. Sagert)
15p	$N_3^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O + N_2;$	3.75×10^{-11}	(N.H. Sagert)
16p	$OH + O_2 \rightarrow HO_2 + O;$	7.50×10^{-43}	(Tsang and Hampson 1986)
17p	$O_2 + H \rightarrow OH + O;$	1.89×10^{-19}	(Baulch and Cobos 1994)
18p	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O;$	3.30×10^{-28}	(Zellner and Ewig 1988)
<i>'p'</i> : productrice			
<i>+</i> : constante cinétique de deuxième ordre (molécule ⁻¹ cm ³ s ⁻¹)			

Tableau IV- 12 : Réactions productrices de ·O prises en compte dans IODAIR

Comme pour les réactions productrices et consommatrices de ·OH, les deux méthodes d'analyse ont été effectuées pour les réactions impliquant O dans IODAIR, dans les conditions standards indiquées plus haut (à 90°C, 80% humidité relative et débit de dose à 3.6kGy/h).

- Les réactions consommatrices d'·O

Sur la Figure IV- 3 sont illustrés à l'échelle logarithmique les flux de vitesse des réactions consommatrices de ·O majeures, et les réactions correspondantes sont groupées dans le Tableau IV- 13. Toutes les autres réactions de consommation de O ont des vitesses inférieures à 10⁶ molécules cm⁻³ s⁻¹ dont les influences sont négligeables, ne sont pas affichées.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

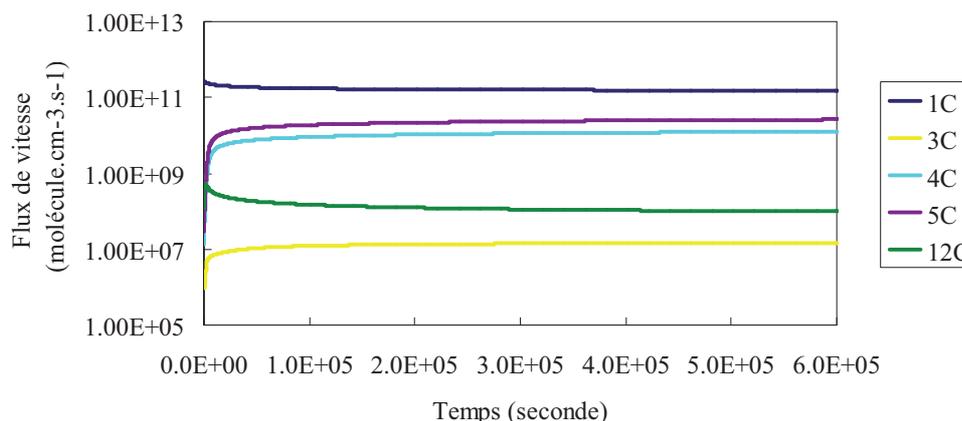


Figure IV- 3 : Flux de vitesse des réactions consommatrices de $\cdot\text{O}$, les plus importantes dans les conditions standards

N°	Réaction	$\frac{[\text{O}]_{desacti} - [\text{O}]_{std}}{[\text{O}]_{std}} \times 100\%$
1c	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M};$	+ 712 %
3c	$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	+0.01%
4c	$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M};$	+ 6 %
5c	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2;$	+ 15 %
12c	$\text{O} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH};$	+0.05 %

Tableau IV- 13 : Réactions consommatrices de $\cdot\text{O}$ ayant un flux de vitesse élevé

La réaction N°1c est de loin la principale voie consommatrice du radical $\cdot\text{O}$. Malgré sa constante cinétique relativement faible, c'est une réaction trimoléculaire, qui met en jeu non seulement M (qui sont en fortes concentrations), mais également la molécule d'oxygène, qui est l'un des réactifs dont les concentrations sont les plus élevées. La haute réactivité de cette réaction nous montre aussi la production efficace d'ozone, qui se trouve en concentrations très élevées dans l'enceinte de confinement par rapport à l'atmosphère extérieure (d'un facteur 10 à 10^3).

- Les réactions productrices de $\cdot\text{O}$

Sur la Figure IV- 4 sont illustrés à l'échelle logarithmique les flux de vitesse des réactions productrices de $\cdot\text{O}$ et les réactions correspondantes sont présentées dans le Tableau IV- 14. Toutes les autres réactions de production de $\cdot\text{O}$ ont des vitesses inférieures à 10^8 molécules $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ dont les influences sont négligeables, ne sont pas affichées.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

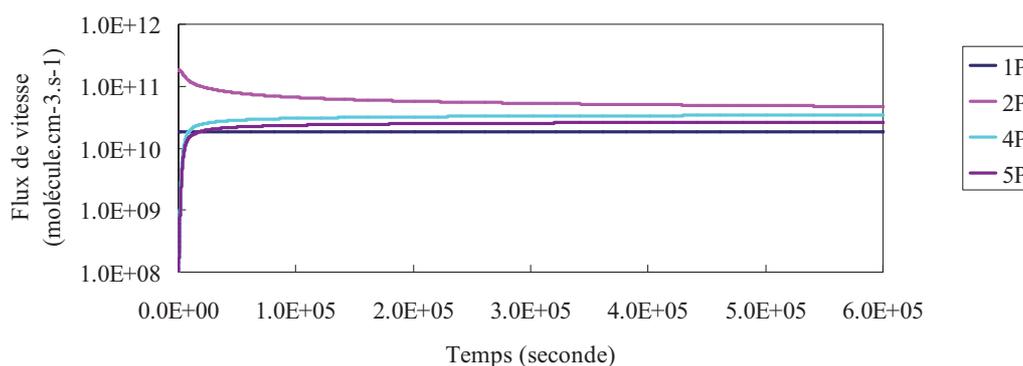


Figure IV- 4 : Flux de vitesse des réactions productrices de ·O, les plus importantes dans les conditions standards.

N°	Réaction	$\frac{[O]_{desacti} - [O]_{std}}{[O]_{std}} \times 100\%$
1p	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$	-2%
2p	$N + O_2 \rightarrow NO + O;$	- 48 %
4p	$NO_2 + N \rightarrow N_2O + O;$	+7 %
5p	$NO_2 + N \rightarrow N_2 + O + O;$	- 29 %

Tableau IV- 14 : Réactions productrices de ·O les plus importantes

Ces réactions montrent que l'eau et le radical ·N jouent un rôle important sur la production de radical ·O en phase gazeuse.

De façon générale, nous remarquons que, dans les conditions standards de nos simulations, les espèces iodées n'ont pas d'influence significative sur les concentrations de ·O.

5.1.5 Mise à jour de constantes cinétiques concernant les radicaux ·OH et ·O

Après avoir vérifié les constantes cinétiques prises en comptes dans IODAIR, nous proposons de modifier la constante cinétique de la réaction N°4c :



En effet, la constante utilisée dans IODAIR est issue du travail de Tsang et al. (Tsang and Herron 1991) dans un gaz vecteur de CO₂. Toutefois, ces auteurs ont proposé deux constantes pour cette réaction, l'une a été obtenue dans un gaz vecteur CO₂, 6.59×10^{-30} , de troisième ordre (cm⁶molecule⁻² s⁻¹), et l'autre dans un gaz vecteur N₂, 3.31×10^{-30} , également de troisième ordre (cm⁶molecule⁻² s⁻¹). La constante k_{4c-N_2} est plus faible que k_{4c-CO_2} , d'un facteur environ 2. Nous pensons qu'il serait plus pertinent d'utiliser celle qui a été déterminée dans N₂, car N₂ est le gaz dont la concentration la plus importante parmi les molécules gazeuses dans une enceinte de confinement accidentée.

La mise à jour de cette constante cinétique influence directement les concentrations de ·O, et indirectement celles de ·OH (Tableau IV- 15) puisque l'une des réactions majeures de production de ·OH (réaction 11p pour ·OH) met en jeu les radicaux ·O. Ces variations sont

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

encore plus nettes pour un fort débit de dose (36kGy/h) car toutes les réactions d'initiations radicalaires par radiolyse sont encore plus importantes.

Radical	Débit de dose	
	3.6kGy/h	36kGy/h
·OH	3%	16%
·O	23%	36%

Tableau IV- 15 : Variations des concentrations des radicaux ·OH et ·O après la mise à jour des constantes cinétiques à partir des conditions standards pour les débits de dose 3.6kGy/h et de 36 kGy/h ($[\text{radical}]_{\text{mis à jour}} - [\text{radical}]_{\text{std}} / [\text{radical}]_{\text{std}} \times 100\%$).

Les impacts menés par les mises à jour cinétique de IODAIR sur les rapports $k'_{([\text{OH}]+[\text{O}])} / k'_{\text{IODAIR}}$ et $k'_{\text{IODE}} / k'_{\text{IODAIR}}$ sont présentés sur le Tableau IV- 16.

90°C, 80% d'humidité relative et 6.02×10^{10} molécul.cm ⁻³ de CH ₃ I				
Rapport de k'				
Débit de dose	$k'_{([\text{OH}]+[\text{O}])} / k'_{\text{IODAIR}}$	$\Delta (k'_{([\text{OH}]+[\text{O}])} / k'_{\text{IODAIR}})$	$K'_{\text{IODE}} / k'_{\text{IODAIR}}$	$\Delta (k'_{\text{IODE}} / k'_{\text{IODAIR}})$
3.6 kGy/h	30%	4%	2.00	-0.10
36 kGy/h	29%	6%	2.05	-0.15

$\Delta : (\text{Rapport}_{\text{après mise à jour}} - \text{Rapport}_{\text{réf}}) / \text{Rapport}_{\text{réf}} \times 100\%$
Ref. : pour les mêmes conditions, les radicaux calculés par IODAIR avant les mises à jour cinétiques

Tableau IV- 16 : Rapport de k' (intra-comparaison dans IODAIR) et inter-comparaison entre IODE et IODAIR, et les différences obtenues après les mises à jour cinétiques dans les conditions standards (90°C, 80% d'humidité relative et 6.02×10^{10} molécule.cm⁻³ de CH₃I) pour deux débits de dose différents.

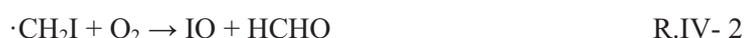
A bas débit de dose (Tableau IV- 16), les mises à jour des constantes cinétiques induisent une augmentation légère du rapport $k'_{([\text{OH}]+[\text{O}])} / k'_{\text{IODAIR}}$. Il y a 4% et 6% d'augmentation liée à la destruction de CH₃I par les radicaux ·OH et ·O en présence du débit de dose 3.6kGy/h et 36 kGy/h, respectivement. Cette augmentation de ·OH et ·O est presque sans incidence sur le rapport $k'_{\text{IODE}} / k'_{\text{IODAIR}}$.

Après avoir effectué ces modifications cinétiques, nous nous apercevons qu'elles sont sans incidence significative sur la modélisation standard faite avec les anciennes constantes, et qu'elles ne remettent pas en cause de façon fondamentale les conclusions qui en ont été tirées.

Toutefois, une autre réaction mérite d'être incorporée dans IODAIR et est détaillée ci-dessous.

5.1.6 Propositions de modifications dans IODAIR

Nous estimons qu'il est nécessaire de rajouter la réaction suivante dans IODAIR,



$$k_{\text{R.IV- 2}} (298 \text{ K}, 4000 \text{ Pa}) = 4.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Enami 2004})$$

pour les raisons suivantes :

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- Le radical $\cdot\text{CH}_2\text{I}$ est l'un des produits majoritaires issus des réactions $\text{CH}_3\text{I} + \cdot\text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{I} + \cdot\text{O}(\text{P})$ dans IODAIR. Comme nous avons évoqué que ces deux réactions sont en grandes parties responsables de la destruction de CH_3I , de fait, il est important de suivre le devenir du produit majeur de ces réactions. Avant l'ajout de la réaction R.IV- 2 proposée, c'était la réaction R.IV- 3 qui permet au radical $\cdot\text{CH}_2\text{I}$ d'évoluer dans IODAIR.



$$k_{\text{R.IV- 3}} (298 \text{ K}, 200\text{-}2000 \text{ Pa}) = 1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Masaki et al., 1995)}$$

Selon les expériences d'Enami 2004, ils ont détecté directement la production de IO, donc il est plus pertinent de remplacer le résultat de Masaki 1995. D'après les valeurs des constantes cinétiques des réactions R.IV- 2 et R.IV- 3 (à 298 K, et pour des pressions bien plus faibles que dans une enceinte de confinement accidentée), la nouvelle réaction proposée devrait changer le devenir du radical $\cdot\text{CH}_2\text{I}$ et augmenter considérablement la formation de IO

- La nouvelle réaction proposée forme directement IO, qui est l'initiateur de la formation des particules d'oxydes d'iode.

Afin de déterminer l'influence de l'ajout de la réaction R.IV- 2 dans IODAIR, nous avons calculé la variation de la concentration de plusieurs espèces iodées avec IODAIR provoquée par cet ajout en se mettant dans les conditions standards ($[\text{CH}_3\text{I}] = 6.02 \times 10^{10} \text{ molécule.cm}^{-3}$, à 90°C, 80% d'humidité relative avec un débit de dose à 3.6kGy/h). Vu que les différentes formes des oxydes d'iode produits, par exemple, I_2O_4 , IOIO, IOOI, I_2O_3 , OIO et IO, selon leurs formules chimiques, chaque molécule ne contient pas le même nombre d'atomes d'iode, et comme l'objectif principal de notre travail est de quantifier et qualifier les espèces iodées, par conséquent, nous introduisons ici une unité 'concentration absolue', qui est définie par le nombre d'atomes d'iode dans une unité de volume. Cette 'concentration absolue' est appliquée avec des définitions de l'espèce iodée qui facilitent le traçage et l'identification des espèces iodées formées :

- les espèces iodées inorganiques et organiques formées en phase gazeuse s'expriment par :

$$[\text{I}_{\text{INOR}}] = 2 \times [\text{I}_2] + [\text{I}] + [\text{HI}] + [\text{HOI}]$$

Ici, CH_3I est pris en compte séparément, car dans notre calcul il est la source d'iode organique (dans le cas contraire, il serait moins facile d'observer les produits issus de la destruction de CH_3I)

- les espèces iodées INO_x formées en phase gazeuse s'expriment par :

$$[\text{I}_{\text{NO}_x}] = [\text{INO}] + [\text{INO}_2] + [\text{IONO}] + [\text{IONO}_2]$$

- les espèces iodées I_xO_y , oxydes d'iode, formées en phase gazeuse s'expriment par :

$$[\text{I}_{x\text{O}_y}] = 2 \times [\text{I}_2\text{O}_4] + 2 \times [\text{I}_2\text{O}_2] + 2 [\text{I}_2\text{O}_3] + [\text{IO}_2] + [\text{IO}]$$

Sur le Tableau IV- 17, sont reportées les concentrations absolues moyennes et les variations de concentrations des espèces iodées après que l'état photostationnaire ait été atteint (c'est-à-dire de 5000 à 6×10^5 secondes). Les variations des concentrations des espèces iodées

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

sont calculées en référence à la version d'IODAIR avant l'ajout de la réaction $\cdot\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2 \rightarrow \text{IO} + \text{HCHO}$, de la façon suivante :

$$\text{variation} = \frac{[\text{CA}_i]_{\text{apres_ajout}} - [\text{CA}_i]_{\text{avant_ajout}}}{[\text{CA}_i]_{\text{avant_ajout}}} \times 100\%$$

où CA_i est la concentration absolue de l'espèce iodée i .

Dans le Tableau IV- 17, CH_3I , IO et I_2 sont traités séparément.

Espèce iodée (atome iode/cm ³)	CH_3I^a	I_2^a	I_{INOR}^a	I_{INOx}^a	I_{IXOy}^a	IO^a
Concentration absolue (mol L ⁻¹)	2.72×10^7	1.25×10^6	4.74×10^6	2.22×10^9	5.79×10^{10}	2.41×10^4
Pourcentage sur l'ensemble des espèces iodées	+0.06%	+0.004%	+10%	+6%	+84%	+0.0001%
Variation de concentration absolue	-28%	-48%	-100%	-42%	+15%	-47%

^a : concentration absolue

Tableau IV- 17 : Concentrations absolues, pourcentage et variation de concentrations des espèces iodées en phase gazeuse après les mises à jour et l'ajout de la réaction $\cdot\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2 \rightarrow \text{IO} + \text{HCHO}$

Nous constatons que la concentration absolue de CH_3I a une variation de -28%, I_{INOR} , I_{INOx} et I_{IXOy} ont tous une variation diminuant ou augmentant respectivement de -100%, de -42% et de +15% ; parmi I_{INOR} et I_{IXOy} , I_2 et IO varient de -48% et -47%, respectivement. Donc, seules les I_{IXOy} augmentent, alors que toutes les autres espèces diminuent de façon significative, même IO . Pour expliquer un tel phénomène, nous devons suivre l'évolution chimique d' IO . IO réagit selon les réactions listées dans le Tableau IV- 18 et génère des I_xO_y qui sont considérés moins réactifs dans IODAIR. Toutefois, ils peuvent être partagés entre la phase gazeuse et la phase particulaire et dans la phase particulaire, leurs propriétés physiques et chimiques se modifient remarquablement. Néanmoins, dans IODAIR, toutes les espèces sont en phase gazeuse, et aucune conversion gaz-particule n'est considérée.

$\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{I};$
$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2;$
$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{I} + \text{O}_2;$
$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{OIO};$
$\text{IO} + \text{OIO} \rightarrow \text{I}_2\text{O}_3;$
$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{IOIO};$
$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{IOOI};$
$\text{OIO} + \text{OIO} \rightarrow \text{I}_2\text{O}_4;$

Tableau IV- 18 : Réactions de IO prises en compte dans IODAIR

L'ajout de la réaction proposée par Enami (2004) induit donc une forte production de IO. Cette espèce est une source pour les oxydes d'iode supérieurs, qui serait primordiale pour la formation des aérosols. Cet ajout de la réaction productrice de IO est indispensable à l'estimation de la conversion de l'iodure organique en oxydes d'iode supérieurs. Nous nous sommes donc attachés à évaluer l'impact de cette conversion en fonction de la concentration initiale de CH₃I après cet ajout.

5.2 Impact de la concentration initiale de CH₃I sur la formation des oxydes d'iode

La concentration des iodures organiques identifiée dans l'enceinte de confinement accidentée durant l'expérience PHEBUS-PF, est comprise entre 6.02×10^9 molécule/cm³ (0,175 ppbV¹²) et 6.02×10^{13} molécule/cm³ (1,75 ppmV²), c'est-à-dire entre 1.0×10^{-11} mol/L² et 1×10^{-7} mol/L². Afin de connaître les concentrations de toutes les espèces iodées ainsi que leurs proportions, une réflexion a été menée sur l'impact de la concentration initiale de CH₃I sur la formation des oxydes d'iode. Pour cela, nous nous sommes fixés une gamme de concentrations allant de 6.02×10^8 molécule/cm³ à 6.02×10^{14} molécule/cm³, c'est-à-dire encadrant les concentrations identifiées comme représentatives d'un accident grave. Les conditions initiales restent celles des conditions standards définies plus haut : 90°C, humidité relative à 80% et pour deux débits de dose : 3.6kGy/h et 36kGy/h, pendant 600 000 secondes.

Sur la Figure IV- 5 et la Figure IV- 6, sont illustrées (à l'échelle logarithmique) les concentrations absolues moyennes des espèces iodées et leurs pourcentages respectifs par rapport à la somme totale des concentrations en espèces iodées (sur le temps total) à bas débit de dose et en fonction de la concentration initiale de CH₃I. Nous continuons à employer la définition de 'concentration absolue' pour CH₃I, I₂, I_{INOR}, I_{INOx}, I_{IxOy} et IO, auxquelles nous ajoutons I_{total} qui est la somme de I_{INOR}, I_{INOx}, I_{IxOy} et CH₃I.

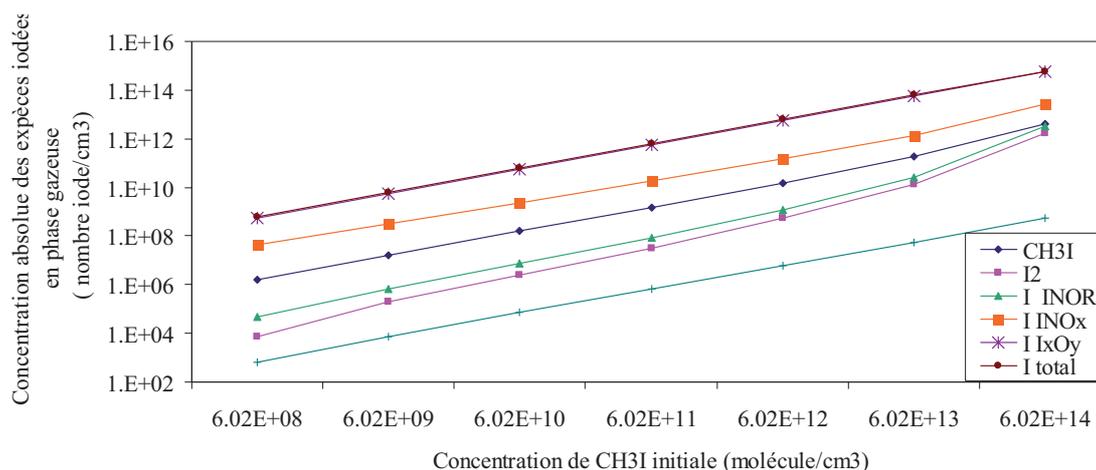


Figure IV- 5 : Concentrations moyennes des espèces iodées sur le temps total étudié en fonction de la concentration initiale de CH₃I, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 3.6kGy/h

¹² dans les conditions standards, c'est-à-dire : à 90°C, 80% d'humidité relative, et sous 1,7 atmosphère.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

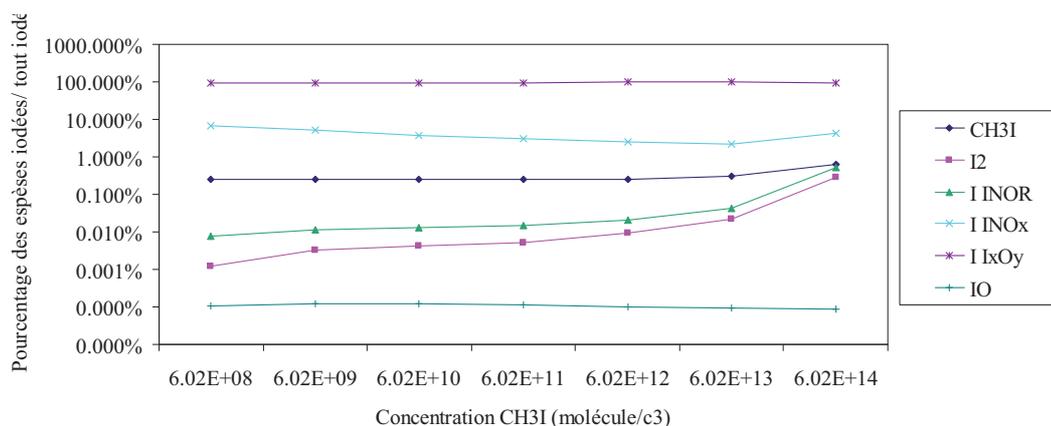


Figure IV- 6 : Pourcentages moyens (par rapport à I total) des espèces iodées sur le temps total étudié en fonction de la concentration initiale CH3I à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 3.6kGy/h

De façon attendue, chacune des concentrations absolues augmente avec la concentration initiale de CH₃I, qui est la seule espèce contenant de l'iode à l'instant initial de la modélisation. De façon beaucoup moins attendue, les concentrations de I_xO_y sont de loin les plus élevées, et elles représentent plus de 90% de l'iode total pour toutes les concentrations initiales de CH₃I.

Sur la Figure IV- 7 et la Figure IV- 8, sont illustrées les mêmes concentrations absolues et leurs pourcentages respectifs que précédemment, mais à haut débit de dose, 36kGy/h.

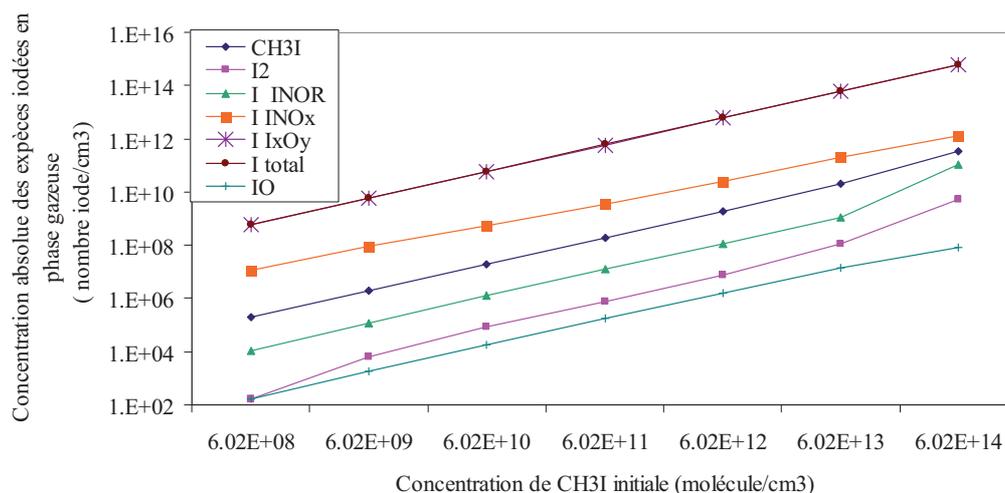


Figure IV- 7 : Concentrations moyennes des espèces iodées sur le temps total étudié en fonction de la concentration initiale CH3I, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 36kGy/h

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

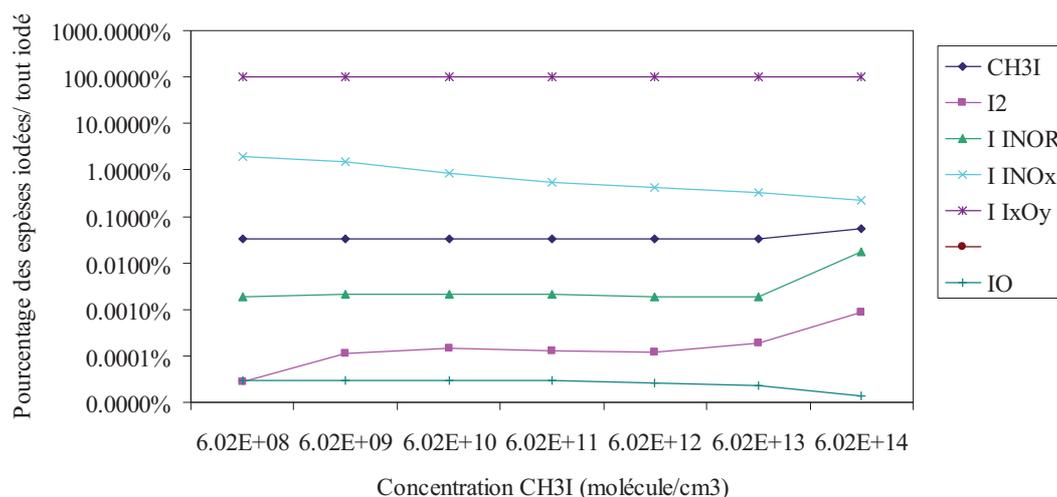


Figure IV- 8 : Pourcentages moyens des espèces iodées sur le temps total étudié en fonction de la concentration initiale CH₃I à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 36kGy/h

En comparant les quatre figures précédentes, on voit que pour un débit de dose élevé, les concentrations absolues des espèces iodées ont quasiment la même allure qu'à bas débit de dose, elles augmentent en fonction de la concentration initiale de CH₃I, et les concentrations de I_xO_y sont toujours les plus importantes. A haut débit de dose, le pourcentage des I_xO_y est encore plus important qu'à bas débit de dose : il est supérieur à 98%. La conversion de CH₃I en I_xO_y est donc encore plus importante. Le haut débit de dose favorise donc la conversion de CH₃I en I_xO_y, ce qui est plutôt représentatif du court terme lors d'un accident.

5.3 Impact de la spéciation des iodures organiques sur la formation des oxydes d'iode

La spéciation chimique des iodures organiques évolue en fonction de l'origine de leur formation. De plus, suivant sa structure chimique, chaque iodure organique a une constante cinétique d'oxydation spécifique, qui peut être très différente de celle des autres. En effet, les constantes cinétiques d'oxydation par ·OH et ·O des iodures organiques que nous avons déterminées montrent que la vitesse de dégradation des iodures organiques varie considérablement (jusqu'à deux ordres de grandeur) avec la longueur de chaîne alkyl d'une part, et avec le nombre de substitutions 'n' de CH_{4-n}I_n d'autre part. Les constantes cinétiques d'oxydation de CH₃I se trouvent parmi les plus faibles. Néanmoins, la spéciation chimique des iodures organiques dans une enceinte de confinement accidentée n'est pas connue de façon précise même si CH₃I est supposé être l'iodure organique majoritaire.

Nous avons cherché à déterminer l'impact de la spéciation des iodures organiques sur la vitesse de conversion des iodures organiques en I_xO_y. Pour cela, nous n'avons considéré qu'une seule espèce organo-iodée, CH₃I pris ici comme simulant de tous les iodures organiques (CH₃I est le seul iodure organique considéré dans IODAIR) dont nous avons fait varier les concentrations et les constantes cinétiques d'oxydation par ·OH et ·O, en accord

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

avec nos résultats expérimentaux sur les cinétiques d'oxydation des autres iodures organiques plus réactifs. Pour cela, nous avons :

- modifié les constantes cinétiques de la destruction de CH_3I par les radical $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$, en les fixant à celles qui ont les constantes les plus élevées parmi les iodures organiques que nous avons étudiés. Ceci a été réalisé afin de balayer toute la gamme de réactivité, de la moins rapide avec les cinétiques réelles de CH_3I , à la plus rapide. Lors de ce test, la constante cinétique de $\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}$ a donc été remplacée par celle de $\text{CHI}_3+\cdot\text{OH}$, et malgré le fait que nous ne disposons pas de l'énergie d'activation de $\text{CHI}_3+\cdot\text{OH}$, nous avons employé une énergie d'activation moyenne des $\text{RI}+\cdot\text{OH}$. De plus, lors de ce test, la constante cinétique de $\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{O}$ a été remplacée par celle de $\text{CH}_2\text{I}_2+\cdot\text{O}$, en tenant compte de l'énergie d'activation déterminée par nos soins.
- Nous avons également balayé plusieurs concentrations initiales d'iodures organiques (représentées par CH_3I)

Le pourcentage respectif de chaque espèce iodée par rapport à la concentration totale en espèces iodées (sur le temps total) en fonction de la concentration initiale en iodures organiques pour le bas et haut débit de dose est montré sur la Figure IV- 9 et Figure IV- 10. Comme pour le cas standard, les I_xO_y sont largement dominants (à plus de 90%).

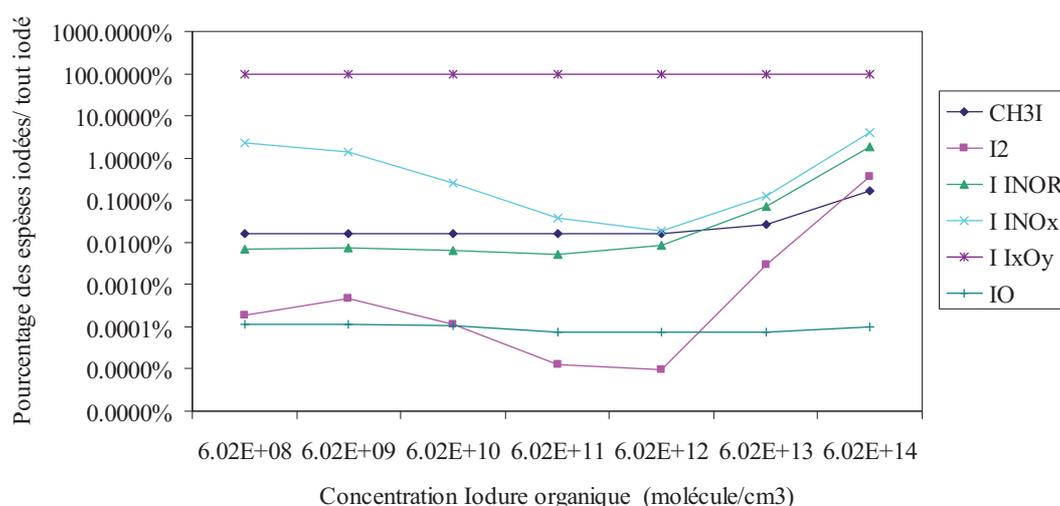


Figure IV- 9 : Pourcentages moyens des espèces iodées sur le temps total en fonction de la concentration initiale des iodures organiques à plus longue chaîne, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 3.6kGy/h

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

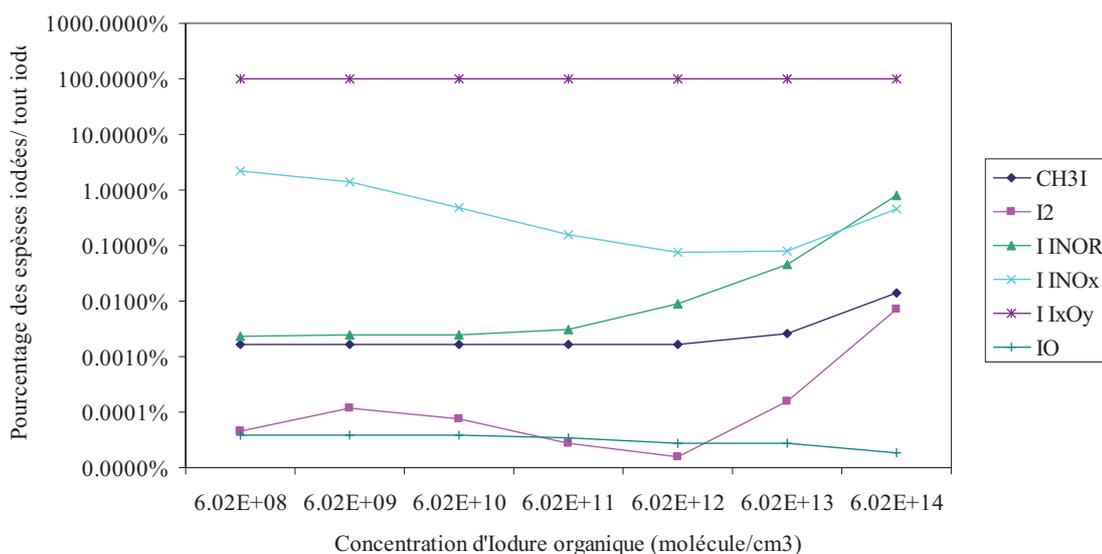


Figure IV- 10 : Pourcentages moyens sur le temps total des espèces iodées en fonction de la concentration initiale des iodures organiques à plus longue chaîne, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 36kGy/h

Afin de comparer les résultats obtenus avec les nouvelles conditions cinétiques, par rapport aux conditions standard, nous avons calculé les variations des concentrations absolues des espèces iodées comme suit :

$$\text{variation} = \frac{[CA_i]_{\text{cinetiques_modifiees}} - [CA_i]_{\text{standard}}}{[CA_i]_{\text{standard}}} \times 100\%$$

Avec: $[CA]_i$: concentration absolue des espèces iodées i

Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau IV- 19, pour un débit de dose de 3.6 kGy/h, nous obtenons les tendances suivantes :

- la variation de la concentration absolue de CH₃I décroît fortement pour toutes les concentrations initiales en iodure organique
- la variation de I₂ décroît fortement, à l'exception d'une variation positive de +28% pour la plus haute concentration en iodure organique
- Pour I_{INOR}, sa variation a la même tendance mais moins importante par rapport celui de I₂. Il est important de rappeler, selon notre définition, la concentration absolue de I_{INOR} contient celle de I₂.
- Pour I_{INOx}, une baisse considérable pour toutes les concentrations initiales de l'iodure organique est observée, sauf pour la plus haute concentration, une variation de I_{INOx} de seulement -3%.
- Pour I_{IxOy}, ses concentrations présentent de très faibles variations car ses concentrations pour le cas standard sont déjà très importantes.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- IO (qui fait partie de I_{xOy}) mais étant le jeune monomère des oxydes d'iode, sa variation diminue en général, sauf pour la plus haute et la plus basse concentration de l'iodure organique.

Les variations de IO et de I_{xOy} signifient qu'à l'exception des concentrations d'iodures organiques extrêmes, la concentration absolue des oxydes d'iode (déjà forte), telle que I_2O_3 , I_2O_4 et I_2O_2 (plus « âgés » par rapport à IO) augmente. En cas d'iodures organiques à plus longue chaîne, ex. CH_2I_2 , CHI_3 , ayant des constantes cinétiques plus élevées que CH_3I , la formation des oxydes d'iode est favorisée car leur cinétique de destruction est plus rapide.

Concentration initiale en iodures organiques	6.02×10^8	6.02×10^9	6.02×10^{10}	6.02×10^{11}	6.02×10^{12}	6.02×10^{13}	6.02×10^{14}
Espèces iodées							
CH_3I	-93%	-93%	-93%	-94%	-94%	-91%	-74%
I_2	-85%	-86%	-97%	-99%	-99%	-86%	+28%
I_{INOR}	-12%	-35%	-50%	-63%	-59%	+63%	+239%
I_{INOx}	-67%	-74%	-93%	-99%	-99%	-94%	-3%
I_{xOy}	+5%	+4%	+4%	+3%	+3%	+2%	-1%
IO	+5%	-3%	-11%	-33%	-26%	-21%	+9%

Tableau IV- 19 : Variation des concentrations moyennes en espèces iodées sur le temps total en fonction de la concentration initiale en iodures organiques, à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 3.6kGy/h. Par rapport aux conditions standards, la constante cinétique de $CH_2I_2 + \cdot O$ a remplacé celle de $CH_3I + \cdot O$ et celle de $CHI_3 + \cdot OH$ a remplacé celle de $CH_3I + \cdot OH$.

Sur le Tableau IV- 20, pour un débit de dose de 36kGy/h pendant toute la période étudiée, après avoir substitué les iodures organiques à CH_3I , nous obtenons les tendances suivantes :

- la variation de la concentration absolue de CH_3I est très similaire au cas du faible débit de dose.
- pour I_2 , sa variation augmente de 58% pour la plus basse concentration d'iodure organique, ensuite une légère augmentation pour la seconde plus basse concentration d'iodure organique ; pour les quatre concentrations intermédiaires d'iodure organique, elle subit une diminution ; au final, pour la plus haute concentration d'iodure organique, elle augmente de 704%.
- Pour I_{INOR} , qui contient la concentration absolue de I_2 ; sa variation augmente en général, et pour les deux plus hautes concentrations d'iodure organique, cette valeur est de 2408% et 4543%
- Pour I_{INOx} , on observe une baisse pour toutes les concentrations initiales de l'iodure organique, sauf pour les 2 concentrations extrêmes pour lesquelles on observe une variation positive de I_{INOx} .

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- Pour I_{xOy} , ses variations n'ont pas une modification significative, qui sont environ moins $\pm < 1\%$.
- IO qui fait partie de I_{xOy} , ce jeune monomère des oxydes d'iode a une variation positive au contraire du cas où le débit de dose est plus faible.

Ces observations nous permettent de conclure qu'en présence de forte dose d'irradiation, il y a plus de radical $\cdot I$ qui se libère, par conséquent, les concentrations de I_2 , HI et HOI augmentent et le vieillissement ou formation des oxydes d'iode est moins favorisé pour les forts débits de dose par rapport aux faibles débits de dose.

*Concentration initiale des iodures organiques	6.02×10^8	6.02×10^9	6.02×10^{10}	6.02×10^{11}	6.02×10^{12}	6.02×10^{13}	6.02×10^{14}
Espèces iodées							
CH ₃ I	-95%	-95%	-95%	-95%	-95%	-92%	-75%
I ₂	+58%	+10%	-45%	-78%	-87%	-12%	+704%
I _{INOR}	+25%	+22%	+14%	+51%	+388%	+2408%	+4543%
I _{INOx}	+16%	-6%	-43%	-72%	-81%	-75%	+108%
I _{IXOy}	-0.3	+0.1%	+0.4%	+0.4%	+0.4%	+0.2%	-1%
IO	+33%	+33%	+29%	+16%	+2%	+19%	+34%

* : unité molécule.cm⁻³

Tableau IV- 20 : Variation des concentrations moyennes en espèces iodées sur le temps total en fonction de la concentration initiale des iodures organiques à plus longue chaîne à 90°C, humidité relative à 80% et débit de dose de 36kGy/h. Par rapport aux conditions standards, la constante cinétique de $CH_2I_2 + \cdot O$ a remplacé celle de $CH_3I + \cdot O$ et celle de $CHI_3 + \cdot OH$ a remplacé celle de $CH_3I + \cdot OH$

La modification des constantes cinétiques concernant la disparition des iodures organiques permettant de modéliser une source d'iodures organiques à plus longue chaîne ne change pas radicalement la fraction des espèces iodées en phase gazeuse. Les oxydes d'iode I_xO_y reste encore largement majoritaires. Toutefois, un faible débit de dose favorise un « vieillissement » plus conséquent des oxydes d'iode. Ceci pourrait être dû à leur stabilité radiolytique, qui, à fort débit de dose pourrait être moindre, et/ou comme cité précédemment, à une plus grande formation de radicaux $I\cdot$ à forte dose, menant à une formation de HI, I₂ et HOI en plus grande quantités.

En conditions accidentelles, selon les résultats du projet BIP, les peintures utilisées sur les surfaces à l'intérieur de l'enceinte de confinement pourraient réémettre sous irradiation (après avoir absorbé I_2) des iodures organiques de différentes longueurs de chaîne et de différentes substitutions comme CH_2I_2 , CHI_3 , C_2H_5I , $1-C_3H_7I$, $2-C_3H_7I$, ainsi que CH_3I qui serait probablement le composé majoritaire. Les iodures organiques plus substitués que CH_3I ont des constantes cinétiques d'oxydation par $\cdot OH$ et $\cdot O$ plus élevées que celles de CH_3I . Ces composés plus substitués devraient donc mener à une formation plus rapide d'oxydes d'iode en phase gazeuse.

6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons déterminé expérimentalement les constantes cinétiques ainsi que les énergies d'activation des réactions $\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{I}_2+\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}+\cdot\text{OH}$, $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}+\cdot\text{OH}$, $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}+\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}+\cdot\text{O}$ et $\text{CHI}_3+\cdot\text{O}$, et la constante cinétique de la réaction $\text{CHI}_3+\cdot\text{OH}$ à température ambiante. Elles sont synthétisées dans le Tableau IV- 21.

Réaction	[RI]* (molécule cm^{-3})	Température (K)	k à 25°C (molécule ⁻¹ cm^3s^{-1})	-Ea (kJ/mol)	Type de réaction proposé
$\text{CH}_3\text{I}+\cdot\text{OH}$	6.2 - 60.3 (10^{14})	295-390	6.18±0.24 (10^{-14})	-10.3	Abstraction d'hydrogène
$\text{CH}_2\text{I}_2+\cdot\text{OH}$	1.48-8.56 (10^{13})	296-374	4.45±0.32 (10^{-12})	-5.5	Abstraction d'hydrogène
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}+\cdot\text{OH}$	2.01-10.0 (10^{14})	297-372	3.24±0.08 (10^{-13})	-6.9	Abstraction d'hydrogène
$1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}+\cdot\text{OH}$	0.64-2.57 (10^{14})	300-370	12.4±0.6 (10^{-13})	-6.5	Abstraction d'hydrogène
$2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}+\cdot\text{OH}$	0.63-1.88 (10^{14})	299-369	13.5±0.7 (10^{-13})	-4.4	Abstraction d'hydrogène
$\text{CHI}_3+\cdot\text{OH}$	4.1-16.5 (10^{11})	298	1.65±0.06 (10^{-11})	non déterminé	Abstraction d'hydrogène / Formation d'un complexe
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}+\cdot\text{O}$	1.3-5.5 (10^{11})	298-373	3.18±0.06 (10^{-11})	1.1	Formation d'un complexe R-I-O
$\text{CHI}_3+\cdot\text{O}$	0.8-4.75 (10^{11})	298-373	3.18±0.06 (10^{-11})	3.6	Formation d'un complexe R-I-O

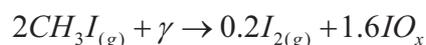
Tableau IV- 21 : Liste des données cinétiques déterminées par le système PF-RF

Les mécanismes des réactions $\text{RI}+\cdot\text{OH}$ et $\text{RI}+\cdot\text{O}$ ont été discutés. Les connaissances issues des études bibliographiques complétées de nos résultats expérimentaux nous ont permis de faire des inter-comparaisons et intra-comparaisons sur les cinétiques de dégradation des iodures organiques entre les deux codes IODE et IODAIR. La constante cinétique globale de destruction des iodures organiques dans le code ASTEC/IODE diffère d'un facteur environ 2 par rapport à celle de IODAIR en considérant dans ce dernier uniquement l'attaque de $\cdot\text{OH}$ et de $\cdot\text{O}$. En effet, d'après le code IODAIR, les électrons sont la principale source de destruction des iodures organiques mais le rôle des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ reste significatif.

Nous avons également fait des recommandations de modifications de constantes cinétiques dans IODAIR permettant d'améliorer la connaissance en terme de production des oxydes d'iode. Au vu des résultats apportés par IODAIR, une fraction très majoritaire d'iodures organiques se convertit en oxydes d'iode sous l'action de l'irradiation.

En ce qui concerne la constante cinétique des réactions de destruction de CH_3I utilisée dans IODE, la réaction globale proposée est la destruction de CH_3I qui génère un seul produit I_2 ou bien un mélange de I_2 (20%) et d'oxydes d'iode (80%). Le modèle IODAIR nous montre que les oxydes d'iode, I_xO_y , sont les produits majoritaires (à plus de 90%) issus de la destruction de CH_3I . L'intérêt d'une telle démonstration dans des conditions étendues par

rapport à celles étudiées par F. AUBERT (AUBERT 2002) montre qu'il est donc préférable de recommander la réaction donnant une majorité d'oxydes d'iode comme produits de destruction des iodures organiques entre les deux réactions semi empiriques prédéfinies dans IODE que nous avons évoquées au début de ce sous-chapitre :



Il est important de rappeler que dans IODAIR, les oxydes d'iode sont considérés comme étant en phase gazeuse. En réalité, en raison de leurs faibles pressions de vapeur saturante, ils sont certainement répartis entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ce point particulier fait l'objet du prochain chapitre, où est étudiée la formation d'aérosols d'oxydes d'iode, à partir de la photooxydation en phase gazeuse de CH₃I en présence d'ozone, dans les conditions se rapprochant de celles d'une enceinte de confinement accidentée.

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- "N.H. SAGERT PRODUCTION OF NITRIC ACID IN THE CONTAINMENT SPACE FOLLOWING A NUCLEAR ACCIDENT."
- ALLELEIN, H. J., S. ARNDT, ET AL. (2008). "COCOSYS: STATUS OF DEVELOPMENT AND VALIDATION OF THE GERMAN CONTAINMENT CODE SYSTEM." NUCL. ENG. DES. **238**(4): 872-889.
- ATKINSON, R., D. L. BAULCH, ET AL. (2004). "EVALUATED KINETIC AND PHOTOCHEMICAL DATA FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY: VOLUME I - GAS PHASE REACTIONS OF OX, HOX, NOX AND SOX SPECIES." ATMOS. CHEM. PHYS. **4**(6): 1461-1738.
- ATKINSON, R., D. L. BAULCH, ET AL. (2007). "EVALUATED KINETIC AND PHOTOCHEMICAL DATA FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY: VOLUME III &NDASH; GAS PHASE REACTIONS OF INORGANIC HALOGENS." ATMOS. CHEM. PHYS. **7**(4): 981-1191.
- ATKINSON, R., B. DL, ET AL. (1989). "EVALUATED KINETIC AND PHOTOCHEMICAL DATA FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY: SUPPLEMENT III - IUPAC SUBCOMMITTEE ON GAS KINETIC DATA EVALUATION FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY." JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL REFERENCE DATA **18**.
- ATKINSON, R., B. DL, ET AL. (1992). "EVALUATED KINETIC AND PHOTOCHEMICAL DATA FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY: SUPPLEMENT IV - IUPAC SUBCOMMITTEE ON GAS KINETIC DATA EVALUATION FOR ATMOSPHERIC CHEMISTRY,." JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL REFERENCE DATA **21**: 1125-1568.
- AUBERT, F. (2002). DESTRUCTION PAR RADIOLYSE GAMMA DE L'IODURE DE METHYL EN FAIBLE CONCENTRATION DANS L'AIR HUMIDE, THESIS - UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III, FRANCE.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- AUBERT, F. (2002). DESTRUCTION PAR RADIOLYSE GAMMA DE L'IODURE DE METHYLE EN FAIBLE CONCENTRATION DANS L'AIR HUMIDE, UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III.
- B.LASZLO, M. J. KURYLO, ET AL. (1995). "ABSORPTION CROSS SECTIONS, KINETICS OF FORMATION, AND SELF-REACTION OF THE IO RADICAL PRODUCED VIA THE LASER PHOTOLYSIS OF N₂O/I₂/N₂ MIXTURES." J. PHYS. CHEM. **99**: 11701 - 11707.
- BAULCH, D. L. AND C. J. C. COBOS, R.A.; ESSER, C.; FRANK, P.; JUST, TH.; KERR, J.A.; PILLING, M.J.; TROE, J.; WALKER, R.W.; WARNATZ, J.; (1992). "EVALUATED KINETIC DATA FOR COMBUSTION MODELLING." J. PHYS. CHEM. REF. DATA **21**.
- BAULCH, D. L. AND C. J. C. COBOS, R.A.; FRANK, P.; HAYMAN, G.; JUST, TH.; KERR, J.A.; MURRELLS, T.; PILLING, M.J.; TROE, J.; WALKER, R.W.; WARNATZ, J. (1994). " EVALUATED KINETIC DATA FOR COMBUSTION MODELLING. SUPPLEMENT I." J. PHYS. CHEM. REF. DATA **23**: 847 - 1033.
- BECKER, E. AND M. M. S. RAHMAN, R.N. (1992). "DETERMINATION OF THE RATE CONSTANTS FOR THE GAS PHASE REACTIONS OF NO₃ WITH H, OH AND HO₂ RADICALS AT 298 K." BER. BUNSENGES. PHYS. CHEM. **96**: 776 - 783.
- BIERMANN, H. W., C. ZETZSCH, ET AL. (1976). "RATE CONSTANT FOR THE REACTION OF OH WITH N₂O AT 298 K." BER. BUNSENGES. PHYS. CHEM. **80**.
- BOODAGHIANS, R. B., C. E. CANOSA-MAS, ET AL. (1988). "THE REACTIONS OF NO₃ WITH OH AND H." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, FARADAY TRANSACTIONS 2: MOLECULAR AND CHEMICAL PHYSICS **84**(7): 931-948.
- BOSLAND, L. (2008). "PARIS PROJET: RADIOLYTIC OXIDATION OF MOLECULAR IODINE IN CONTAINMENT DURING A NUCLEAR REACTOR SEVERE ACCIDENT." NUCLEAR ENGINEERING AND DESIGN **238**: 3542-3550
- BOSLAND, L., L. CANTREL, ET AL. (2010). "MODELLING OF IODINE RADIOCHEMISTRY IN THE ASTEC SEVERE ACCIDENT CODE: DESCRIPTION AND APPLICATION TO FPT-2 PHEBUS TEST." NUCL. TECH. **171**(1): 88-107.
- BOSLAND, L., L. CANTREL, ET AL. (2010). IODINE BEHAVIOR IN THE PRIMARY CIRCUIT AND ON PAINTED SURFACES OF A CONTAINMENT REACTOR: DESCRIPTION OF THE MODELING STRATEGY. TRANSACTIONS OF THE AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, ANNUAL MEETING, NOVEMBER, 7TH-11TH, LAS VEGAS, UNITED STATES.
- BOSLAND, L., J. COLOMBANI, ET AL. (2010). TOWARDS A MECHANISTIC INTERPRETATION OF IODINE AND PAINT INTERACTIONS. PROCEEDINGS OF THE 4RD EUROPEAN REVIEW MEETING ON SEVERE ACCIDENT RESEARCH (ERMSAR 2010), SESSION 6 "SOURCE TERM", PAPER 6.2, BOLOGNE, ITALY, 10-12 MAY, 2010.
- BOSLAND, L. F. F., G. LANGROCK, N. GIRAULT (2011). "PARIS PROJECT: RADIOLYTIC OXIDATION OF MOLECULAR IODINE IN CONTAINMENT DURING A NUCLEAR REACTOR SEVERE ACCIDENT: PART 2. FORMATION

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- AND DESTRUCTION OF IODINE OXIDES COMPOUNDS UNDER IRRADIATION – EXPERIMENTAL RESULTS MODELLING." NUCLEAR ENGINEERING AND DESIGN. 2011, VOL. 241, N°9, PP. 4026-4044
- BROWN, A. C. (1990). "A KINETIC STUDY OF THE REACTIONS OF OH WITH CH₃I AND CF₃I." ATMOSPHERIC ENVIRONMENT **24A**(2): 361-367.
- CAMPUZANO-JOST, P. C., J.N. (1999). "KINETICS OF THE REACTION OF OH WITH HI BETWEEN 246 AND 353 K." J. PHYS. CHEM. A **103**: 2712-2719.
- CLYNE, M. A. A. AND I. S. MCDERMID (1975). "MASS SPECTROMETRIC DETERMINATIONS OF THE RATES OF ELEMENTARY REACTIONS OF NO AND OF NO₂ WITH GROUND STATE N₄S ATOMS." J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. 1 **71**.
- CROWLEY, J. N., J. P. BURROWS, ET AL. (1990). "ROOM TEMPERATURE RATE COEFFICIENT FOR THE REACTION BETWEEN CH₃O₂ AND NO₃." INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL KINETICS **22**(7): 673-681.
- DEAN, A. M. AND P. R. WESTMORELAND (1987). "BIMOLECULAR QRRK ANALYSS OF METHYL RADICAL REACTIONS." INT. J. CHEM. KINET. **19**.
- DEMORE, W. B., S. P. SANDER, ET AL. (1997). "CHEMICAL KINETICS AND PHOTOCHEMICAL DATA FOR USE IN STRATOSPHERIC MODELING. EVALUATION NUMBER 12." JPL PUBLICATION 97-4: 1-266.
- DOMINGUEZ, C., N. COCUAUD, ET AL. (2008). "INVESTIGATION ON BORON CARBIDE OXIDATION FOR NUCLEAR REACTOR SAFETY: EXPERIMENTS IN HIGHLY OXIDISING CONDITIONS." J. NUCL. MAT. **374**(3): 473-481.
- DICKINSON, S. AND H. E. SIMS (2000). "DEVELOPMENT OF INSPECT MODEL FOR THE PREDICTION OF IODINE VOLATILITY FROM IRRADIATED SOLUTIONS." NUCL. TECH. **129**(3): 374-386.
- ENAMI, S. (2004). "FORMATION OD IODINE MONOXIDE RADICAL FROM THE REACTION OF CH₂I WITH O₂." J. PHYS. CHEM. **108**: 6347-6350.
- FRITZ, B., K. LORENZ, ET AL. (1982). " LABORATORY KINETIC INVESTIGATIONS OF THE TROPOSPHERIC OXIDATION OF SELECTED INDUSTRIAL EMISSIONS." PHYS. CHEM. BEHAV. ATMOS. POLLUT. PROC. EUR. SYMP.
- GILLES, M. K., A. A. TURNIPSEED, ET AL. (1996). "REACTIONS OF O(³P) WITH ALKYL IODIDES: RATE COEFFICIENTS AND REACTION PRODUCTS." J. PHYS. CHEM. **100**: 14005-14015.
- GRAHAM, R. A. AND H. S. JOHNSTON (1978). "THE PHOTOCHEMISTRY OF NO₃ AND THE KINETICS OF THE N₂O₅-O₃ SYSTEM." J. PHYS. CHEM. **82**.
- HIPPLER, H., N. KRASTEVA, ET AL. (2006). "REACTION OF OH + NO₂: "HIGH PRESSURE EXPERIMENTS AND FALLOFF ANALYSIS" THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A **110**(21): 6781-6788.
- HIPPLER, H. AND R. T. RAHN, J. (1990). "TEMPERATURE AND PRESSURE DEPENDENCE OF OZONE FORMATION RATES IN THE RANGE 1-1000 BAR AND 90-370 K." J. CHEM. PHYS. **93**: 6560 - 6569.
- JAVOY, S., V. NAUDET, ET AL. (2003). "ELEMENTARY REACTION KINETICS STUDIES OF INTEREST IN H₂ SUPERSONIC COMBUSTION CHEMISTRY." EXPT. THERMAL FLUID SCI. **27**: 371 - 377.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- KO, T. AND A. FONTIJN (1991). "HIGH-TEMPERATURE PHOTOCHEMISTRY KINETICS STUDY OF THE REACTION $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$ FROM 296 TO 760 K." J. PHYS. CHEM. **95**: 3984 - 3987.
- LOEWENSTEIN, L. M. AND J. G. ANDERSON (1985). "RATE AND PRODUCT MEASUREMENTS FOR THE REACTIONS OF OH WITH I₂ AND ICl AT 298K: SEPARATION OF GAS-PHASE AND SURFACE REACTION COMPONENTS." J. PHYS. CHEM. **89**.
- MELLOUKI, A., G. LEBRAS, ET AL. (1988). "KINETICS OF THE REACTIONS OF NO₃ WITH OH AND HO₂." J. PHYS. CHEM. **92**.
- NARAYANAN, A. (2001). THESIS, TORONTO.
- NISHIMURA, K. AND N. SUZUKI (1981). "RADIATION TREATMENT OF EXHAUST GASES, (XIV): ANALYSES OF NO OXIDATION AND DECOMPOSITION IN DRY AND MOIST NO O₂-N₂ MIXTURES BY COMPUTER SIMULATION." NUCL. SCI. TECHNOL. **18**.
- OLDENBORG, R. C., G. W. LOGE, ET AL. (1992). "KINETIC STUDY OF THE OH + H₂ REACTION FROM 800 TO 1550 K." J. PHYS. CHEM. **96**: 8426 - 8430.
- PAYNE, W. A., R. P. THORN, JR., ET AL. (1998). "RATE CONSTANT FOR THE REACTION OF O(3P) WITH IO AT T = 298 K." J. PHYS. CHEM. A **102**.
- PERSKY, A. B., M. (1987). "QUASICLASSICAL TRAJECTORY STUDY OF THE REACTION $O(3P) + HI \rightarrow OH + I$." CHEM. PHYS. **114**.
- PRATT, G. L. AND S. W. WOOD (1983). "STOICHIOMETRY AND RATE OF REACTION OF HYDROGEN ATOMS WITH OXYGEN." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, FARADAY TRANSACTIONS 1: PHYSICAL CHEMISTRY IN CONDENSED PHASES **79**(11): 2597-2604.
- SAGERT, N. H. (1989). RADIOLYSIS OF IODINE IN MOIST AIR: A COMPUTER STUDY. TORONTO.
- SMITH, C. A., L. T. MOLINA, ET AL. (1984). "KINETICS OF THE REACTION OF OH WITH PERNITRIC AND NITRIC ACIDS." INT. J. CHEM. KINET. **16**.
- TSANG, W. AND R. F. HAMPSON (1986). "CHEMICAL KINETIC DATA BASE FOR COMBUSTION CHEMISTRY. PART I. METHANE AND RELATED COMPOUNDS." J. PHYS. CHEM. REF. DATA **15**.
- TSANG, W. AND J. T. HERRON (1991). "CHEMICAL KINETIC DATA BASE FOR PROPELLANT COMBUSTION. I. REACTIONS INVOLVING NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN AND N₂O." J. PHYS. CHEM. REF. DATA **20**: 609 - 663.
- VAN DORSSELAERE, J. P., P. CHATELARD, ET AL. (2010). "VALIDATION STATUS OF THE ASTEC INTEGRAL CODE FOR SEVERE ACCIDENT SIMULATION." NUCL. TECH. **170**(3): 397-415.
- WILLIS, C., A. W. BOYD, ET AL. (1970). "RADIOLYSIS OF AIR AND NITROGEN OXYGEN MIXTURES WITH INTENSE ELECTRON PULSES: DETERMINATION OF A MECHANISM BY COMPARISON OF MEASURED AND COMPUTED YIELDS." CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY **48**(10): 1515-1525.

CHAPITRE IV : RESULTAT DES ETUDES DE CINETIQUES EN PHASE GAZEUSE

- WREN, J. C. AND J. M. BALL (2001). "LIRIC 3.2 AN UPDATED MODEL FOR IODINE BEHAVIOUR IN THE PRESENCE OF ORGANIC IMPURITIES." RAD. PHYS. & CHEM. **60**: 577-596.
- YU, H. G. AND A. J. C. VARANDAS (1997). " DYNAMICS OF H(D) + O₃ REACTIONS ON A DOUBLE MANY-BODY EXPANSION POTENTIAL-ENERGY SURFACE FOR GROUND STATE HO₃." J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. 2 **93**.
- ZELLNER, R. AND F. EWIG (1988). "COMPUTATIONAL STUDY OF THE CH₃ + O₂ CHAIN BRANCHING REACTION." J. PHYS. CHEM. **92**.

**CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA
FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE**

D'après les simulations réalisées à l'aide du code de prévention 'IODAIR', dans l'enceinte de confinement en situation d'accident, une fraction très importante des iodures organiques est convertie en oxydes d'iode sous l'action d'irradiation. Les oxydes d'iode sont connus pour avoir une faible pression de vapeur saturante, en raison de laquelle, ils vont se répartir entre les phases gazeuse et particulaire. Dans ce chapitre, nous avons utilisé une chambre de simulation atmosphérique qui nous fournit les conditions nécessaires afin de mieux comprendre le mécanisme de formation des particules d'oxydes d'iode à partir de la photooxydation de CH_3I en présence d'ozone, et l'influence de différents paramètres tels que l'humidité relative, les concentrations d'ozone, la photolyse... Nous avons effectué des mesures de la granulométrie et de la composition chimique des particules formées à l'aide d'un « Scanning Mobility Particle Sizer » (SMPS) et d'un spectromètre de masse aérosol (HR-ToF-AMS), (qui sont des analyseurs de pointe couramment utilisés dans le domaine de la chimie atmosphérique) pour déterminer la granulométrie et la composition chimique des aérosols d'oxydes d'iode.

1 INTRODUCTION

L'attrait pour l'étude des aérosols d'oxydes d'iode a réellement débuté depuis une dizaine d'années dans le domaine de la chimie atmosphérique, après que l'on ait mis en évidence la bonne corrélation entre les émissions d'iodures organiques en zones côtières et l'observation de nucléation, c'est-à-dire la formation de très petites particules atmosphériques contenant des oxydes d'iode. (Carpenter, Sturges et al. 1999) (Mäkelä 2002) (Jimenez 2003). Ces récentes avancées nous ont permis de comparer ces résultats de chimie atmosphérique avec les connaissances acquises sur les aérosols d'oxydes d'iode dans le domaine de la sûreté nucléaire (voir le chapitre bibliographique). Nous avons notamment montré que les conditions de température, d'humidité relative, d'irradiation, de concentrations des réactifs sont très différentes entre les deux domaines. Ces différences peuvent avoir un impact très important sur la formation des particules, mais aussi sur leur nombres, leur tailles, leur concentrations, voire leur composition chimique. Dans ce cadre, le but de mon travail était de réaliser des expériences sur un montage utilisé couramment dans le domaine de la chimie atmosphérique, avec des conditions représentatives d'un accident nucléaire. Nous avons effectué des expériences de photooxydation (sous irradiation UVC) de CH_3I en présence d'ozone dans des conditions qui se rapprochent de celles d'une enceinte de confinement accidentée. Ces expériences étaient préliminaires, leur but était d'en montrer la faisabilité et de valider le protocole expérimental.

2 DESCRIPTION DU MATERIEL :

Le système expérimental est composé d'une chambre de simulation (VÖTSCH®) du type VCE 1000 CLASSIC, munie d'un générateur d'ozone, une lampe photolyse de type UVC, un HR-ToF-AMS (Spectromètre de Masse Aérosol) et un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), illustré sur la Figure V- 1.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

La chambre de simulation permet d'étudier systématiquement les processus de formation de aérosols d'oxydes d'iode à partir de la photooxydation de CH_3I en présence d'ozone dans des conditions proches d'un accident nucléaire. Elle est une enceinte à double parois en acier inoxydable, de 916 L, dans laquelle la température et l'humidité relative sont ajustables. Le système d'introduction d'air aspire l'air ambiant, le filtre (grâce à un filtre total et plusieurs cartouches remplies de charbon actif), l'humidifie et le chauffe (si nécessaire) avant introduction dans la chambre. L'intérieur de la chambre contient un ventilateur en acier inoxydable qui permet d'homogénéiser le milieu réactionnel (Figure V- 1).

Une entrée est située à proximité du ventilateur, par laquelle l'ozone et CH_3I sont introduits. Cette position proche du ventilateur permet d'obtenir une homogénéisation rapide des réactifs. La chambre dispose de trois sorties situées du côté opposé au ventilateur, illustrés sur la Figure V- 1 sur lesquelles nous avons connecté les trois instruments analytiques en ligne, l'analyseur d'ozone, le SMPS et l'HR-ToF-AMS, ainsi qu'une fuite afin d'éviter toute surpression (due aux différences de débits entre les flux entrants et sortants) dans la chambre de simulation.

Pour obtenir une génération efficace d'ozone, la technique de l'arc électrique dans l'oxygène pur a été employée, le débit de dioxygène pur (pureté de 99.999%) était de 0.7 L/min, le choix d'utiliser du O_2 pur plutôt que de l'air a les avantages suivants :

- Eviter la production d'oxydes d'azote
- Amélioration du rendement de production

Dans cette chambre de simulation, nous cherchons à travailler à des concentrations d'ozone représentatives de l'enceinte de confinement accidentée qui sont de l'ordre de quelques ppm, bien supérieures aux concentrations atmosphériques (de l'ordre de 30 à 100 ppb). Le générateur d'ozone nous permet d'atteindre une concentration de 2 ppm d'ozone dans la chambre de simulation en moins de 30 min. Comme l'ozone se décompose rapidement sur les parois en acier inoxydable de la chambre, pour maintenir la concentration de 2 ppm dans la chambre durant le temps des expériences (jusqu'à 10h), l'introduction d'ozone se fait en continu.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

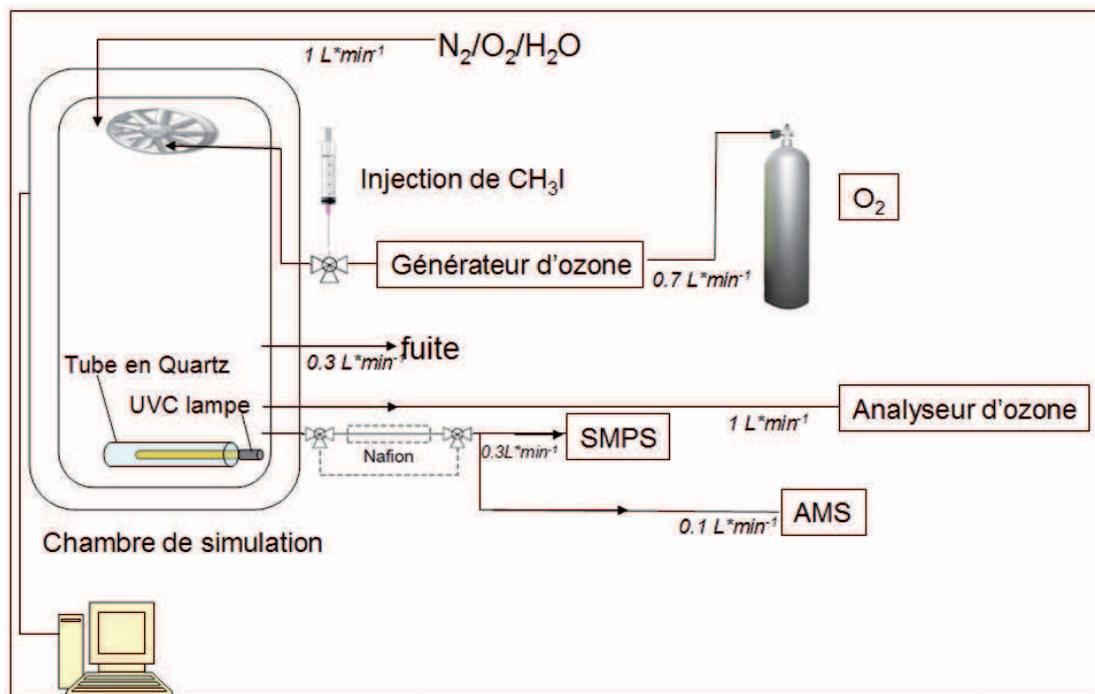
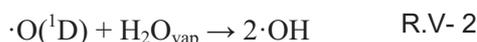
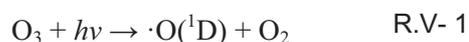


Figure V- 1 : Schéma du dispositif expérimental¹³

Un analyseur d'ozone (O3 41M, ENVIRONNEMENT S.A.) est employé pour la mesure d'ozone en continu. Il prélève l'échantillon d'air avec une pompe interne dont le débit est de 1L/min. Il détecte l'absorbance UV des molécules d'ozone et calcule la différence entre l'absorbance UV de l'échantillon contenant l'ozone et celle de l'échantillon exempt d'ozone après une filtration spécifique.

La lampe de photolyse dans l'UV-C est une lampe à vapeur de mercure basse pression (UVP Pen Ray ®), dont le spectre normalisé est présenté sur la Figure V- 2. Cette lampe est destinée à la production des radicaux libres. Elle est placée dans un tube en Quartz à double parois dans laquelle une circulation d'eau est établie afin d'éviter la surchauffe du Quartz. La protection en Quartz absorbe les UV inférieurs à 200 nm, comme le montre la Figure V- 2. Dans ces conditions, la radiation à 254 nm est majoritairement disponible pour la photodissociation dans la chambre de simulation, et aucune longueur d'onde plus faible n'est disponible. D'après les sections efficaces des réactifs présents dans le milieu réactionnel (Figure V- 4), seuls l'ozone et CH₃I sont photolysés, ce qui induit les réactions d'initiation radicalaire suivantes :



¹³ Les mesures de la température et de l'humidité relative sont faites entre les doubles parois, et non pas directement dans le milieu réactionnel, en raison des risques de détérioration de la sonde par les produits de photooxydation iodés. Il est donc possible que la température et l'humidité relative mesurées présentent un léger décalage par rapport au milieu réactionnel

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES
D'OXYDES D'IODE

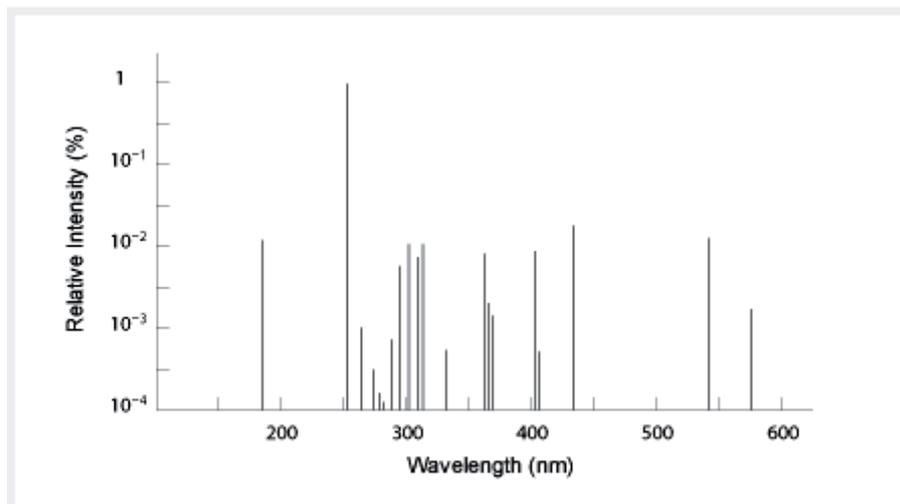
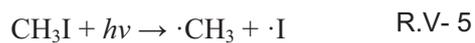


Figure V- 2: Spectre¹⁴ de la lampe à vapeur de mercure basse pression

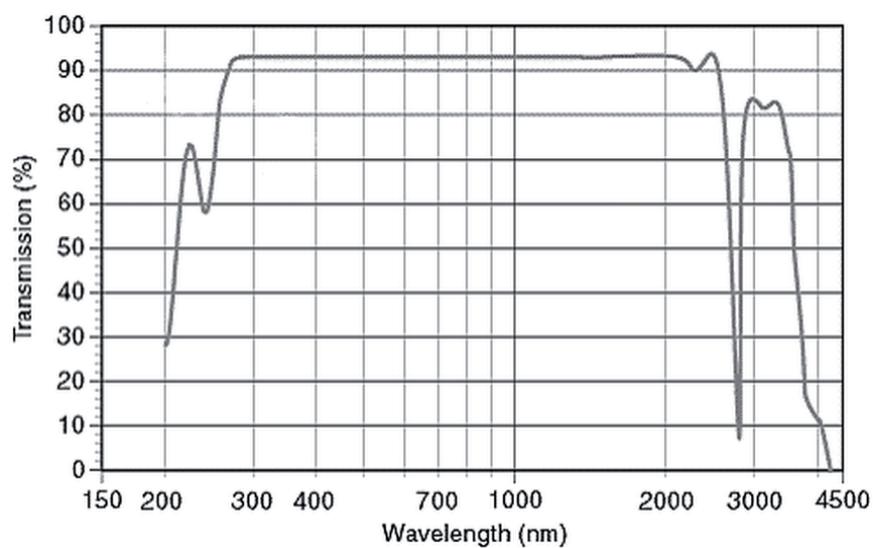


Figure V- 3 : Spectre¹⁵ de transmittance du Quartz

¹⁴ http://www.spectroline.com/laboratory/lab_lamps_uv-quartz.html

¹⁵ <http://www.obb1.com/LightSources/Broadband-Light-Source/KiloArc-Hardware.html>

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

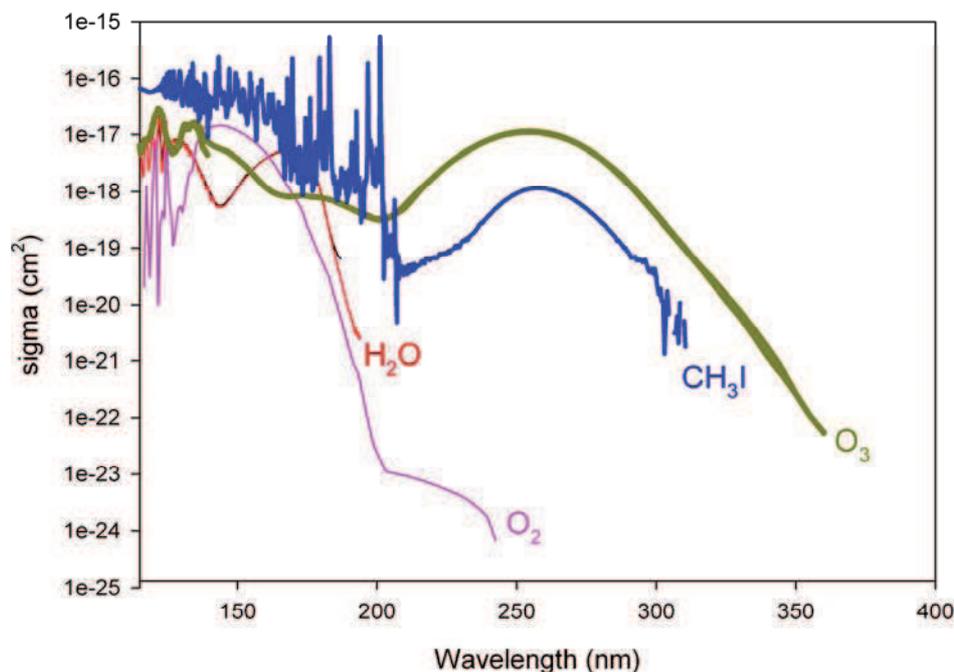


Figure V- 4: Sections efficaces des espèces du milieu réactionnel (Ackerman 1971) (Eden, Limão-Vieira et al. 2006)

Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, Grimm Aerosol Technik®) mesure en continu la concentration en nombre et la distribution granulométrique de l'aérosol entre 11 et 1083 nm. Il est constitué d'une colonne DMA (Differential Mobility Analyzer), d'un compteur de particules (CPC : Condensation Particle Counter) et d'une source radioactive scellée. Au cours du processus de séparation avant l'entrée de la colonne DMA, l'échantillon d'aérosol est prélevé à travers un impacteur inertiel qui permet d'éliminer les particules supérieures à la gamme de mesure du DMA. A la sortie de l'impacteur, le flux d'aérosol passe dans un neutraliseur bipolaire contenant une source faiblement radioactive (Am) qui porte les particules au même état de charge. C'est l'étape de neutralisation de l'aérosol. Une fois chargé, le flux aérosol est mélangé à un flux d'air sec et laminaire qui l'entraîne dans le DMA ; à ce niveau, les particules sont séparées en fonction de leur mobilité électrique. En effet, le DMA renferme une électrode centrale portée à un potentiel négatif ajustable entre 0 et -10000 V. Ainsi, les particules dont la mobilité électrique appartient au potentiel cathodique sélectionné seront déviées correctement par le champ électrique et parviennent à s'extraire du DMA. La mobilité électrique étant inversement proportionnelle au diamètre de la particule considérée, il est alors possible de sélectionner une gamme de taille unique en imposant à l'électrode centrale le potentiel adéquat. Un balayage des tensions d'alimentation de la cathode permet de sélectionner plusieurs gammes de taille et de restituer ainsi le spectre granulométrique des aérosols.

La concentration (en nombre) des particules sélectionnées par le DMA est mesurée successivement en aval par un CPC (Condensation Particles Counter). Le flux d'aérosols dont la distribution est de type monodispersée entre alors dans le CPC qui, à son tour, détermine le nombre de particules par mesure de la lumière diffusée. Les aérosols transitent dans une zone chauffée riche en butanol gazeux et située en amont du compteur. A la sortie de cette zone, la

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

diminution de la température ambiante provoque la condensation du butanol en formant une gouttelette englobant chaque particule. A cette étape, les aérosols ont la vocation d'un noyau de condensation. Un photo-détecteur observe la variation de l'intensité de la lumière causée par la diffusion et calcule la concentration des aérosols. Un schéma de principe du CPC est illustré sur la Figure V- 6.

Le débit d'entrée de l'aérosol dans le SMPS est de 0.3 L/min. A la sortie du DMA, l'air en excès est régénéré dans une boucle avant d'être réinjecté au sommet de la colonne. Le SMPS utilisé permet de scanner les particules de tailles comprises entre 11 et 1000 nm, avec une périodicité d'analyse de 6 min 42 secondes.

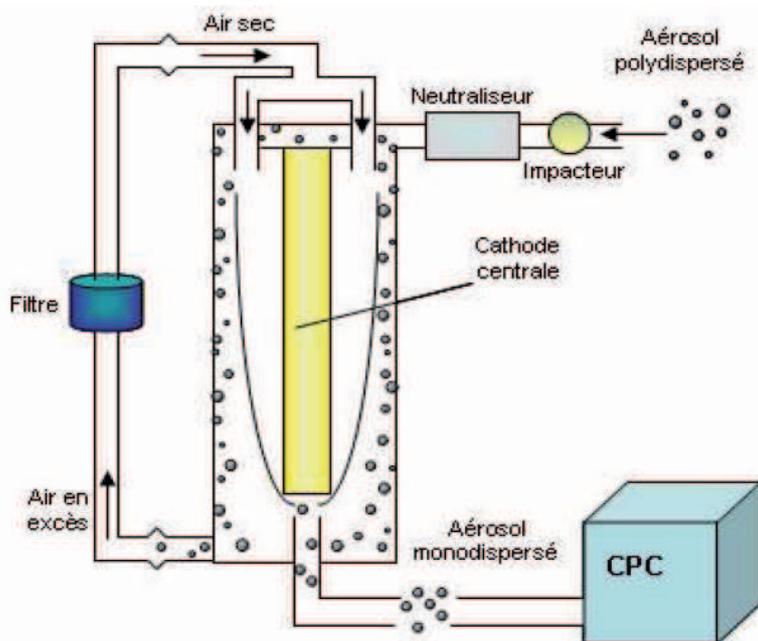


Figure V- 5 : Schéma de principe de la colonne DMA

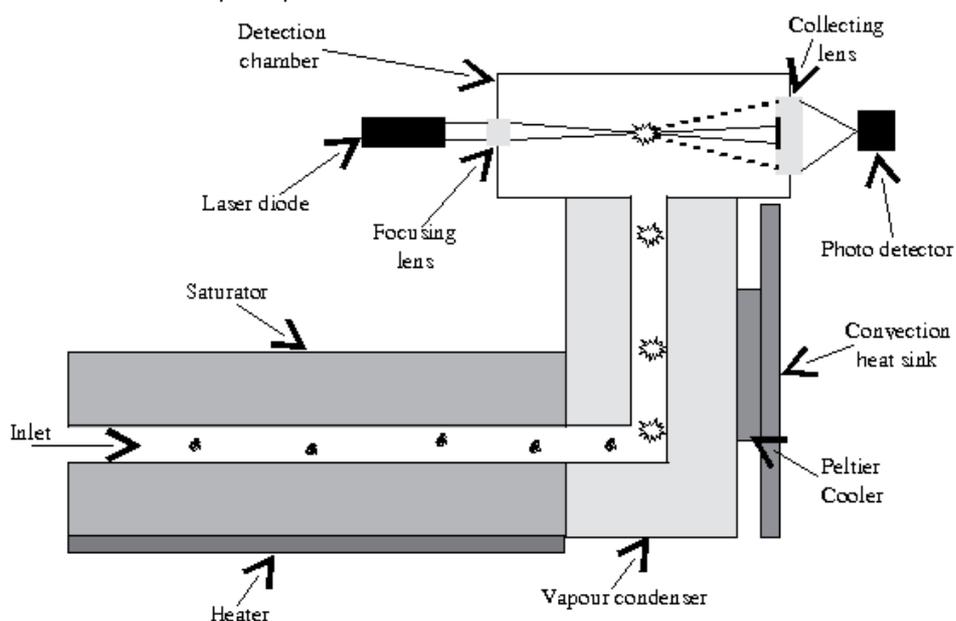


Figure V- 6 : Schéma de principe du CPC

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

Le HR-ToF-AMS (spectromètre de masse aérosol à haute résolution) est un outil analytique de pointe, pour la caractérisation des particules sub-microniques. Il permet une mesure *in-situ* en temps réel de la concentration, la granulométrie et la composition chimique des aérosols. Ces caractérisations se font à la fois sur la matière organique et inorganique pour des particules de 70 à 1000 nm. Une représentation schématique du fonctionnement de cet instrument est donnée en Figure V- 7.

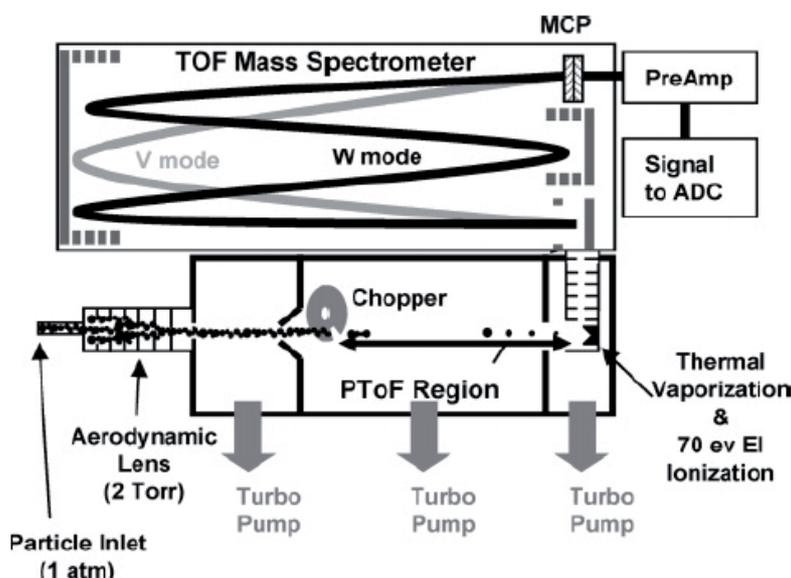


Figure V- 7 : Schéma de principe du HR-ToF-AMS (DeCarlo, Kimmel et al. 2006)

Une source d'air contenant des particules à 0.1 L/min traverse d'abord une série de 6 lentilles aérodynamiques, afin de concentrer et diriger les aérosols dans un faisceau inférieur à 1 mm de diamètre. L'expansion de gaz et l'acquisition d'accélération des particules permettent d'induire des vitesses différentes en fonction de la taille différente des particules (entre 70 nm et 1 μm) (Jayne 2000). Ce faisceau de particules sortant des lentilles aérodynamiques est envoyé dans une chambre cribreuse, dans laquelle la pression est maintenue à environ 10^{-5} Torr, où la taille des particules est déterminée par mesure du temps de vol des particules parcourant une distance fixée (zone PToF sur la Figure V- 7, partie basse). A l'entrée de cette zone, se trouve un disque rotatoire muni de deux fentes (situées à 180° l'une de l'autre) qui permet aux aérosols d'y entrer. Le temps initial de vol est défini par cette entrée contrôlée, et la fin du temps de vol est marquée par le passage des particules dans la partie détecteur (spectromètre de masse). Etant donné que les inerties des particules sont différentes en fonction de leur taille, celles de petite taille s'accélèrent plus vite que celle de grande taille. Le diamètre des particules déterminé avec cette méthode s'appelle le diamètre de mobilité aérodynamique.

Après la sélection en taille, les aérosols sont introduits dans la zone d'analyse. Ils sont chauffés sur un filament de tungstène entre 400°C à 950°C (nous avons travaillé à 600°C qui est la température standard) et ionisés en même temps par impact électronique à 70 eV. Il en résulte des ions en phase gazeuse, qui correspondent à des fragments des molécules présentes initialement sur les particules. Ces ions sont ensuite acheminés vers le spectromètre de masse à temps de vol (partie haute sur la Figure V- 7). Cette partie inclut deux modes d'opération :

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

mode V et mode W. Le mode V est plus sensible mais a un pouvoir de résolution en masse réduit, tandis que le mode W offre une meilleure résolution (facteur 2) qui est contrebalancée par une chute de sensibilité par rapport au mode V (d'un ordre de grandeur). Ces différences sont dues à la longueur du trajet de temps de vol des ions, qui est doublée dans le cas du mode W par rapport au mode V. Dans l'ensemble de nos expériences, nous n'avons utilisé que le mode V, car la résolution correspondante était suffisante pour les ions détectés. Enfin, les ions sélectionnés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) sont détectés par le MCP (MultiChannel Plate) qui amplifie les signaux et est efficace pour une détection des ions en continu.

Avant et après chaque utilisation, l'AMS a été calibré par un ingénieur d'études de l'équipe (Brice Temime) en utilisant un système de nébulisation de solutions de concentrations connues de nitrate d'ammonium, qui génère des particules mono-disperses proches de la sphéricité. Ces calibrations ont concerné :

- l'efficacité d'ionisation de l'instrument à 350 nm (qui est dans la gamme de tailles où la transmission par les lentilles aérodynamiques est de 100%)
- la taille des particules sur quatre tailles différentes : 82,8 nm, 153,4 nm, 241 nm et 350 nm.

3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL :

Avant le démarrage de notre série d'expériences, un nettoyage méticuleux a été effectué (avec un chiffon imbibé d'éthanol) de toutes les surfaces internes de la chambre de simulation. Ceci inclut non seulement toutes les parois, mais également l'intérieur du compartiment contenant le ventilateur ainsi que chaque pale du ventilateur, qui a été démonté à cette occasion. L'ensemble a ensuite été remonté, la chambre refermée et un balayage d'air a été mis en place afin d'assécher toutes les surfaces.

Entre chaque expérience, la chambre de simulation est nettoyée à chaud (température=50°C) avec un balayage d'air purifié pendant environ 5h. Ensuite, durant plus de 1h, la chambre s'ajuste pour se mettre à la température et à l'humidité relative requises. Une fois que les conditions sont atteintes, on mesure d'abord la distribution des aérosols avec le SMPS afin de savoir si le milieu réactionnel est suffisamment propre. Si l'analyse de SMPS montre qu'il ne présente pas de contamination de particules dans la chambre (la Figure V- 9 illustre un blanc mesuré par SMPS), on commence ensuite à introduire l'ozone.

Dès que la concentration d'ozone atteinte est stable, la lampe à vapeur de Hg est allumée et la mesure du SMPS en continu durant environ 7 ou 14 minutes (correspondant à 1 ou 2 scans) permet de surveiller s'il y a de nouvelles particules formées lors de l'introduction de l'ozone. En effet, comme nous l'avons vu, la photolyse de l'ozone dans nos conditions expérimentales provoque la formation de radicaux $\cdot\text{O}$ et $\cdot\text{OH}$ (réactions R.V- 1 et R.V- 2), qui sont très réactifs vis-à-vis des composés organiques volatils (COV) résiduels restants éventuellement dans la chambre, et peuvent entraîner la formation d'aérosols de petite taille. En l'occurrence, après nettoyage et avant l'injection de CH_3I , s'il y avait une observation de petites particules par SMPS, la chambre était à nouveau nettoyée. Dans le cas contraire,

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

l'injection de CH₃I était effectuée, à condition qu'il n'y ait pas de variation entre les spectres de blanc de chambre et ceux acquis durant la génération d'ozone.

Pour les analyses, les débits imposés par les instruments en ligne étaient de 0.3, 1 et 0.1 L/min pour le SMPS, l'analyseur d'ozone et l'AMS, respectivement. Au total, le débit sortant de la chambre était donc de 1.4 L/min. La différence entre le débit entrant d'oxygène, 0.7 L/min et le débit sortant dédié aux instruments analytiques était donc de -0.7 L/min. Par conséquent, un débit entrant de 1 L/min d'air purifié par le système de filtration de la chambre a été choisi. Cela compense cette différence de débit en créant une légère surpression dans la chambre afin d'éviter que l'air extérieur contamine le milieu réactionnel.

Comme il s'agissait d'expériences préliminaires, le but était de connaître la faisabilité du protocole. Les conditions opératoires ont été choisies de façon à minimiser la détérioration éventuelle de la chambre et des instruments analytiques par les produits de réaction iodés, tout en favorisant au maximum la formation de particules. C'est pourquoi nous avons choisi une concentration de CH₃I de 15 à 45 ppb, la température de 30°C et une humidité relative de 15 à 60%.

3.1 Protocole d'injection de CH₃I

Afin d'obtenir une concentration de 15ppbV de CH₃I dans la chambre de simulation, nous avons procédé à des dilutions successives. Nous avons injecté 5µL de CH₃I liquide pur (Aldrich 99.5%) (densité 2.28 g/mL) (à l'aide d'une micro seringue) dans une ampoule en verre fermée (enrobée de papier aluminium) de 136.6 mL remplie d'azote et chauffée à 40 °C. Nous avons ensuite prélevé 1 mL de gaz de l'ampoule préalablement préparée à l'aide d'une seringue à gaz, que nous avons injecté dans la chambre de simulation via le tube d'introduction de l'ozone, balayé en permanence par l'oxygène (à 0.7 L/min) et dont le positionnement est illustré sur la Figure V- 1. Le tube relié du point d'injection à la sortie devant le ventilateur a une longueur et un diamètre respectivement de 40 cm et de 4 mm, nous en déduisons la vitesse linéaire intérieure est de 23 cm/seconde, le temps de parcours de CH₃I, après l'injection dans le tuyau d'introduction, est de moins de 2 secondes.

Ce protocole d'injection de CH₃I s'est avéré efficace, mais entaché d'un certain nombre d'incertitudes, qui n'ont malheureusement pas pu être quantifiées, en raison de l'absence de système analytique permettant de mesurer CH₃I dans la chambre. En effet, nous avons effectué des tests d'analyse de différentes concentrations (jusqu'à 1 ppmV !) de CH₃I à l'aide d'un spectromètre de masse en ligne, disponible au laboratoire, le PTR-ToF-MS (Proton-transfer Time of Flight mass spectrometer). Brièvement, dans cet instrument, les molécules gazeuses sont directement introduites, et ionisées par transfert du proton de l'ion H₃O⁺. Comme la méthode d'ionisation est douce, les taux de fragmentation des composés sont très faibles et la masse du principal ion produit est équivalente à la masse molaire du COV (Composé Organique Volatil) plus un (M+1). Avec ce mode d'ionisation, les molécules ayant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau (<696.6 kJ.mol⁻¹) ne peuvent pas être détectées [De Gouw and Warneke, 2007]. Il s'avère que l'affinité protonique de CH₃I est de 665.5 kJ.mol⁻¹ et est donc non détectable par cette méthode. Nous avons tenté la détection de CH₃I avec un autre type de transfert ionique (celui de O₂⁺), sans résultat. L'absence de quantification de CH₃I au sein du milieu réactionnel a donc constitué une importante source d'incertitudes (voir les résultats), et nécessitera certainement un développement spécifique dans le futur pour améliorer la qualité des résultats obtenus.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

3.2 Présentation de l'ensemble des expériences réalisées

L'ensemble des expériences réalisées dans la chambre de simulation est présenté sur le Tableau V- 1. Cette série d'expériences avait pour objectif d'évaluer la capacité de CH₃I à former des petites particules sous irradiation UVC (photolyse) et en présence d'ozone dans des conditions se rapprochant de celles d'une enceinte de confinement nucléaire en situation d'accident grave. Nous avons testé l'influence de différents paramètres, comme la présence de la source de lumière, la concentration initiale de CH₃I, l'humidité relative et la teneur en ozone.

N° Exp.	[CH ₃ I] (ppbV)	O ₃ (ppmV)	Lampe à Hg	Humidité Relative %	Analyse des aérosols	Formation de particules
1	15	1±0.1	Eteinte	60±3	SMPS	Pas de particules
2	15	2±0.1	Allumé	60±3	SMPS	dès l'injection
3	15	2±0.1	Allumé	60±3	SMPS	dès l'injection
4	15	2±0.1	Allumé	15±3	SMPS	dès l'injection
5	15	2±0.1	Allumé	15±3	SMPS	dès l'injection
6	45	2±0.1	Allumé	60±3	SMPS	dès l'injection
7	15	0,07 puis 1±0.1	Allumé	60±3	SMPS	Pas de particules
8	15 + 15	2±0.1	Allumé	60±3	SMPS et AMS	dès l'injection
9	45	2±0.1	Allumé	60±3	SMPS et AMS	dès l'injection
10	45	2±0.1	Allumé	60±3	SMPS	dès l'injection

Tableau V- 1 : Liste de l'ensemble des expériences réalisées dans la chambre de simulation

Lors de l'expérience 8, la première injection de CH₃I a provoqué une très faible formation de particules : il est probable que CH₃I n'ait quasiment pas été injecté et soit resté adsorbé sur les parois de l'ampoule de verre qui n'avait pas été chauffée. Une deuxième injection de CH₃I (dans les conditions décrites plus haut) a donc été effectuée, et a provoqué la formation de particules dès l'injection.

Lors de l'expérience 7, le générateur d'ozone était éteint, et la concentration résiduelle d'ozone obtenue (0,07 ppbV) a pu provenir de la photo-dissociation de l'oxygène dans la chambre (voir le spectre d'absorbance de O₂ sur la figure V-4). Après deux heures d'expérience, le générateur d'ozone a été allumé, afin d'obtenir une concentration jusqu'à 2 ppmV d'O₃.

4 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA FORMATION DES PARTICULES

De façon générale, lors des expériences où la formation de particules est observée, la nucléation est quasi-instantanée dès l'injection de CH₃I, puis la coagulation et l'agglomération se traduisent par une évolution granulométrique. Nous avons testé l'influence de plusieurs paramètres : photolyse, concentration d'ozone, humidité relative et concentration initiale de CH₃I.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

4.1 Influence de la photolyse

Pour l'expérience 1, la concentration de CH_3I est de 15ppbV, avec 1ppmV d'ozone et 60% d'humidité relative à 30°C, en l'absence de photolyse, il n'y a pas eu de formation d'aérosols après 6h d'expérience, comme illustré sur la Figure V- 8. En effet, il n'y a pas de différence avec le spectre de granulométrie « à blanc » de l'expérience 2 dans la chambre, illustré sur la Figure V- 9. Ce résultat est en accord avec les expériences de Jimenez (Jimenez 2003).

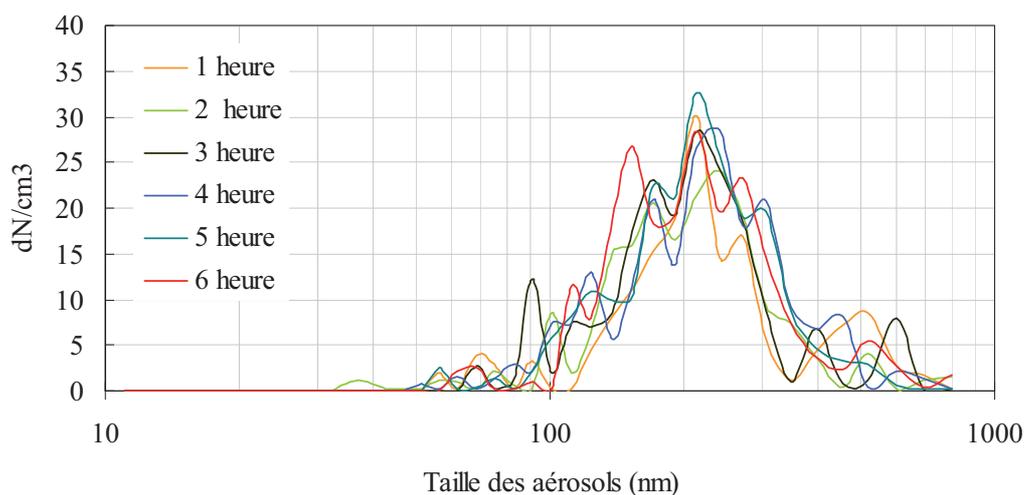


Figure V- 8 : Distribution granulométrique des aérosols en nombre (mesurée par le SMPS) lors de l'expérience 1, durant 6h. CH_3I 15ppb, HR 60%, O_3 1ppm, à 30°C SANS photolyse (dans le noir)

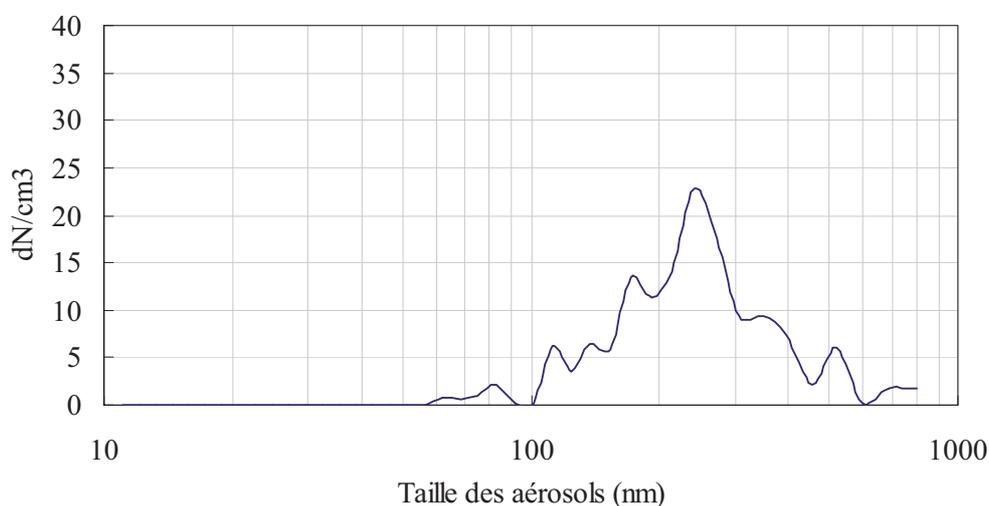


Figure V- 9 : Distribution granulométrique en nombre d'un blanc dans la chambre (mesurée par le SMPS), réalisé avant l'expérience 2

Pour l'expérience 2, la concentration de CH_3I est de 15ppbV, O_3 2ppmV et HR 60% à 30°C en présence de photolyse. Cette expérience a duré plus de 10 heures afin de faire évoluer l'agglomération des aérosols iodés sur une longue période. Le SMPS mesure, pour une durée de 6 min 42 s, la distribution granulométrique de l'aérosol entre 11 et 1000 nm. Cette gamme

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

de diamètre est divisée en 44 canaux pour chacun desquels le nombre de particules est mesuré pour une durée de 9.2 secondes. L'évolution de la distribution granulométrique des aérosols lors de l'expérience 2 est illustrée sur la Figure V- 10. Il en ressort distinctement que le plus grand nombre de particules sur l'ensemble de l'expérience 2 se trouve au sommet du premier scan (bleu). L'injection de CH_3I a été réalisée entre la fin du scan du SMPS précédent, et le début scan bleu. Nous avons calculé que la durée de l'introduction de CH_3I est d'environ 2 secondes, donc la nucléation des oxydes d'iode s'est achevée en moins de 7 à 8 secondes. Cela nous permet de conclure que la nucléation des particules d'oxydes d'iode, dans ces conditions expérimentales, est très rapide. Cette nucléation rapide est induite par la transformation chimique des CH_3I dont le mécanisme sera discuté plus loin, qui incite la formation de particules ultrafines de diamètre inférieur à 15nm.

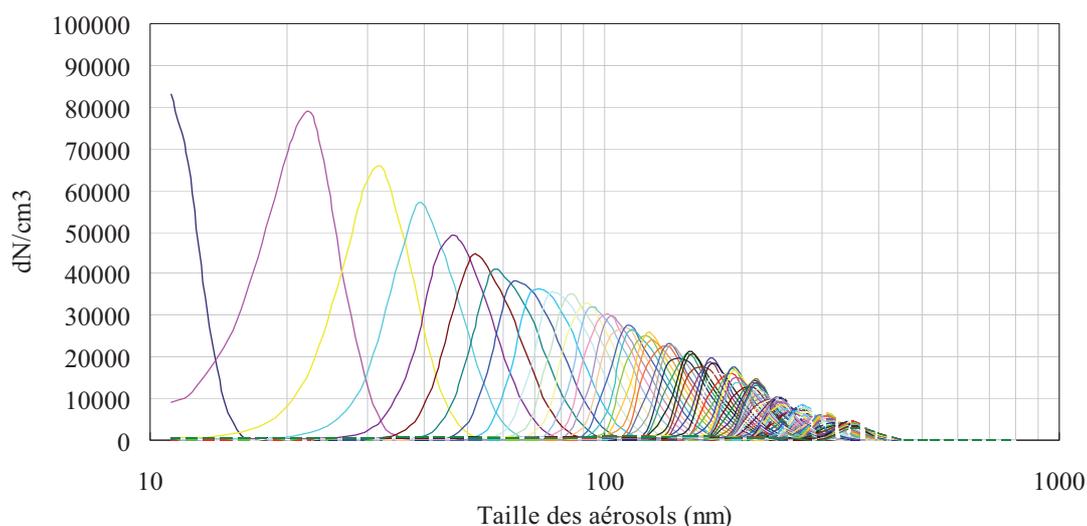


Figure V- 10 : Evolution de la distribution granulométrique des aérosol (en nombre, mesuré par le SMPS) pour l'expérience 2 (CH_3I 15ppb, HR 60%, O_3 2ppm, à 30°C, avec photolyse) chaque courbe représente un scanne de SMPS (de 6 min 42 s).

Nous constatons sur la Figure V- 10 qu'au fil du temps, le nombre des aérosols diminue et leur taille augmente. C'est un phénomène à caractère classique pour les aérosols, il y a initialement une quantité importante d'aérosols de petites tailles se formant par nucléation, lesquels ensuite se condensent pour former des aérosols de plus grandes tailles et sur lesquels les composés peu volatils peuvent condenser. Durant les processus de coagulation et de condensation, le mode granulométrique varie en fonction du temps: le mode granulométrique passe de moins de 11 nm initialement, à près de 400 nm à la fin de l'expérience 2 (Figure V- 11) et la composition chimique sera discutée dans le paragraphe 5.3.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

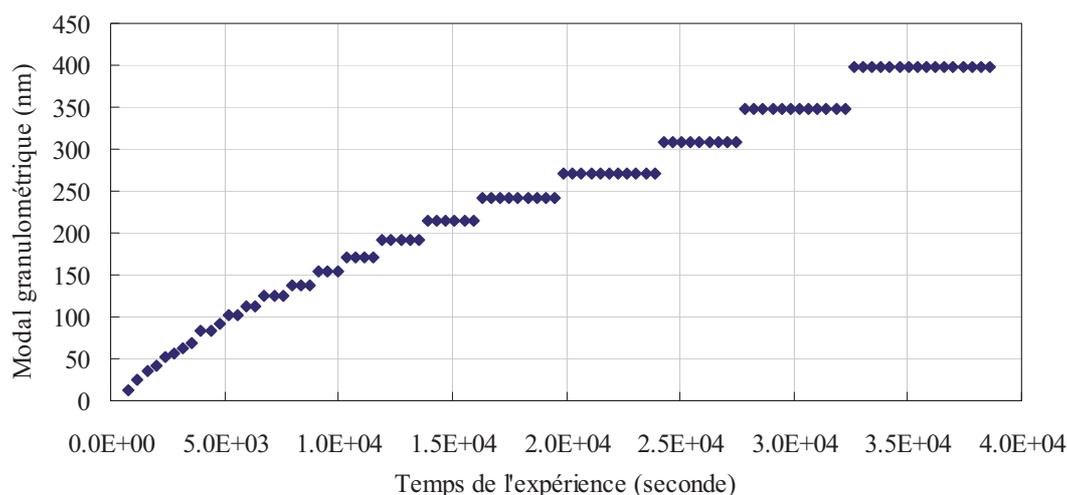


Figure V- 11 : Evolution en fonction du temps de la distribution granulométrique modale pour l'expérience 2

La Figure V- 12 montre l'évolution de masse totale des aérosols (pour l'expérience 2). Cette masse totale a été calculée à partir des mesures du nombre de particules, en faisant l'hypothèse que les aérosols sont de forme sphérique, et que leur densité est de 4g/cm^3 (densité de matériaux des oxydes d'iode, d'après Jimenez et al., 2003). Cette masse totale des aérosols atteint son maximum à $695\ \mu\text{g/m}^3$ au bout de 1.62×10^4 secondes (4h30), ensuite reste dans un état quasi-stable. Cela met en évidence que l'effet du dépôt d'aérosols aux parois de la chambre de simulation n'a pas d'influence considérable sur la masse totale des aérosols. Notre système est bien qualifié et adéquat pour étudier les aérosols des oxydes d'iode sur des durées assez longues.

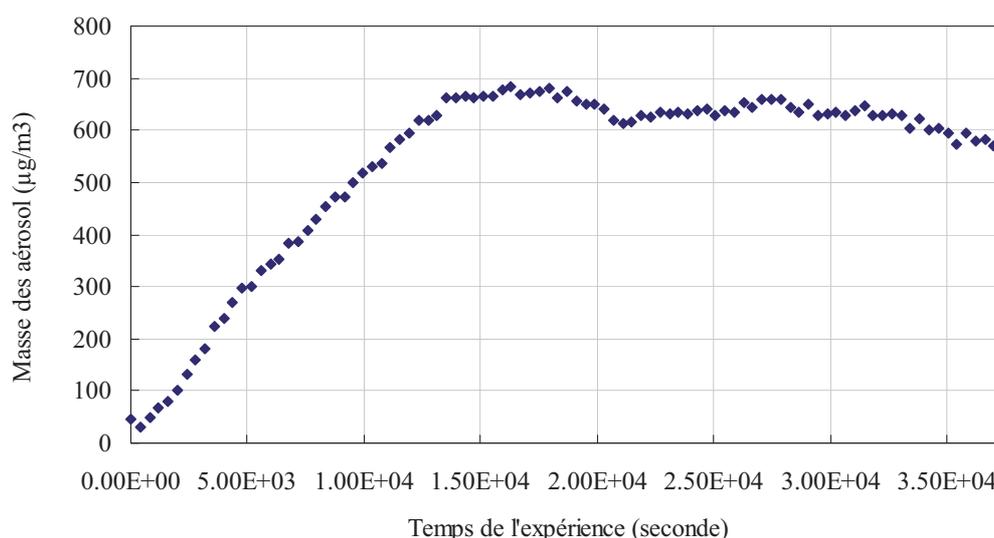


Figure V- 12 : Evolution de masse totale des aérosols pour l'expérience 2, CH_3I 15ppb, HR 60%, O_3 2ppm, à 30°C avec photolyse (sans correction de la dilution, due aux flux d'air entrants et sortants, et en supposant une densité de $4\ \text{g/cm}^3$)

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

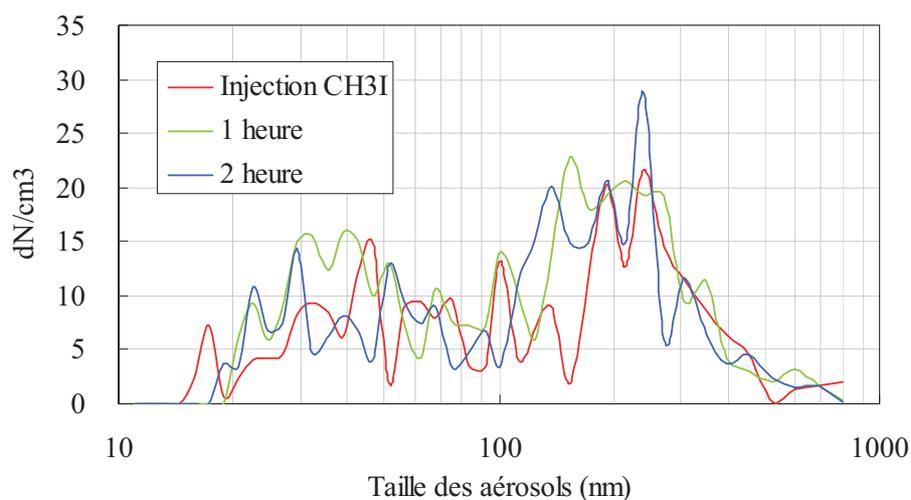


Figure V-14 : Evolution de la distribution granulométrique de l'expérience 7 lorsque la concentration résiduelle d'ozone est de 0.07ppm (générateur d'ozone éteint)

Au bout de deux heures d'expérience, le générateur d'ozone a été mis en marche. Cela a enclenché immédiatement la formation de particules, comme illustré sur la Figure V- 15. La différence entre le 1^{er} spectre et le 2nd spectre indique que la nucléation des aérosols a débuté dès l'introduction de l'ozone. L'évolution du nombre d'aérosols confirme à nouveau ce démarrage très rapide de nucléation (Figure V- 16).

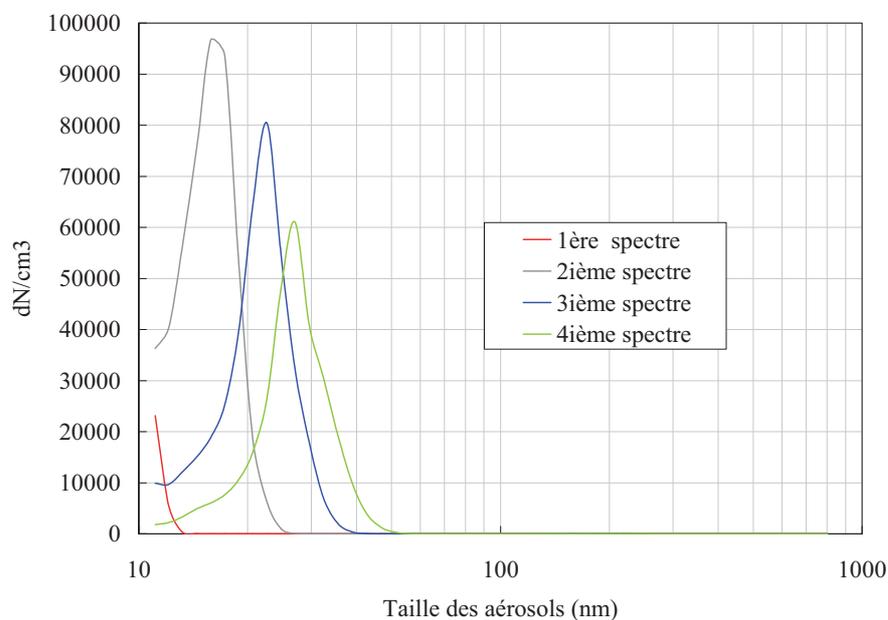


Figure V- 15 : Evolution de la distribution granulométrique de l'expérience 7 à partir du démarrage du générateur d'ozone

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

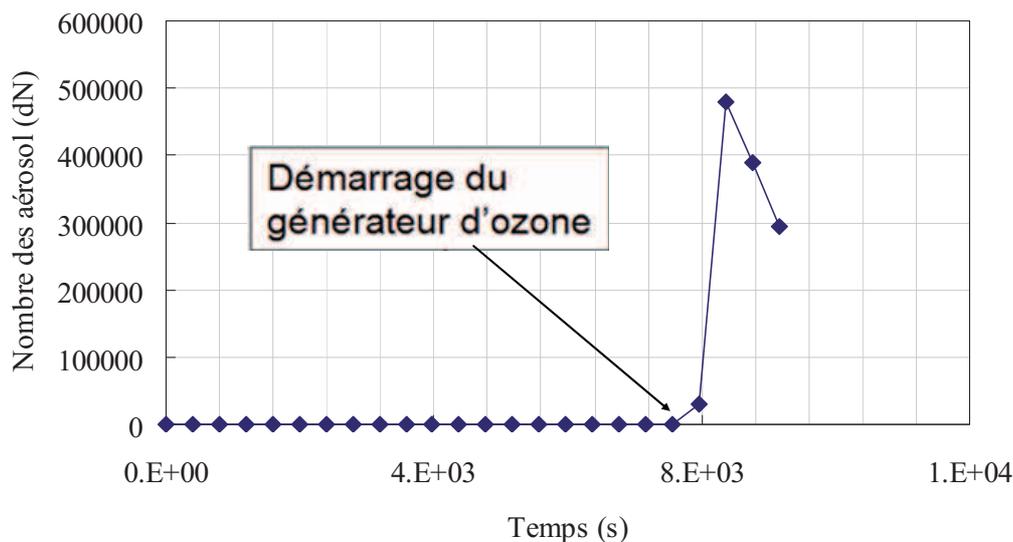


Figure V- 16 : Evolution du nombre total d'aérosols lors de l'expérience 7

Les résultats de l'expérience 7 montrent que l'ozone a un rôle indispensable à la nucléation des particules, en très bon accord avec le schéma réactionnel de la Figure V- 13 qui indique que les trois voies de formation de IO (lui-même précurseur de particules d'oxydes d'iode) font intervenir l'ozone. De plus, nos résultats expérimentaux ont permis de montrer qu'une concentration minimale d'ozone (supérieure à 0,07 ppbV dans nos conditions) est nécessaire à la formation des aérosols. Il est donc probable qu'en deçà de cette valeur minimale, les faibles concentrations de IO ne permettent pas de polymériser en $H_xI_yO_z$ pour former des particules.

4.3 Influence de l'humidité relative

Pour l'expérience 4, les conditions expérimentales dans la chambre de simulation étaient identiques à l'expérience 2 sauf que l'humidité relative (HR) était de 15% (au lieu de 60% dans l'expérience 2) (Tableau V- 1). Il faut noter que 15% était l'HR minimum possible dans nos conditions expérimentales.

Dans l'expérience 4, (HR de 15%), nous avons observé la formation de particules, mais leurs tailles et leurs nombres sont bien moindres qu'avec une HR de 60% (Figure V- 17)

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

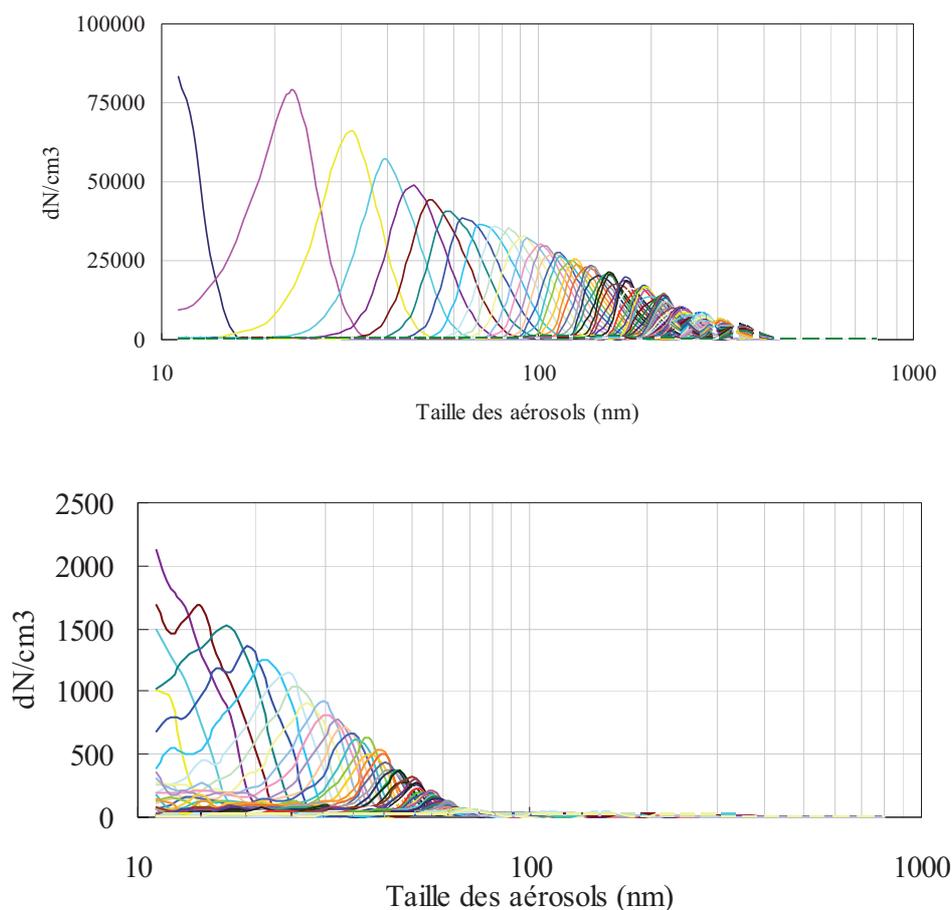


Figure V- 17: Comparaison du nombre et de la taille des particules entre les expériences 2 (en haut : HR 60%) et 4 (en bas : HR 15%).

Des faibles nombre et tailles des particules sont observées lorsque l'HR est minimum (15%), il en résulte de très faibles concentrations massiques (Figure V- 18), équivalentes à celles enregistrées pour des particules résiduelles, observées par exemple durant l'expérience 7 avant l'injection d'ozone.

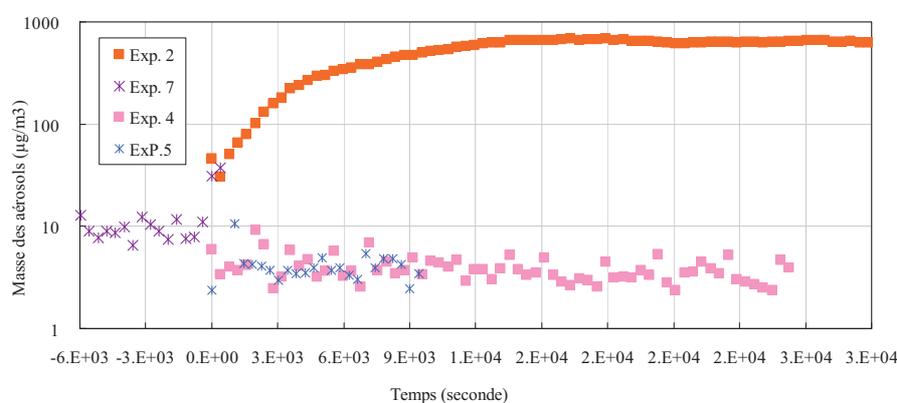


Figure V- 18: Influence de l'humidité relative sur la concentration massique des aérosols (en considérant une densité de 4 g/cm^3 , d'après Jimenez et al., 2003) pour les expériences 2, 7 (HR 60%) et 4, 5 (HR 15%)

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

Le fait que les particules soient beaucoup moins nombreuses et plus petites lorsque l'HR est faible peut s'expliquer par le schéma réactionnel (Figure V- 13) qui indique que la polymérisation de IO (gazeux) en $H_xI_yO_z$ (particulaire) nécessite de l'eau.

De plus, il semble que l'eau ait également un rôle sur la cinétique de formation des particules. En effet, la Figure V- 19 montre que la cinétique d'apparition des particules est bien plus lente lorsque l'HR est faible. Pour les expériences 2 et 7 dont l'HR est 60%, le nombre maximum des aérosols est atteint dès l'introduction de CH_3I , tandis que pour les expériences 4 et 5 dont l'HR est 15%, le nombre maximum des aérosols est atteint vers 2×10^3 secondes après l'introduction de CH_3I . Cet effet est également bien visible sur l'évolution du mode granulométrique (Figure V- 20).

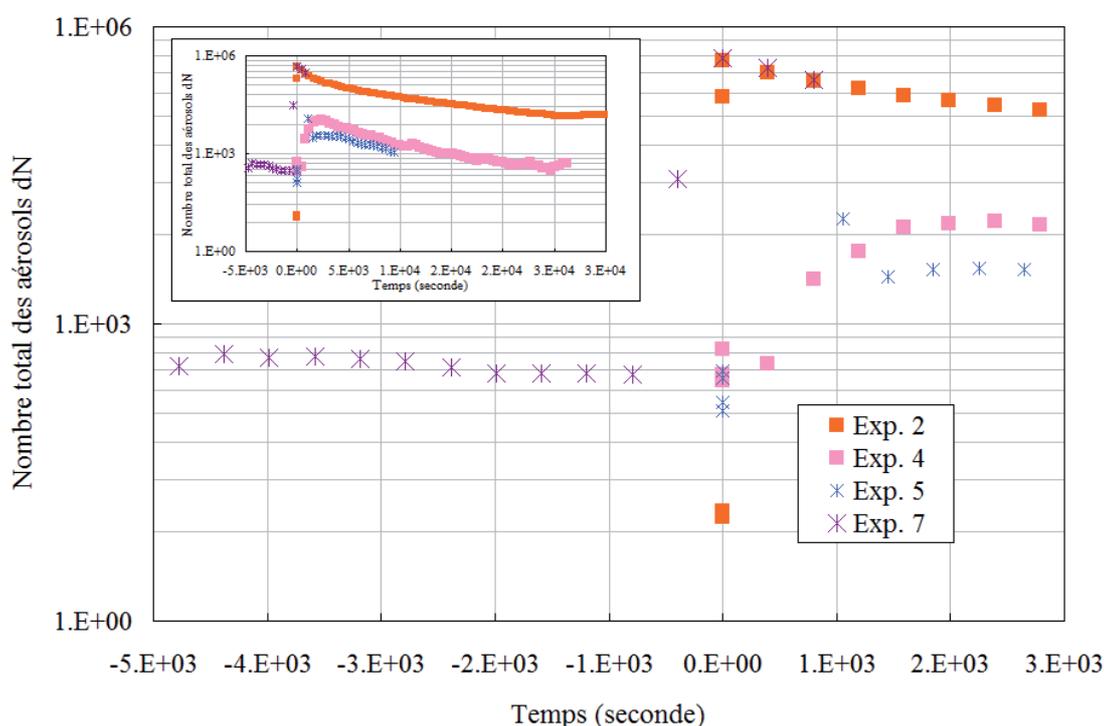


Figure V- 19: Influence de l'humidité relative sur la cinétique d'apparition des particules pour les expériences 2, 7 (HR 60%) et 4, 5 (HR 15%). L'évolution de nombre total des aérosols durant le temps total en haut à gauche.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

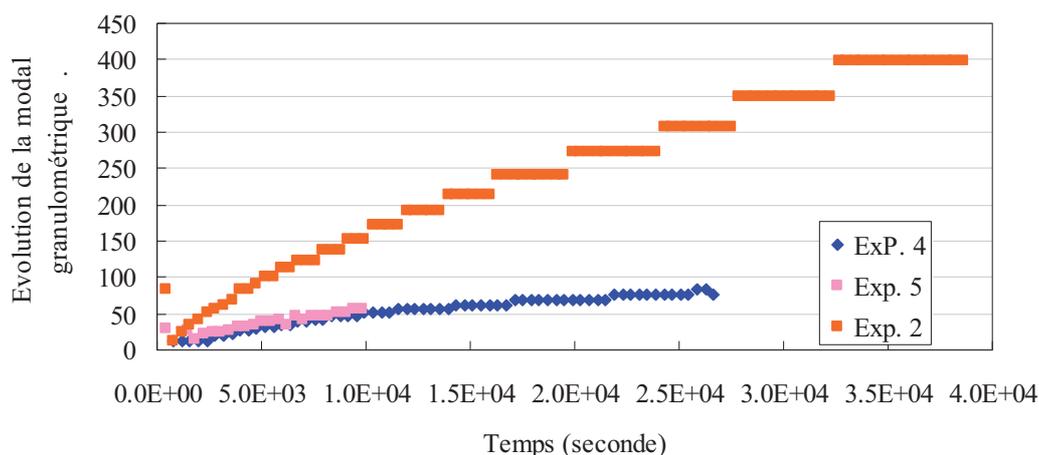


Figure V- 20: Influence de l'humidité relative sur l'évolution du mode granulométrique en fonction du temps

En matière de vitesse de formation des aérosols, dans notre système, les radicaux $\cdot\text{OH}$ ne sont pas produits directement par photolyse, mais par la réaction entre le radical $\cdot\text{O}(^1\text{D})$ et la vapeur d'eau (R.V- 2).



Autrement dit, la vitesse de formation des radicaux OH est proportionnelle à la quantité de molécules d'eau présentes. Lorsque l'HR est faible, la vitesse de production des radicaux OH est ralentie, d'où un ralentissement de la réaction $\text{CH}_3\text{I} + \cdot\text{OH}$, et par conséquent, un ralentissement de la formation de IO et donc des aérosols (voir le schéma réactionnel Figure V- 13).

Enfin, l'eau impacte également la granulométrie des aérosols d'oxydes d'iode. Pour les expériences à HR 60%, la masse totale d'aérosols est plus importante que celles à HR 15%, (Figure V- 18) pour la même concentration initiale de CH_3I , la même concentration d'ozone et la même source de rayonnement. La différence d'hygroscopicité des aérosols formés sous différentes HR peut expliquer cet impact (Jimenez et al., 2003) (voir aussi le chapitre II).

4.4 Influence de la concentration de CH_3I injectée, et problèmes de reproductibilité

La concentration de CH_3I injectée pour les expériences 2, 3 et 7 était de 15 ppbV, celle pour les expériences 6, 9 et 10 était de 45 ppbV. Ces six expériences ont été réalisées à 60% d'humidité relative et avec 2 ppmV d'ozone, sauf pour l'expérience 7 pour laquelle la concentration d'ozone est passée de résiduelle (0.07 ppmV) à 1 ppmV.

Les évolutions du nombre et de la masse des aérosols sont illustrées sur les Figure V- 21 et Figure V- 22, respectivement (Sur ces figures, le 0 correspond à l'injection de CH_3I dans la chambre, sauf pour l'expérience 7, pour laquelle nous avons considéré le temps initial «0» l'instant où le générateur d' O_3 a été allumé, afin de pouvoir comparer facilement avec les autres expériences). Les expériences à 45ppbV de CH_3I ne montrent pas un nombre d'aérosols proportionnellement plus important par rapport celui des expériences à 15ppb de CH_3I . En

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

masse, il est aussi difficile de conclure sur l'influence de la concentration de CH_3I . Pour expliquer ces observations inattendues, nous pensons aux raisons suivantes :

La concentration réelle de CH_3I dans la chambre de simulation n'a pas pu être mesurée. D'une part, une partie de CH_3I a pu être adsorbée sur la paroi de l'ampoule de préparation de l'injection et sur les parois des tubulures d'injection dans la chambre, induisant une quantité inférieure à celle escomptée dans la chambre. D'autre part, l'existence de zones froides dans la chambre a pu provoquer un manque d'homogénéité. Ces phénomènes ont été observés notamment pour l'expérience 3 (Figure V- 21). Durant l'expérience 8, nous avons observé qu'après la première injection de CH_3I , le nombre des aérosols et leur vitesse de formation était anormalement faible, et une deuxième injection de 15 ppbV CH_3I a été effectuée 1.26×10^4 secondes (3h30) après la première injection. La courbe du nombre des aérosols de l'expérience 8 représente correctement cette deuxième injection. Nous pouvons observer un coude sur la courbe du nombre des aérosols de l'expérience 3 qui a une allure semblable à celle de l'expérience 8. Nous pensons que le même phénomène de manque d'homogénéité et/ou d'entrée partiellement retardée devrait être mis en cause. Cette deuxième injection de CH_3I pour l'expérience 8 explique pourquoi l'évolution de la concentration massique (Figure V- 22) continue d'augmenter après que celle des autres ait atteint son maximum.

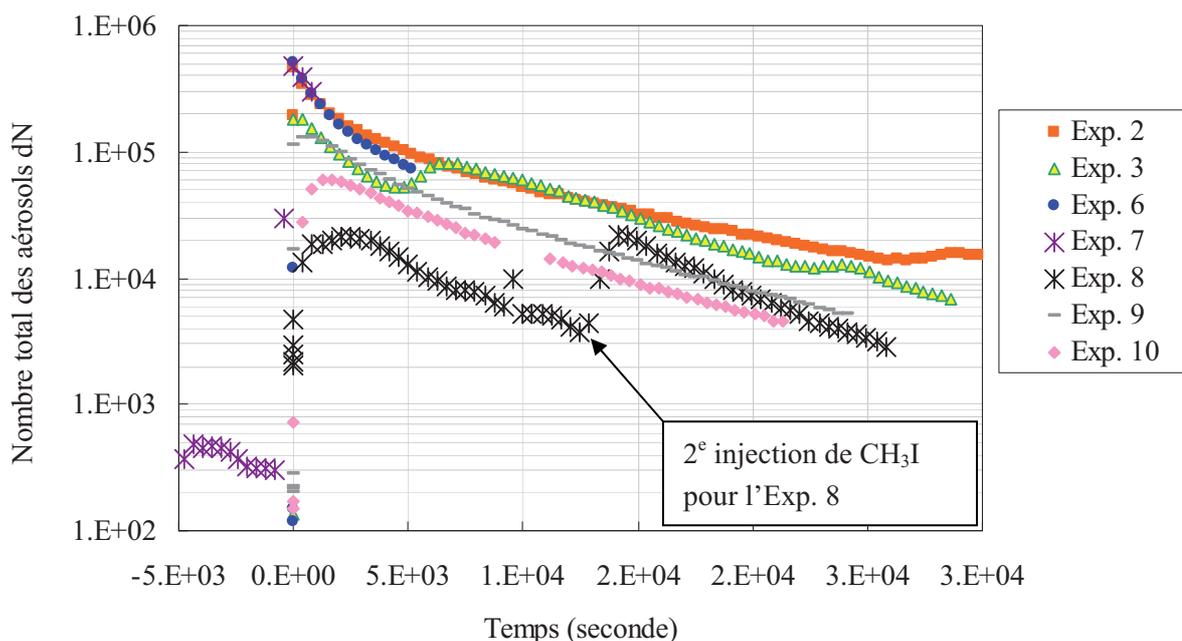


Figure V- 21 : Comparaison du nombre totale d'aérosols pour différentes concentrations de CH_3I (15ppbV, pour exp 2, 3 et 7, et 45 ppb pour exp 6, 9 et 10). [exp 8 CH_3I 15+15 ppbV]

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

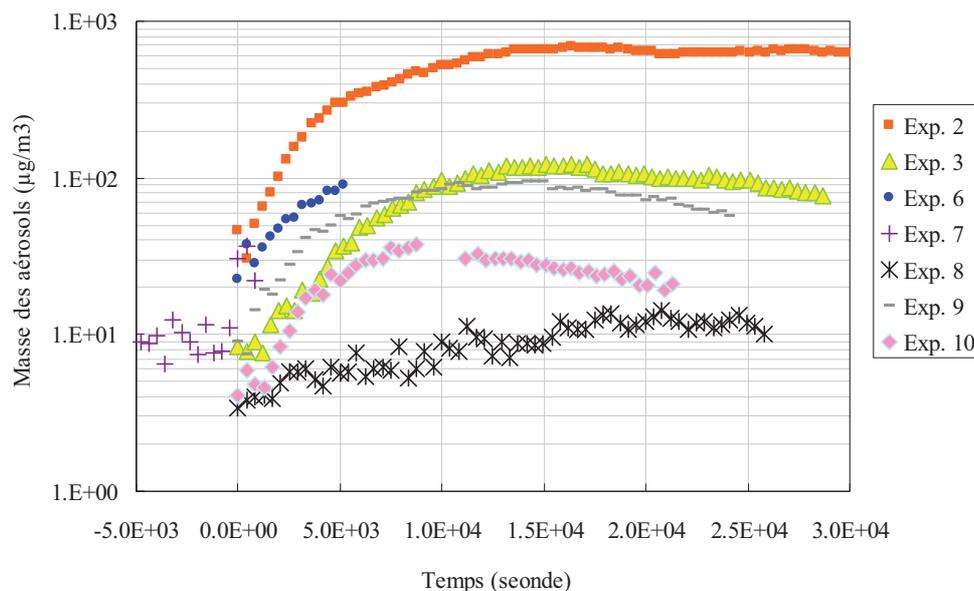


Figure V- 22 : Comparaison de la masse totale d'aérosols pour différentes concentrations de CH₃I (15ppb pour exp 2, 3 et 7 et 45 ppbV pour exp 6, 9 et 10). [exp 8 CH₃I 15+15 ppbV]

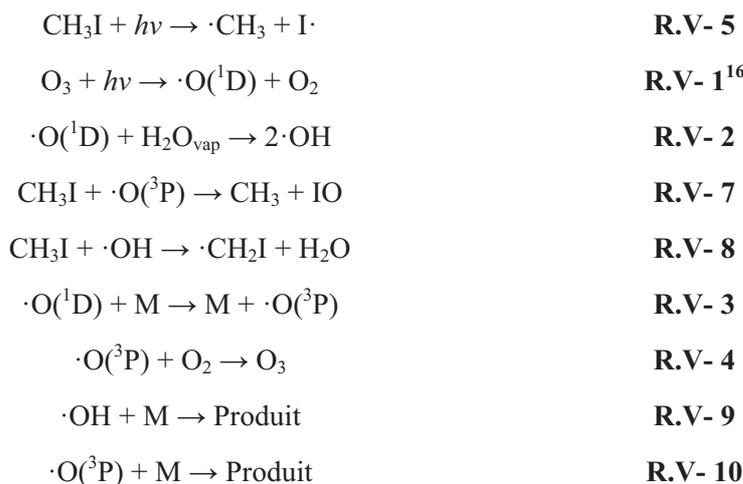
L'ensemble de ces expériences montre un certain manque de reproductibilité pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions. Néanmoins, il est fort probable (l'expérience 8 le montre directement) que les quantités d'aérosols formées augmentent avec la concentration initiale de CH₃I (qui est en défaut par rapport à celle d'ozone). Le manque de reproductibilité d'une expérience à l'autre devrait pouvoir être amélioré dans le futur par :

- des mesures directes des concentrations de CH₃I (GC-ECD-FID)
- l'amélioration du système d'injection de CH₃I, afin de le rendre plus reproductible (Saturateur utilisé pour le système PF-RF expliqué dans le chapitre II).

5 DISCUSSIONS

5.1 Cinétiques de destruction de CH₃I

Dans nos conditions expérimentales, trois réactions (R.V- 5, R.V- 7 et R.V- 8) peuvent induire la destruction de CH₃I. Nous allons démontrer que la réaction de photodissociation directe de CH₃I est minoritaire. Nous rappelons ci-dessous toutes les réactions de photodissociation et les réactions qui s'ensuivent, se déroulant dans notre système. M représente une molécule d'air.



Les vitesses de destruction de CH₃I sont :

$$\nu_5 = J_{\text{CH}_3\text{I}}[\text{CH}_3\text{I}] \quad (J_{\text{CH}_3\text{I}} \text{ est la fréquence de photolyse de CH}_3\text{I})$$

$$\nu_7 = k_7[\text{CH}_3\text{I}][\cdot\text{O}({}^3\text{P})]$$

$$\nu_8 = k_8[\text{CH}_3\text{I}][\cdot\text{OH}]$$

Le développement de chacune de ces expressions est donné en ANNEXE II.

Comparons tout d'abord ν_7 et ν_8 :

$$\frac{\nu_7}{\nu_8} = k_7 \frac{k_3[M]}{(k_7[\text{CH}_3\text{I}] + k_4[\text{O}_2] + k_{10}[M])} \times \frac{(k_8[\text{CH}_3\text{I}] + k_9[M])}{k_8 2k_2[\text{H}_2\text{O}]}$$

Pour les constantes cinétiques des R.V- 9 et R.V- 10, nous les avons calculées dans notre système PF-RF, avec le temps de décroissance des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ en absence de réactif iodé (Voir le chapitre III). Ainsi, dans notre système PF-RF, k_{11} et k_{12} valent respectivement 2.08×10^{-28} et $2.76 \times 10^{-26} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3\text{molécule}^{-1}$. En faisant l'hypothèse que ces constantes soient identiques dans la chambre de simulation, on peut en déduire que, dans les conditions initiales des expériences 2 et 3, (c'est-à-dire : $[\text{CH}_3\text{I}]_0$ 15ppbV, HR 60%, $[\text{O}_3] = 2\text{ppmV}$, à 30°C) $\nu_7/\nu_8 = 2.3$. Ces deux réactions ont donc une influence similaire sur la destruction de CH₃I. Dans les conditions moins humides (expériences 4 et 5) ($[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 15\text{ppbV}$, HR 15%, $[\text{O}_3] = 2\text{ppmV}$, à 30°C), ce ratio ν_7/ν_8 est 9.0 car moins d'eau est présente.

¹⁶ A 254 nm, la réaction : $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \cdot\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2$ est négligeable devant la réaction RV-1 (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

Ensuite, nous avons comparé v_8 et v_5 :

$$\frac{v_8}{v_5} = k_8 \frac{2k_2[H_2O][O_3]}{(k_8[CH_3I] + k_9[M])(k_2[H_2O] + k_3[M])} \times \frac{\sigma_{O_3/254nm} \phi_{O(^1D)/254nm}}{\sigma_{CH_3I/254nm} \phi_{CH_3I/254nm}}$$

Nous avons obtenu que le rapport de v_8/v_5 vaut 2.1×10^{14} et 2.6×10^{15} pour les conditions humides (HR 60%, expériences 2 et 3) et plus sèches (HR 15%, expériences 4 et 5), respectivement.

Globalement, il en résulte que $v_8 \approx v_7 \gg v_5$, donc la vitesse de photodissociation de CH_3I est négligeable devant sa vitesse d'oxydation par $\cdot OH$ et $\cdot O$, dans toutes nos conditions expérimentales. De plus, ces calculs ont montré que lorsque l'HR passe de 60% à 15%, le rapport de v_7/v_8 passe de 2.3 à 9.0, c'est-à-dire que l'humidité relative favorise la destruction de CH_3I par le radical $\cdot OH$, et donc la formation des particules, en bon accord avec l'influence de l'HR observée expérimentalement.

5.2 Rôles de l'humidité relative et de l'ozone

Nous avons montré expérimentalement que l'HR et l'ozone jouent un rôle primordial sur la formation des particules dans nos expériences. Nous allons discuter ici de leurs multiples rôles possibles dans ces processus.

La nucléation homogène est un phénomène de condensation en masse qui conduit à la génération d'aérosols ultrafins dont le diamètre est inférieur à 1 nm à partir de vapeurs sursaturées et thermodynamiquement instables. En pratique, il y a deux possibilités pouvant mener à la sursaturation de la vapeur :

- par le refroidissement de la vapeur chaude
- par la transformation chimique des composés gazeux

Dans notre système expérimental, la chambre de simulation est mise en température constante, cela nous permet, dans un premier temps, d'exclure la nucléation par refroidissement. Donc, la voie provoquant la nucléation est la transformation chimique pour laquelle, les radicaux $\cdot O(^3P)$ et $\cdot OH$ en provenance, respectivement, de la photolyse de l'ozone et la réaction $H_2O_{vap} + \cdot O(^1D)$, sont indispensables. Voici le premier rôle indirect de l'ozone et de la HR, déclencheur de la transformation chimique.

Au vu de nos résultats expérimentaux, un deuxième rôle de l'ozone et de la HR peut se dégager. D'après Jimenez et al. (2003), les aérosols d'oxyde d'iode sont hydrophiles. Ceci explique que l'augmentation de l'HR conduise à l'augmentation de la masse totale des aérosols d'oxydes d'iode. Cet argument est en accord avec la comparaison de la masse totale des aérosols formés issus des expériences 2, 3, 7 et ceux issus des expériences 4 et 5.

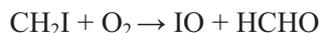
L'expérience 7 nous a montré qu'en cas de faible concentration d'ozone (0.07ppbV), avec 60% HR, 15ppbV de CH_3I sous l'action de photolyse après une durée de 9×10^4 secondes (2h30), il n'y a pas eu d'observation de formation de particules.

S'il n'est pas possible de clarifier précisément le mécanisme de la nucléation pour les aérosols d'oxydes d'iode, nous pouvons comparer nos résultats à ceux d'études réalisées dans

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

des conditions similaires (Jimenez *et al.* 2003 ; Vuollekoski *et al.*, 2009 (Vuollekoski, Kerminen et al. 2009)) afin de nous orienter vers des pistes (Figure V- 23):

- selon les résultats de Jimenez *et al.* 2003, sans la présence d'ozone, IO est produit par la réaction entre CH₂I et O₂.



Toutefois, IO, en lui-même, sans présence d'ozone, ne permet pas la nucléation. Autrement dit, IO ne dispose pas de caractéristique physique pour l'état sursaturé. En considérant uniquement ce système d'expérience, il nous semblerait que ce soit la pression de vapeur saturante qui devrait être mis en cause pour la nucléation. Sur la Figure V- 23, dans le système de Jimenez, la réaction qui produit OIO est soulignée. D'après leurs résultats, O₃ est indispensable pour la nucléation. Donc, il semblerait que ce soit OIO ou un (des) composé(s) iodé(s) plus oxydé(s) qui ait(ent) une pression de vapeur saturante assez faible afin de provoquer la nucléation.

- avec nos résultats expérimentaux, OIO peut se former en forte et en faible concentration d'ozone. Il est bien important de noter que c'est exclusivement en présence de forte concentration d'ozone que la formation de particules est observée. En cas de faible concentration d'ozone, la pression de vapeur saturante de OIO ne semble pas assez faible pour que la nucléation se produise.
- selon les résultats de Vuollekoski (Vuollekoski, Kerminen et al. 2009), OIO en présence de faibles concentrations d'ozone et de faible concentration de H₂SO₄ (estimée à 3.33×10^4 - 3.33×10^5 molécule/cm⁻³), dans les conditions atmosphériques marines, peut provoquer la nucléation.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

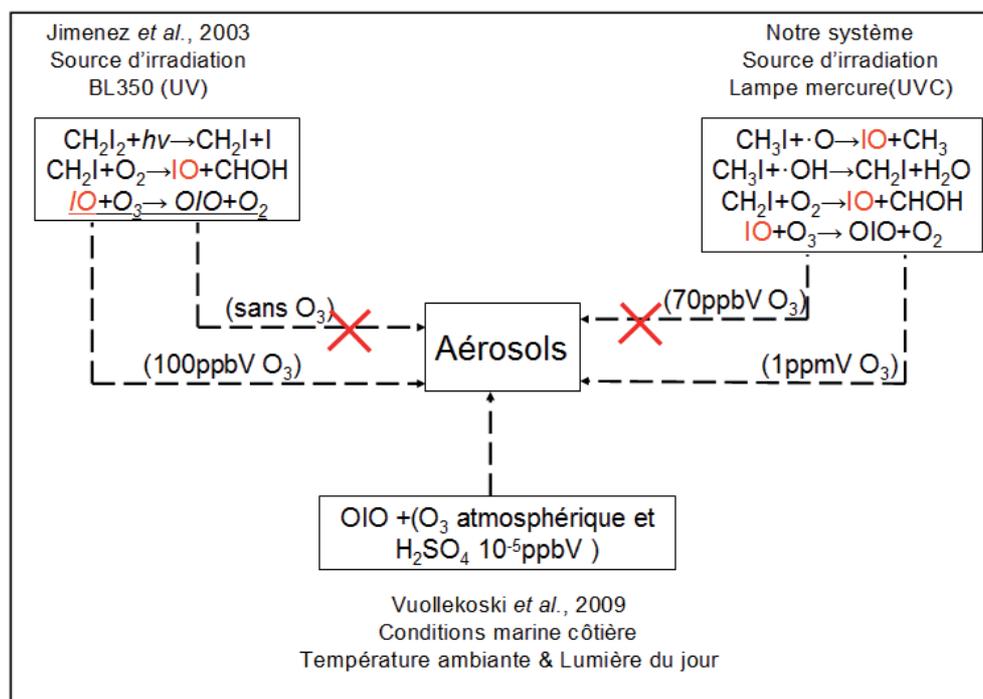


Figure V- 23 : Conditions nécessaires à la nucléation des aérosols d'oxydes d'iode des différentes expériences

Il en résulte que :

- Nos expériences et celles de Jimenez s'accordent à montrer que, IO seul (sans O₃) ne permet pas la nucléation à température ambiante.
- OIO, qui est formé en présence de forte concentration d'ozone (notre expérience) et de faible concentration de H₂SO₄ (résultat de Vuollekoski et al. 2009) se dirige vers la nucléation des aérosols d'oxydes d'iode. Devant ce phénomène issu des deux domaines à la fois proche et ayant leurs propres caractéristiques, serait-il pertinent de faire un lien entre le rôle de la forte concentration d'ozone et celui de la faible concentration de H₂SO₄? Une ou plusieurs influences de H₂SO₄ pourrait(ent) être mise(s) en cause, comme sa forte acidité ou sa faible pression de vapeur saturante. Les informations dont nous disposons ne permettent pas de donner plus de lumière. Néanmoins ce phénomène attire notre attention et sa clarification apporterait des connaissances importantes à la compréhension du mécanisme de nucléation en situation d'accident nucléaire. En effet, dans le circuit primaire, l'acide borique (B(OH)₃) est utilisé en tant qu'absorbeur de neutrons afin de contrôler la réaction nucléaire, sa concentration maximale est 2500 ppm dans le circuit primaire. En cas d'accident, l'acide borique serait confiné avec les espèces iodées dans l'enceinte de confinement. Les études de Vuollekoski ont révélé un rôle important de H₂SO₄ lié à la nucléation des oxydes d'iode. Bien que l'acide borique soit un acide faible, il serait raisonnable de vérifier si il aurait la même influence. De la même façon, l'acide nitrique est présent en fortes concentrations dans l'enceinte de confinement, comme en attestent les simulations numériques réalisées avec IODAIR (voir le chapitre précédent). Il

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

peut lui aussi jouer un rôle similaire à celui de H_2SO_4 dans les expériences de Vuollekoski et al. 2009.

5.3 Composition des aérosols formés, et comparaison avec la littérature

La composition des aérosols a été mesurée en ligne dans la chambre de simulation par HR-ToF-AMS en fonction de la taille des aérosols et du temps. Un spectre de masse total des aérosols de l'expérience 9 est illustré sur la Figure V-24. L'intensité des pics correspond proportionnellement aux concentrations des fragments des molécules composant l'aérosol. Il faut rappeler ici qu'en raison du mode d'ionisation dans l'instrument (impact électronique), les molécules présentes sur l'aérosol sont fragmentées. Nous observons que les fragments sont constitués quasi exclusivement d'iode, d'oxygène et d'hydrogène, ce qui confirme que les aérosols sont constitués à partir d'oxydes d'iode. Il faut noter en outre la présence de pics intenses de CO_2^+ ($m/z = 44$). Outre ce dernier, les trois pics les plus intenses sont ceux de I^+ , I_2^+ et HI^+ .

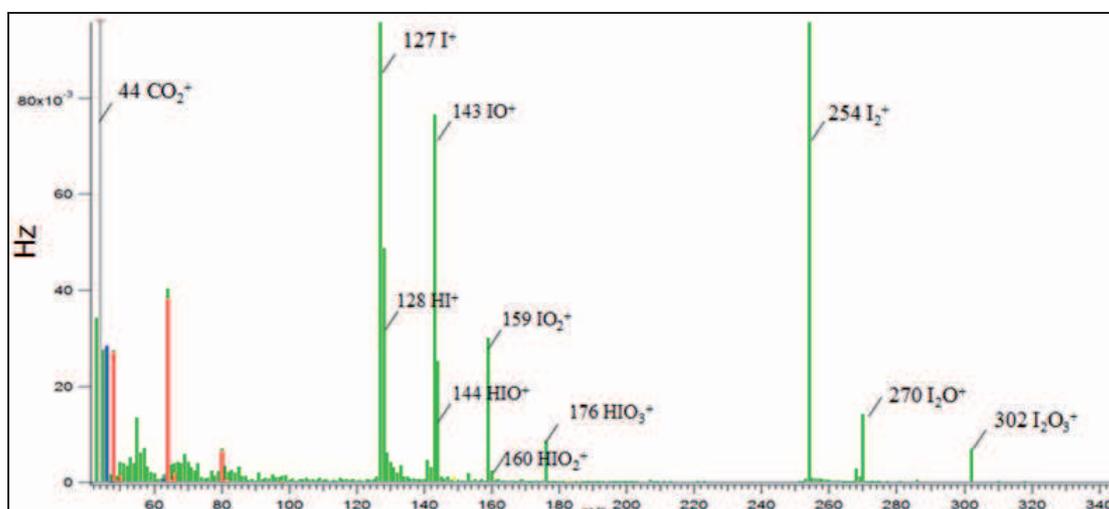


Figure V-24: Spectre moyen de masse des aérosols (sur la durée totale) mesuré par HR-ToF-AMS lors de l'expérience 9

Les 3 figures suivantes (Figure V- 25, Figure V- 26, Figure V- 27) illustrent l'évolution de chacun de ces fragments en fonction du temps sur des échelles différentes suivant leurs intensités respectives. On remarque que tous les fragments iodés présentent le même délai d'apparition (30 min) après le démarrage de la réaction (marqué par l'injection de CH_3I). Ce délai est probablement artificiel, et est dû au fait que l'instrument ne peut mesurer la composition chimique des aérosols qu'à partir de 70 nm de diamètre aérodynamique. Le fragment CO_2^+ est généralement attribué à la présence d'acides organiques sur les aérosols. Son évolution en fonction du temps montre que des acides organiques peu volatils se sont formés sur les particules lors de l'expérience.

De façon générale, on observe des fluctuations du signal en fonction du temps, (notamment entre 7×10^3 secondes et 1.7×10^4 secondes) qui ont été également observées sur le signal délivré par le SMPS. Cela est attribué à une inhomogénéité des particules dans la chambre et/ou à de légères fluctuations de la température.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

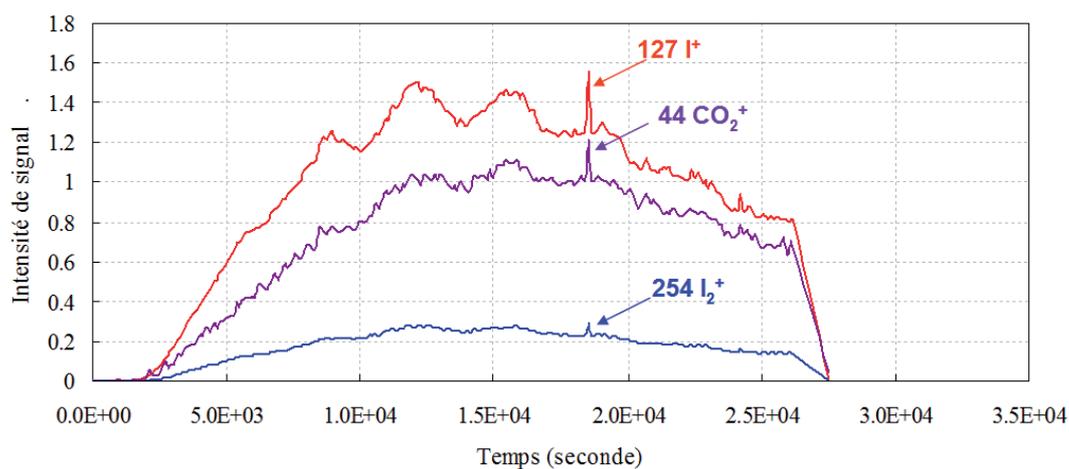


Figure V- 25 : Evolution des fragments les plus intenses (I^+ , CO_2^+ et I_2^+) en fonction du temps lors de l'expérience 9

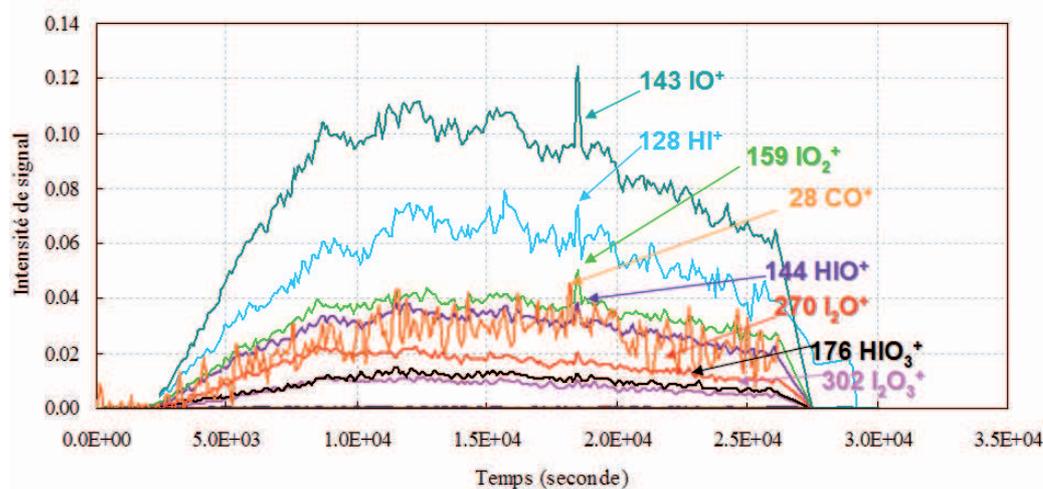


Figure V- 26 : Evolution des fragments IO^+ , CO^+ , HI^+ , IO_2^+ , HIO^+ , I_2O^+ , HIO_3^+ et $I_2O_3^+$ en fonction du temps lors de l'expérience 9

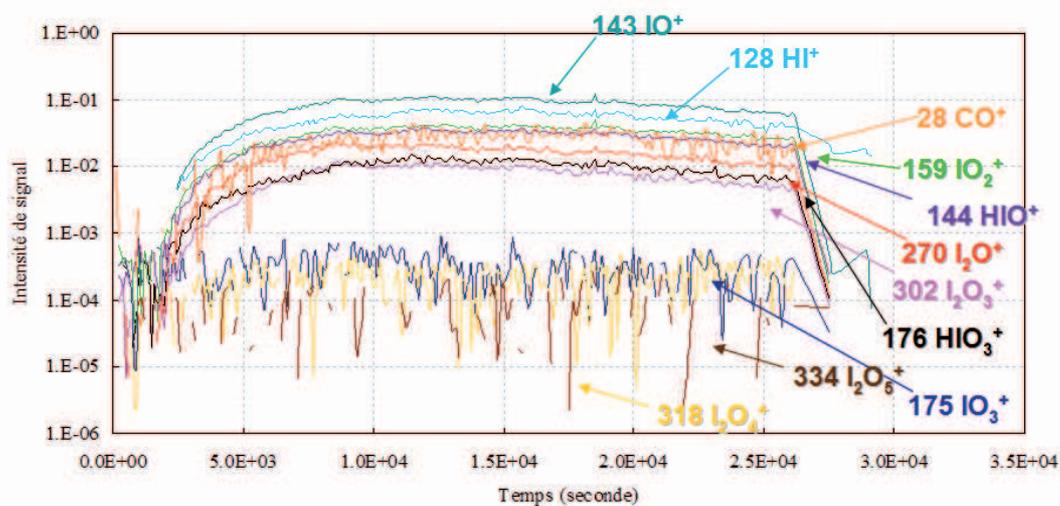


Figure V- 27 : Evolution des fragments IO^+ , CO^+ , HI^+ , IO_2^+ , HIO^+ , I_2O^+ , HIO_3^+ , $I_2O_3^+$, $I_2O_4^+$, $I_2O_5^+$ et IO_3^+ en fonction du temps lors de l'expérience 9

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

Afin d'avoir une vision de l'évolution en fonction du temps de la composition interne des aérosols, la Figure V- 28 présente l'évolution des intensités des signaux de tous les fragments précédents par rapport celle de I^+ , et la Figure V- 29 présente l'évolution des rapports des éléments constituant les aérosols. Ces deux figures indiquent que la composition des aérosols se stabilise à partir de 5000 secondes (1 h 23 min) et qu'il n'y a ensuite quasiment aucune variation de composition chimique jusqu'à la fin de l'expérience (c'est-à-dire durant les 6h restantes). On n'observe donc pas de vieillissement de l'aérosol dans ces conditions. Il est vraisemblable que la période de stabilisation (de 5000 sec) corresponde à la période pendant laquelle CH_3I est dégradé, aboutissant à une dégradation totale à 5000 sec, mais ceci reste à confirmer par des analyses directes de CH_3I , afin, notamment, de permettre une détermination précise du rendement de formation des aérosols.

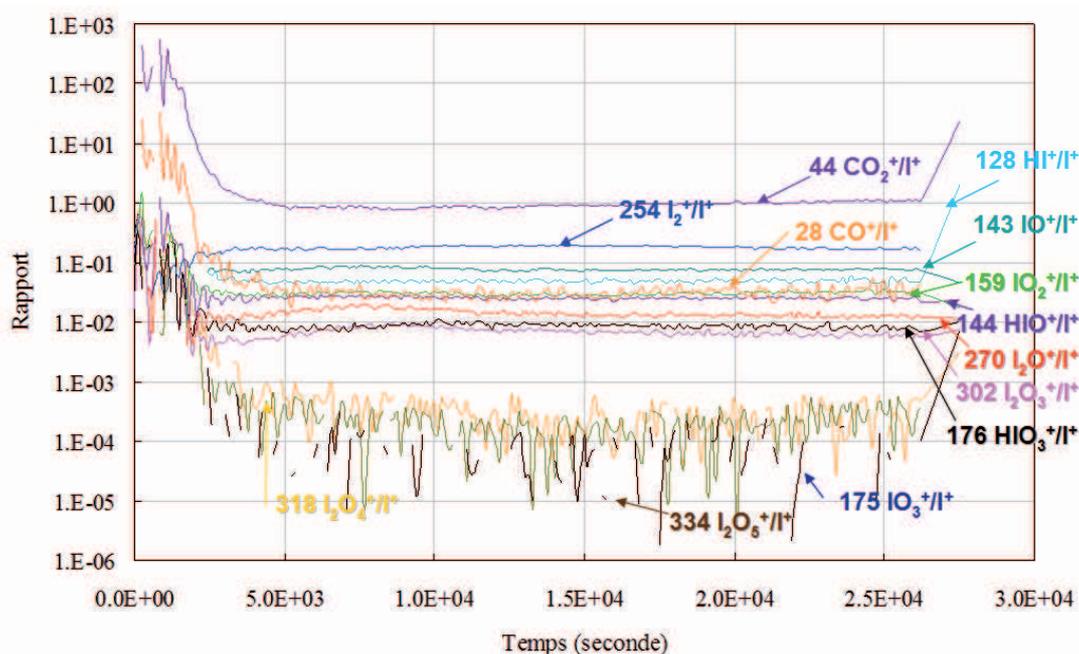


Figure V- 28 : Ratio des signaux des fragments des aérosols d'oxydes d'iode par rapport au signal de I^+ lors de l'expérience 9

Les intensités des fragments relatives à celle de I^+ sont comparées à celles obtenues par Jimenez et al. (2003) sur le Tableau V- 2. Ce tableau montre que les intensités relatives de tous les fragments iodés sont similaires entre les expériences de Jimenez et al. (2003) et les nôtres. Cela indique que la composition chimique des aérosols iodés est vraisemblablement équivalente. Toutefois, on note une différence très importante pour le fragment CO_2^+ , qui est 73 fois plus intense dans notre étude. Il faut souligner que le système chimique des expériences de Jimenez *et al* 2003 est différent du notre. En effet, dans leur système, le composé iodé de départ, CH_2I_2 , est photolysé, et mène à la formation de formaldéhyde. Dans notre système, CH_3I est oxydé par $\cdot OH$ et $\cdot O$. Il est possible que les produits organiques d'oxydation de CH_3I subissent à leur tour des oxydations successives, qui mènent à la formation d'acides (iodo)organiques peu volatils, susceptibles de condenser sur les aérosols.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

Intensité relative à celle de I^+ (m/z)		Jimenez, 2003 $CH_2I_2 + O_3 + h\nu_{\text{troposphère}}$	Expérience 9 (ce travail) $CH_3I + O_3 + h\nu_{254 \text{ nm}}$
28	CO^+	$\sim 10^{-2}$	0.826
30	CH_2O^+	$\sim 10^{-2}$	0.006
44	CO_2^+	$\sim 10^{-2}$	0.826
128	HI^+	0.05	0.049
143	IO^+	0.085	0.077
144	HIO^+	0.034	0.025
159	IO_2^+	0.034	0.030
176	HIO_3^+	0.008	0.009
190	$HIO_3CH_2^+$	$\sim 10^{-3}$	0.002
221	$IO_3CH_2^+$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$
254	I_2^+	0.11	0.180
270	I_2O^+	0.053	0.014
302	$I_2O_3^+$	0.053	0.007

Tableau V- 2 : Comparaison des intensités des fragments relatives à celle de I^+ entre les expériences de Jimenez et al. (2003) et les nôtres (expérience 9)

En outre, d'après la Figure V- 29, les rapports moyens (après 5000 sec) I/O, I/H, I/C et O/C sont de 0.75, 19.13, 1.66 et 2.2, respectivement.

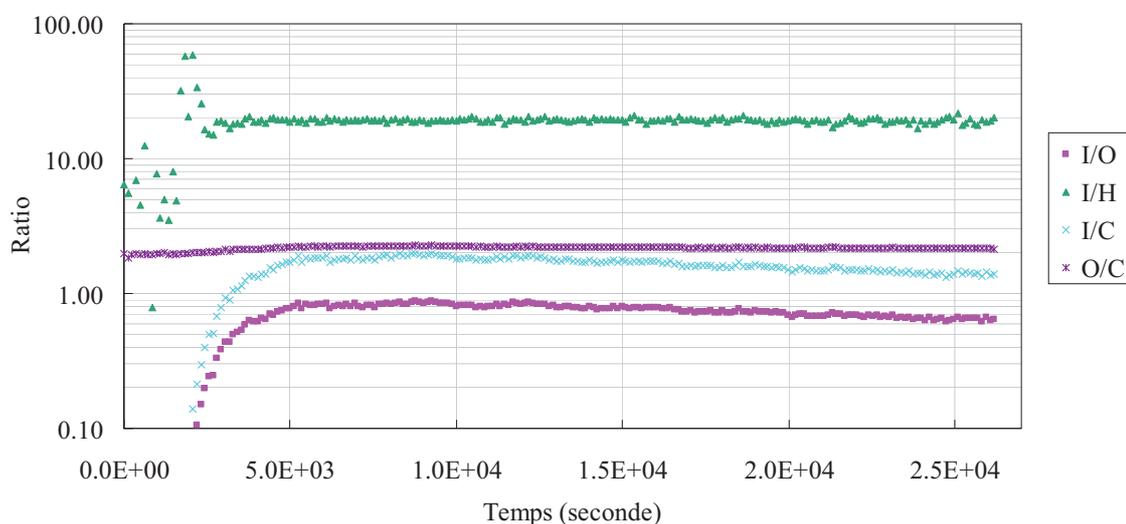


Figure V- 29 : Rapport des éléments constituant les aérosols en fonction du temps lors de l'expérience 9

Si on exclut les contributions des fragments 44 et 28 (correspondants à CO_2 et CO), les valeurs des rapports I/O et I/H sont assez proches de celles obtenues par Jimenez et al. (2003) lors de la photooxydation de CH_2I_2 en présence d'ozone (Tableau V-3). Néanmoins, pour le rapport I/O, notre valeur et celle de Jimenez et al. (2003) sont très éloignées de celle obtenue

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

par (Saunders and Plane 2006) lors de la photolyse de I₂ en présence d'ozone. Il semble donc que la présence d'iode organique dans le précurseur ait un impact significatif sur la composition des aérosols iodés.

Référence	Système précurseur de particules d'oxydes d'iode	I/O	I/O (sans CO ₂ ⁺ , CO ⁺)	I/H
Saunders et al., 2006	I ₂ + O ₃ + hv	0.4	0.4	Non communiqué
Jimenez et al., 2003	CH ₂ I ₂ + O ₃ + hv	3.5	3.7	17
Ce travail (exp 9)	CH ₃ I + O ₃ + hv	0.6	6.7	18

Tableau V- 3 : Comparaison des rapports des éléments constituant les aérosols d'oxydes d'iode entre notre étude et celles de Saunders et al., 2006 et de Jimenez et al., 2003

Les aérosols issus de notre système sont composés des composés iodés, plus spécifiquement d'oxydes d'iode. Toutefois, la connaissance sur les oxydes d'iode est encore limitée. La section suivante rappelle les structures et compositions possibles.

5.4 Composition des aérosols d'oxydes d'iode de la littérature

Le seul oxyde d'iode commercialisé est I₂O₅. Par ailleurs, I₂O₄, I₂O₅, I₂O₆ et I₄O₉ sont connus pour être des solides stables. I₂O₄ a été synthétisé depuis 1844 (Million 1844), et sa structure a été étudiée par Fjellvag (Fjellvag 1994) qui a proposé la structure suivante : -I-O-IO₂-O-. I₂O₄ se décompose suivant la R.V- 11 entre 135 et 190°C (Ristovski, 2006). La structure de I₂O₅ nommé pentoxyde d'iode ou anhydride iodique (Figure V- 30), a été étudiée par Selte (Selte 1970) qui a proposé que I₂O₅ est un composé stable. Il est commercialisé sous forme de poudre blanche. Son point de fusion se trouve entre 275°C et 350°C, température à laquelle se produit la R.V- 12 de décomposition.

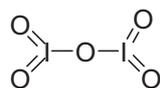
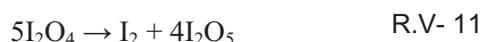


Figure V- 30 : Structure de I₂O₅

I₂O₆ a été étudié par Kraft (Kraft 1995) dont la structure est considérée comme une sous-unité du composé I₄O₁₂ illustré sur la Figure V- 31.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES
D'OXYDES D'IODE

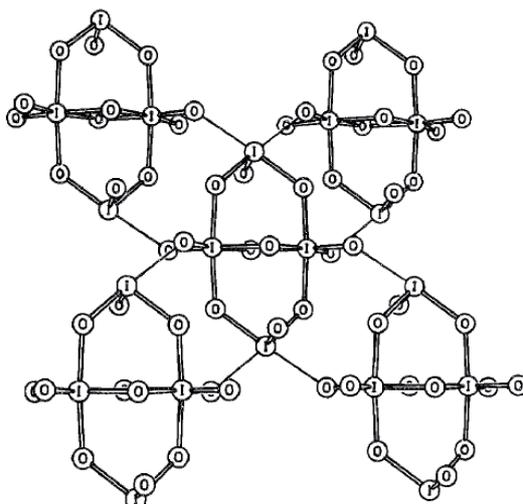


Figure V- 31 : Structure de I_4O_{12} avec deux contacts intermoléculaires entre chaque maille

Le nonaoxyde d'iode I_4O_9 a été étudié par Sunder en utilisant la spectroscopie Raman en 1985, il est sous forme de poudre blanche (Sunder 1985), contrairement à ce que l'on avait cru auparavant, il ne s'agit pas d'un mélange de I_2O_5 et I_2O_4 . Le nonaoxyde d'iode I_4O_9 peut se former à partir de la R.V- 13 entre I_2 et O_3 en l'absence de vapeur d'eau. A la température 120°C , I_4O_9 se décompose selon la R.V- 14, on peut observer sa couleur devenant brune, la présence de I_2 semblerait être une raison pour cette transformation de couleur.



En présence d'eau, I_2O_5 existe sous sa forme hydratée partielle $I_2O_5 \cdot HIO_3$ ou totale HIO_3 . Les réactions suivantes sont possibles à température ambiante d'après Ristovski 2006 :



Elles pourraient expliquer certains des fragments que nous avons détectés (Figure V- 25), comme les signaux des acides iodés HIO_3^+ et HIO_2^+ , qui figurent parmi les fragments les plus intenses.

D'après les études de Jimenez (2003), parmi les oxydes d'iode, I_2O_5 et I_4O_9 sont à caractère hygroscopique. Cependant, nous ne disposons pas des propriétés hygroscopiques pour I_2O_6 et I_2O_2 .

Chase et al., (1996) et Ristovski et al., (2006) ont également montré que I_2O_5 se dissout dans l'eau et pouvait former HIO_3 (Chase 1996) (Ristovski, Fletcher et al. 2006). Des résultats obtenus par Holm (Holm, Kärkelä et al. 2011) dans leur projet NROI, ont indiqué que les aérosols d'oxydes d'iode ont une structure cristalline.

Ces résultats constituent un faisceau d'indicateurs nous laissant penser que les composés que nous avons formés dans la chambre pourraient être I_2O_5 et I_4O_9 coexistants sous

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

leur forme hydratée ou non. Toutefois, la composition des aérosols formés dans la chambre reste à prouver.

5.5 Densité et masse des aérosols formés, et comparaison avec la littérature

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le SMPS et le HR-ToF-AMS mesurent respectivement le diamètre de mobilité électrique D_m et le diamètre aérodynamique sous vide D_a . En faisant l'hypothèse que les particules sont de forme sphérique, nous pouvons calculer la densité des aérosols par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{1}{\chi} \times \frac{D_a}{D_m} \rho_0$$

ρ : densité en g.cm^{-3}

ρ_0 : densité référentielle (1 g.cm^{-3})

χ : facteur de forme (1 pour les particules sphériques)

D_m : Diamètre de mobilité électrique en nm (mesuré par SMPS)

D_a : Diamètre aérodynamique sous vide en nm (mesuré par HR-ToF-AMS)

Durant l'expérience 9, SMPS et AMS ont mesuré simultanément la distribution granulométrique des aérosols d'oxydes d'iode selon leur diamètre de mobilité électrique et leur diamètre aérodynamique sous vide, dont les modes granulométriques respectifs (D_m et la D_a), sont présentés sur la Figure V- 32. A partir de l'évolution en fonction du temps du rapport D_a / D_m , et en supposant que les particules sont sphériques ($\chi = 1$), nous pouvons en déduire l'évolution de la densité des aérosols en fonction du temps, (Figure V- 33). Pour le début de l'expérience 9, dès l'injection de CH_3I , la densité des aérosols 'jeunes' est de 3.9 g.cm^{-3} , proche à la densité de matériaux¹⁷ estimée à partir de la composition des aérosols d'oxydes d'iode ($> 4.0 \text{ g.cm}^{-3}$) (Jimenez *et al* 2003).

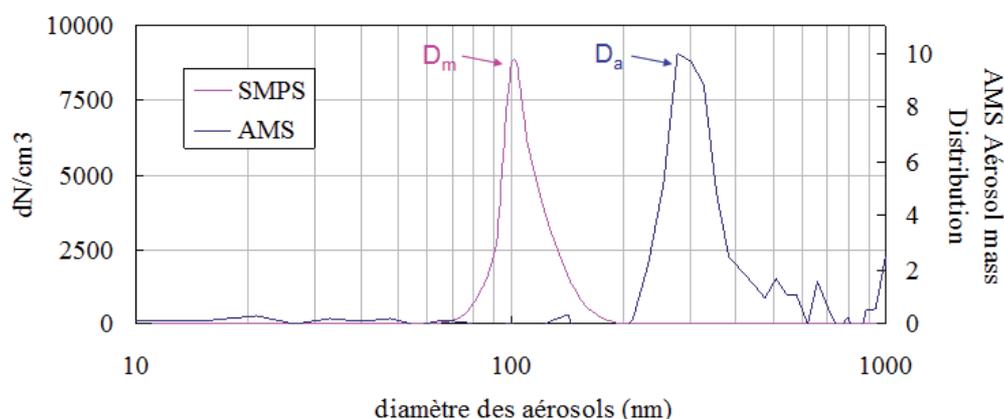


Figure V- 32 : Distributions granulométriques des aérosols mesurées par SMPS et AMS à 166 min (expérience 9)

¹⁷ La densité de matériaux est définie pour les matériaux en état solide. La densité des aérosols considère les matériaux en forme aérosols.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

Dans notre système, la densité des aérosols décroît au cours du temps. Après 4 heures, la densité n'est plus que de 2.5 g.cm^{-3} . La densité des aérosols d'oxydes d'iode obtenus lors de la photolyse de CH_2I_2 dans les conditions atmosphériques par Jimenez et al. (2003) est également illustrée sur la Figure V- 33.

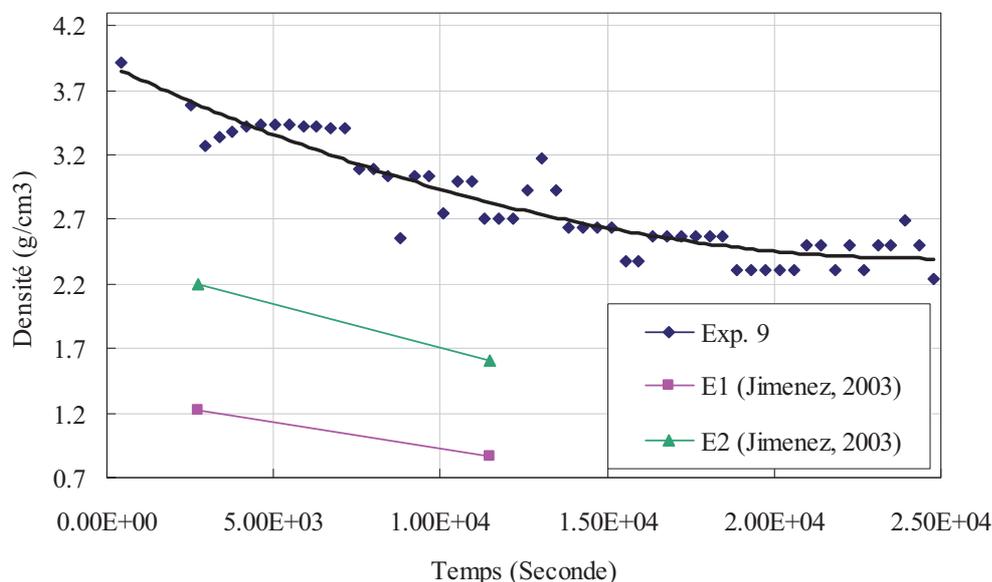


Figure V- 33 : Densité des aérosols d'oxydes d'iode en fonction du temps

E1 : 100 ppb O_3 , 5ppb CH_2I_2 , HR<2% (Jimenez *et al.* 2003)

E2 : 100 ppb O_3 , 5ppb CH_2I_2 , HR 65% (Jimenez *et al.* 2003)

Exp. 9 : 2 ppm O_3 , 45ppb CH_3I , HR 60% (ce travail)

Même si les conditions expérimentales n'étaient pas les mêmes que les nôtres, Jimenez et al. (2003) a aussi observé une décroissance significative de la densité avec le temps de réaction. De plus, dans nos expériences, comme dans celles de Jimenez, la composition chimique des aérosols (mesurée par l'HR-ToF-AMS) ne change pas au cours du temps. Il est donc probable qu'au cours de l'expérience, lors de la coagulation des particules, celles-ci deviennent de moins en moins compactes, et ressemblent de plus en plus à des structures ramifiées de matériaux solides, ou des agglomérats fractals. C'est ce qu'a suggéré Jimenez et al. (2003), par un calcul de la dimension fractale de leurs aérosols (D_f)¹⁸ qui était compris entre 1,8 et 2,8 pour les deux types d'expériences (E1 et E2). Les observations au microscope électronique à transmission effectuées par (Saunders and Plane 2006) sur des aérosols d'oxyde d'iode formés à partir de la photolyse de I_2 en présence d'ozone confirment le mécanisme de coagulation par agglomération, qui forme des agglomérats fractals.

Au vu de l'ensemble de ces observations et de la densité initiale de $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (proche de la densité théorique) obtenue dans notre expérience, il est probable que les particules observées initialement dans notre système soient assez proches de la forme sphérique, et qu'au cours du temps, leur coagulation se fasse par agglomérations successives et donne lieu à des

¹⁸ Pour des particules de forme linéaire, la dimension fractale est de 1, alors que pour des particules solides parfaitement sphériques, elle est de 3.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

structures ramifiées, qui occupent un volume de plus en plus important, expliquant la diminution de leur densité.

Les deux expériences (E1 et E2) de (Jimenez *et al* 2003) indiquent que la densité des aérosols est plus importante dans les conditions humides (HR = 65%) que dans les conditions sèches (HR < 2%), et se rapprochent de nos résultats (HR = 60%) (Figure V- 33). Néanmoins, la densité obtenue dans nos conditions reste significativement plus élevée que dans celles de Jimenez *et al* 2003, même dans les conditions identiques d'humidité relative. Cette différence est difficile à expliquer, elle pourrait être induite par la présence d'une quantité supérieure (relativement à l'oxygène) d'iode sur nos particules (les rapports I/O sont de 6.7 et 3.7 dans notre étude et celle de Jimenez et al., 2003 respectivement, voir le Tableau V- 3).

En comparant nos résultats avec ceux de la littérature, il en résulte que l'humidité relative, la concentration de l'ozone et/ou le système chimique de nucléation influencent de façon significative la composition chimique des aérosols, le mécanisme d'agglomération des aérosols, et par conséquent, leur densité.

Cette densité des aérosols variant en fonction du temps, nous permet de calculer la masse réelle des aérosols en multipliant cette densité par le volume des aérosols¹⁹ (en les supposant sphériques tout au long de l'expérience) :

$$\text{Masse}_{\text{totale}}(t) = \text{Volume}(t) \times \text{Densité}(t)$$

Sur la Figure V- 34 nous pouvons constater que la masse maximale des aérosols, $69.23\mu\text{g}/\text{m}^3$ se trouve à $t_{\text{max}} = 1.28 \times 10^4$ secondes.

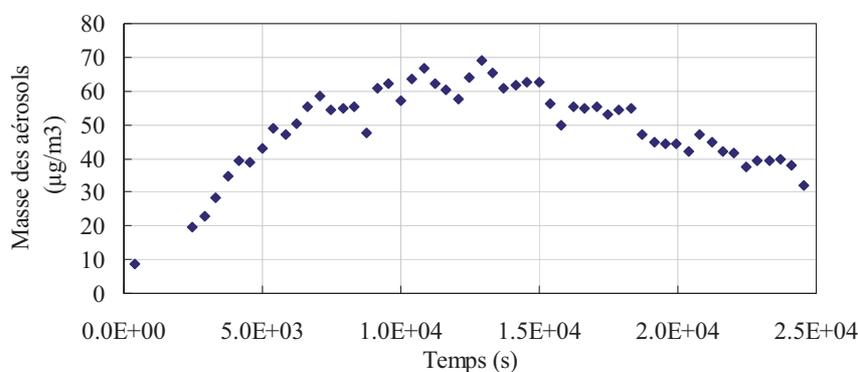


Figure V- 34 : Concentration massique réelle des aérosols en fonction de temps pour l'expérience 9, calculée à partir de l'équation précédente et de la densité expérimentale (Figure V- 33)

¹⁹ Le volume à l'instant t est obtenu à partir du diamètre D_m de mobilité électrique :
$$\text{Volume}(t) = \frac{\pi \times D_m^3(t)}{6}$$

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

A partir de ces données, nous avons calculé le rendement de formation d'aérosols au temps t , $Y(t)$, qui est défini sous forme d'un rapport entre la concentration massique totale des aérosols et la concentration massique de CH_3I consommé ($\Delta\text{CH}_3\text{I}$):

$$Y = \text{Masse}_{\text{totale}}(t) / \text{Masse}_{\Delta\text{CH}_3\text{I}}(t)$$

Etant donné que nous ne disposons pas de la concentration massique de CH_3I au cours de l'expérience, nous avons estimé le rendement de formation en supposant que tout le CH_3I injecté est consommé à t_{max} :

$$Y = \text{Masse}_{\text{totale}}(t_{\text{max}}) / \text{Masse}_{\Delta\text{CH}_3\text{I}_{\text{max}}} * 100 = 24 \%$$

La valeur obtenue est susceptible d'être entachée d'une importante incertitude qu'il n'est pas possible de quantifier, en raison de :

1. Ce calcul repose sur l'hypothèse de sphéricité des aérosols, or nous avons vu, d'après la diminution de leur densité en fonction du temps, qu'ils ont tendance à être composés de formes fractales ramifiées ;
2. La concentration de CH_3I n'est pas mesurée, et comme nous avons une mauvaise reproductibilité (discutée au paragraphe 4.4), une quantité inférieure à 45 ppbV de CH_3I a pu être injectée lors de cette expérience, engendrant une sous-estimation du rendement de formation d'aérosols.

Malgré ces incertitudes, ce rendement de 24% indique que l'iode contenu dans le précurseur n'est pas entièrement transféré en phase particulaire, et qu'une partie de l'iode oxydé reste sous forme gazeuse. Pour explorer cette hypothèse, nous avons étudié dans ce qui suit l'influence de la pression de vapeur saturante (P_{vap}) sur la répartition des espèces iodées entre les phases gazeuse et particulaire. La pression de vapeur saturante d'une espèce chimique semi-volatile est le paramètre primordial à sa répartition entre les phases gazeuse et condensée. La fraction $\xi_{\text{aer},i}$ d'une espèce i en phase condensée par rapport à sa quantité totale dans l'air, à l'équilibre thermodynamique, s'exprime selon :

$$\xi_{\text{aer},i} = \frac{N_{\text{aer},i}}{N_{\text{aer},i} + N_{\text{gaz},i}}$$

Où $N_{\text{aer},i}$ et $N_{\text{gaz},i}$ sont les quantités de i en phase condensée, et en phase gazeuse, respectivement (en molécules cm^{-3} d'air). En utilisant la loi de Raoult et l'équation des gaz parfaits, $\xi_{\text{aer},i}$ peut s'exprimer selon (Valorso 2011): (le développement de cette équation est réalisé par Valorso 2011)

$$\xi_{\text{aer},i} = \frac{1}{1 + \frac{\overline{M}_{\text{aer}} \gamma_i P_i^{\text{vap}}}{C_{\text{aer}} RT} \times 10^6}$$

Où :

$\overline{M}_{\text{aer}}$: la masse molaire moyenne de l'aérosol ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

C_{aer} : la concentration massique totale d'aérosol ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ air)

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

γ_i : le coefficient d'activité du composé²⁰

Nous avons discuté précédemment que le composé responsable de la nucléation devrait être OIO (de masse molaire de 159 g.mol⁻¹) ou une espèce iodée plus oxydée. Pour le calcul de $\xi_{aer,i}$, nous avons estimé la masse molaire moyenne à 200 g.mol⁻¹, de façon analogue à la masse molaire moyenne prise pour les aérosols organiques secondaires (Valorso et al., 2011). Les valeurs de $\xi_{aer,i}$ en fonction des pressions de vapeur saturantes de i sont reportées sur la Figure V- 35.

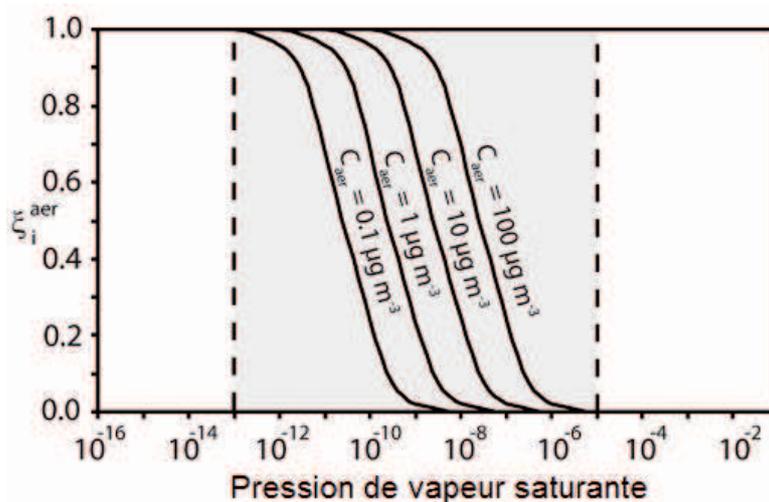


Figure V- 35 : Fraction $\xi_{aer,i}$ d'une espèce i semi-volatile en phase condensée à l'équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse, en fonction de sa pression de vapeur saturante pour des conditions atmosphériques typiques. D'après Valorso et al., (2011).

Sur la Figure V- 35, la zone grisée représente la gamme de pressions de vapeur saturantes pour lesquelles la répartition d'une espèce entre les phases gazeuse et condensée a lieu à l'équilibre. Nous pouvons retrouver la fraction d'une espèce i , $\xi_{aer,i}$, en phase condensée par rapport à sa quantité totale dans l'air en fonction de sa pression de vapeur saturante et de la concentration massique totale des aérosols. Selon le résultat de notre expérience, la masse maximale des aérosols est de 69.23 µg/m³. Pour cette masse, nous avons calculé les valeurs théoriques de $\xi_{aer,i}$ dans nos conditions expérimentales (Figure V-36).

²⁰ La loi de Raoult est l'équation pour un mélange idéal, c'est-à-dire avec les coefficients d'activité égaux à 1.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

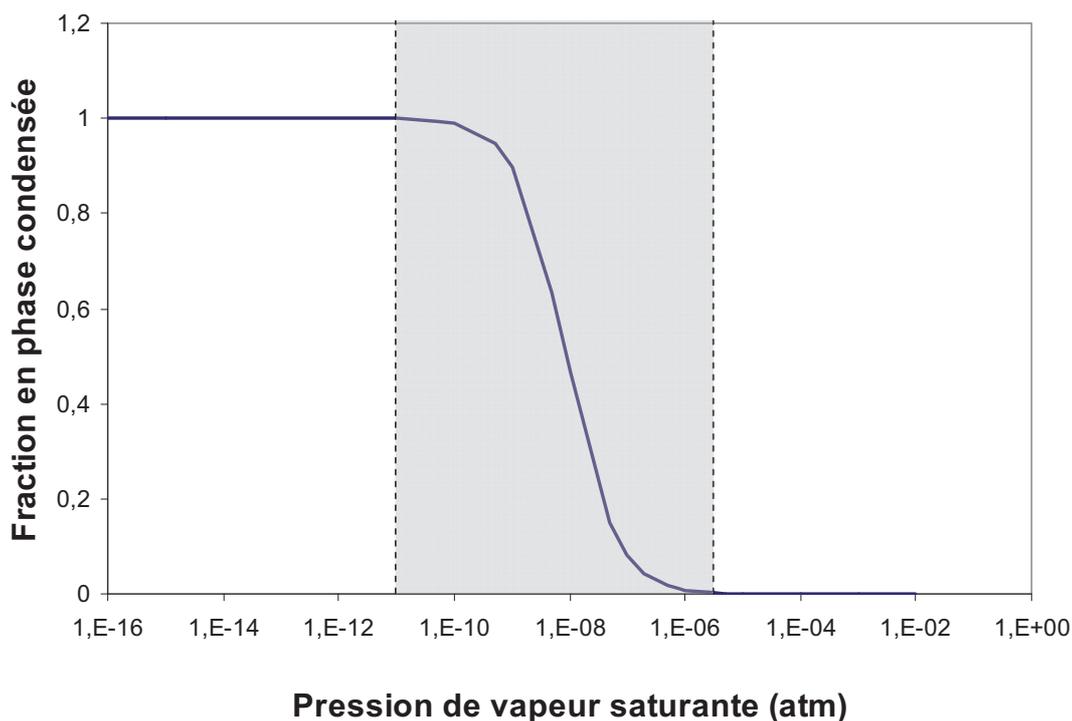


Figure V- 36 : Fraction $\xi_{aer,i}$ d'une espèce i semi-volatile en phase condensée à l'équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse, en fonction de sa pression de vapeur saturante dans les conditions de l'expérience 9, à t_{max} ($T = 30^{\circ}C$, $C_{aer} = 69.23 \mu g/m^3$, et en supposant $M_{aer} = 200 g/mol$).

La Figure V-36 indique que, dans nos conditions expérimentales, toute espèce dont la pression de vapeur saturante est comprise entre 10^{-11} et $2 \cdot 10^{-6}$ atm se trouve théoriquement répartie entre les phases gazeuse et aérosol ; et toute espèce dont la pression de vapeur saturante est supérieure à $2 \cdot 10^{-6}$ atm se trouve théoriquement en phase gazeuse. A titre de comparaison, sur le Tableau V- 4, nous avons listé les pressions de vapeur saturante calculées ou estimées des espèces iodées susceptibles de se former dans nos conditions expérimentales, ainsi que celle de CH_3I .

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES
D'OXYDES D'IODE

Composé	P _{sat} (atm)	T (°C)	Répartition gaz / particule dans nos conditions expérimentales (exp 9)
HI	9,4	30	Gaz
CH ₃ I	0,65	30	Gaz
I ₂ O	0.033	25	Gaz
IO*	0,018	25	Gaz
I ₂ O ₂ *	0.015	25	Gaz
I ₂	5,3.10 ⁻⁴	30	Gaz
ICH ₂ -C(O)OH*	1,5.10 ⁻⁵	25	Gaz
I ₂ O ₅			inconnue
HIO ₃			inconnue
I ₄ O ₉			inconnue
I ₂ O ₅ HIO ₃			inconnue
* : estimé par SPARC-online (http://archemcalc.com/sparc/reference.htm)			

Tableau V- 4 : Pression de vapeur saturante des espèces iodées calculées ou estimées à 25 ou 30°C, et leur répartition estimée d'après l'équilibre thermodynamique dans nos conditions expérimentales

Ce tableau indique que selon cette méthode d'estimation, les composés iodés I₂O, IO, I₂O₂, I₂ et ICH₂-C(O)OH se trouvent en phase gazeuse dans nos conditions expérimentales. Ces résultats confirment donc que même lorsque les particules se forment, une partie de l'iode reste sous forme gazeuse. Néanmoins, les pressions de vapeur des oxydes d'iode supérieurs (I₂O₅, HIO₃, I₄O₉, I₂O₅HIO₃) sont totalement inconnues. Il est intéressant de souligner que la pression de vapeur d'un composé organo-iodé oxydé tel que l'acide iodoacétique (ICH₂-C(O)OH) est 1200 fois plus faible que celle de IO. La présence de ce type de composé peut donner le signal important de CO₂⁺, à la m/z 44 que nous avons observé avec l'AMS. Il est donc fort probable que la formation de ce type de composés soit également responsable de la formation des particules observées dans nos conditions expérimentales.

Il est donc impératif de déterminer les pressions de vapeur saturante des oxydes d'iode, et de développer une méthode pour mesurer en phase gazeuse les concentrations de CH₃I (afin de lever un certain nombre d'hypothèses), et également, les produits iodés restant en phase gazeuse.

6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dégradation de CH_3I , iodure organique le plus abondant présent dans une enceinte de confinement nucléaire accidenté, et mis en évidence le comportement des aérosols d'oxydes d'iode en phase particulaire en créant des conditions expérimentales représentatives de celles d'une enceinte de confinement accidentée. Cet aspect se traduit par l'utilisation d'une lampe UVC capable de produire des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$ dans une concentration de l'ozone représentative que la situation accidentelle nucléaire. Dans lequel, CH_3I est quasi instantanément détruit par les réactions radicalaires à court terme en formant des oxydes d'iode qui, à leur tour, condensent et coagulent.

Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence les conditions indispensables à la formation de particules et d'améliorer la connaissance en terme des influences des différents paramètres (concentrations initiales de CH_3I et d'ozone, humidité relative, lumière...) et de l'évolution granulométrique.

De plus, l'humidité relative et l'ozone sont deux paramètres favorables tant pour la conversion de CH_3I en oxydes d'iode que pour l'agglomération et la compaction des aérosols d'oxydes d'iode. Il en résulte que dans une atmosphère à forte concentration d'ozone et de radicaux libres oxydants, l'oxyde d'iode IO est essentiellement formé par la réaction radicalaire entre les espèces iodées et $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}$, qui ensuite réagit avec l'ozone produisant OIO. D'après la comparaison avec les études dans le domaine atmosphérique, OIO peut être à l'origine de la nucléation, mais également des espèces organo-iodées oxydées telles que des acides organiques iodés.

Au final, la composition chimique des aérosols a été suivie à l'aide de HR-ToF-AMS. Elle ne varie pas en fonction de temps et semble être en cohérence avec la proposition de Jimenez et celle de Holm qui concerne, respectivement, la propriété hygroscopique et structure cristalline des aérosols d'oxydes d'iode.

7 PERSPECTIVES DE TRAVAIL:

Dans un premier temps, le manque de reproductibilité d'une expérience à l'autre devrait pouvoir être amélioré par :

- des mesures directes des concentrations de CH_3I (GC-ECD-FID)
- l'amélioration du système d'injection de CH_3I , afin de le rendre plus reproductible (Saturateur utilisé pour le système PF-RF expliqué dans le chapitre II).

Une fois, ces améliorations mises au point, nous pourrions tester l'influence de la concentration de CH_3I sur une large gamme.

La mesure de l'intensité de la lampe Hg dans la chambre de simulation par spectroradiométrie nous permettra de quantifier les radicaux OH et O.

Durant les expériences, on a voulu paramétrer la chambre à 80°C avec une HR à 60%. Faute de temps et de disponibilité de HR-Tof-AMS, cette initiative n'a pas aboutie. En effet,

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES D'OXYDES D'IODE

les appareils utilisés ne sont pas optimisés à cette température élevée, et, à la sortie de la chambre, l'eau s'est condensée dans le SMPS qui reste à température ambiante. Pour cela, il faudrait ajouter un système qui est capable de sécher l'air ambiant avant l'introduction dans le SMPS.

De plus, le vaporiseur de HR-ToF-AMS a été réglé à 600°C, ce qui a détruit les aérosols formés en petits fragments que nous avons caractérisés. Il serait envisageable d'optimiser la température du vaporiseur de HR-ToF-AMS (afin d'éviter la fragmentation des aérosols) en utilisant un mélange de I₂O₅ (commercialisé) et d'air afin de tenter de caractériser la composition chimique de ces aérosols formés dans la chambre avec cet appareil. Ceci serait possible en nébulisant à 70°C une solution de HIO₃ obtenue à partir de la dissolution de poudre commerciale de I₂O₅, permettant d'obtenir des aérosols de I₂O₅ après déshydratation à 200°C selon Ristovski (2006), grâce aux mécanismes suivants :



Il serait aussi important de déterminer la densité des aérosols formés à partir de I₂O₅, et de la comparer avec le résultat obtenu dans l'expérience 9. Cette comparaison nous aiderait à appréhender le mécanisme de formation des aérosols d'oxydes d'iode à partir des iodures organiques.

Enfin, étant donné que Vuollekoski (Vuollekoski, Kerminen et al. 2009) a déjà observé l'influence significative de H₂SO₄, il serait important de connaître celle de l'acide borique et de l'acide nitrique (présents en fortes quantités dans l'enceinte de confinement) sur la nucléation des oxydes d'iode, qui est largement présent dans un accident grave nucléaire.

8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACKERMAN, M. (1971). "UV-SOLAR RADIATION RELATED TO MESOSPHERIC PROCESSES." MESOSPHERIC MODELS AND RELATED EXPERIMENTS: 149-159.
- CARPENTER, L. J., W. T. STURGES, ET AL. (1999). "SHORT-LIVED ALKYL IODIDES AND BROMIDES AT MACE HEAD, IRELAND: LINKS TO BIOGENIC SOURCES AND HALOGEN OXIDE PRODUCTION." J. GEOPHYS. RES. **104**(1679-1689).
- CHASE, W. (1996). "NIST-JANAF THERMOCHEMICAL TABLES FOR THE IODINE OXIDES." J. PHYS. CHEM. REF. DATA **25**(5).
- DECARLO, P. F., J. R. KIMMEL, ET AL. (2006). "FIELD-DEPLOYABLE, HIGH-RESOLUTION, TIME-OF-FLIGHT AEROSOL MASS SPECTROMETER." ANAL. CHEM. **78**: 8281-8289.
- EDEN, S., P. LIMÃO-VIEIRA, ET AL. (2006). "VUV SPECTROSCOPY OF CH₃CL AND CH₃I." CHEM. PHYS. **331**: 232-244.

CHAPITRE V : RESULTAT DES ETUDES SUR LA FORMATION DE PARTICULES
D'OXYDES D'IODE

- FJELLVAG, H. (1994). "THE CRYSTAL STRUCTURE OF I_2O_4 AND ITS RELATIONS TO OTHER IODINE-OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS." ACTA CHEMICA SCANDINAVIA **48**: 815-822.
- HOLM, J., T. KÄRKELÄ, ET AL. (2011). EXPERIMENTAL STUDY ON IODINE CHEMISTRY (EXSI) -CONTAINMENT EXPERIMENTS WITH METHYL IODIDE. NKS-245.
- JAYNE, J. T., D.C. LEARD, X. ZHANG, P. DAVIDOVITS, K.A. SMITH, C.E. KOLB, AND D.R. WORSNOP (2000). "DEVELOPMENT OF AN AEROSOL MASS SPECTROMETER FOR SIZE AND COMPOSITION. ANALYSIS OF SUBMICRON PARTICLES." AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY **33**: 49-70.
- JIMENEZ, J. L. (2003). "NEW PARTICLE FORMATION FROM PHOTOOXIDATION OF DIODOMETHANE." J. OF GEOPHYSICAL RESEARCH **108**(D10).
- KRAFT, T. (1995). "SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF DIIODINE(V/VII) HEXAOXIDE: AN INTERMEDIATE BETWEEN A MOLECULAR AND A POLYMER SOLID." J. AM. CHEM. SOC **117**: 6795-6796.
- MÄKELÄ, J. M., T. HOFFMANN, C. HOLZKE, M. VA"KEVA", T. SUNI, T. MATTILA, P. P. AALTO, U. TAPPER, E. I. KAUPPINEN, AND C. D. O'DOWD (2002). "BIOGENIC IODINE EMISSIONS AND IDENTIFICATION OF END-PRODUCTS IN COASTAL ULTRAFINE PARTICLES DURING NUCLEATION BURSTS." J. GEOPHYS. RES. **107**((D19)): 8110.
- MILLION, M. E. (1844). ANN. CHIM. PHYS. **12**: 345-353.
- RISTOVSKI, Z. D., C. FLETCHER, ET AL. (2006). "CHARACTERIZATION OF IODINE PARTICLES WITH VOLATILIZATION-HUMIDIFICATION TANDEM DIFFERENTIAL MOBILITY ANALYSER (VH-TDMA), RAMAN AND SEM TECHNIQUES." ATMOS. CHEM. PHYS. **6**: 1481-1508.
- SAUNDERS, R. W. AND J. M. C. PLANE (2006). "FRACTAL GROWTH MODELLING OF I_2O_5 NANOPARTICLES." J. OF AEROSOL SCIENCE **37**: 1737-1749.
- SELTE, K. (1970). "THE CRISTAL STRUCTURE OF I_2O_5 ." ACTA. CHEM. SCAND. **24** (6).
- SUNDER, S. (1985). "RAMAN SPECTRA OF I_4O_9 FORMED BY THE REACTION OF IODINE WITH OZONE." JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY **16**(6).
- VALORSO, R. (2011). DEVELOPPEMENT ET EVALUATION D'UN MODELE EXPLICITE DE FORMATION D'AEROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES : SENSIBILITE AUX PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES.
- VUOLLEKOSKI, H., V.-M. KERMINEN, ET AL. (2009). "IODINE DIOXIDE NUCLEATION SIMULATIONS IN COASTAL AND REMOTE MARINE ENVIRONMENTS." JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH **114**.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Les accidents nucléaires graves se classent au niveau 6 sur l'Échelle internationale des événements nucléaires et sont définis par des rejets importants susceptibles d'exiger l'application intégrale des contre-mesures prévues. Selon la conception et la mesure de sûreté utilisées actuellement sur les réacteurs à eau pressurisée (REP), la filière de réacteur la plus répandue dans le monde ; les équipements de sauvegarde ont pour objectif de confiner le maximum de radioactivité lors d'un accident nucléaire grave. Pour cela, la dépressurisation de l'enceinte de confinement, due à l'accumulation des gaz incondensables, est considérée comme une mesure essentielle pour protéger l'intégralité de l'enceinte. Dans ce cadre, les produits de fission (PF) les plus volatils et radiotoxiques seraient susceptibles de franchir les différentes barrières de confinement (les gaines du combustible, le circuit primaire et l'enceinte de confinement) d'un REP.

Les objectifs de cette thèse étaient d'étudier la cinétique de disparition des iodures organiques en aérosols d'oxydes d'iode dans une enceinte de réacteur nucléaire en situation accidentelle. La bibliographie effectuée au début de ce travail a permis de décrire l'état de l'art des connaissances dans le domaine nucléaire sur la destruction des iodures organiques sous irradiation et la formation des oxydes d'iode en milieu irradiant au cours d'un accident de réacteur. Aussi, nous avons complété ces connaissances avec celles issues du domaine de la chimie atmosphérique car la chimie de formation des oxydes d'iode à partir de la destruction d'iodures organiques est très similaire.

Dans le domaine nucléaire, il ressort de cette synthèse que le peu d'études ayant été effectuées sous irradiation gamma montrent que la cinétique de destruction de CH_3I sous rayonnement gamma est bien caractérisée. En revanche, les projets BIP et NROI, et d'autres études ont découvert des iodures organiques sous les conditions accidentelles, autres que CH_3I , qui sont CH_2I_2 , CHI_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ dont les cinétiques de destructions par les réactions radicalaires demeurent inconnues ; la cinétique de formation et de grossissement des aérosols d'oxydes d'iode à partir d'iodures organiques est inconnue en raison de la complexité expérimentale à implémenter les dispositifs expérimentaux nécessaires sous irradiation gamma. De plus, la spéciation et la répartition en taille des aérosols formés sous irradiation n'ont jamais été caractérisées dans de telles conditions.

Dans le domaine de la chimie atmosphérique, le peu d'études entreprises sur les aérosols iodés ont été réalisées dans les dix dernières années, dans des conditions de chimie atmosphérique différentes des nôtres (températures ambiantes, concentrations différentes) et sont donc difficiles à exploiter directement pour le domaine de la sûreté nucléaire. Toutefois, ces études mettent en évidence que le grossissement d'aérosols iodés se fait à partir du radical IO principalement, radical qui se comporterait comme le plus jeune monomère menant à la formation d'aérosols d'oxydes d'iode. Aussi, les techniques utilisées ainsi que les protocoles expérimentaux associés sont des références importantes.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Dans une première partie, nous avons donc utilisé les moyens expérimentaux du domaine de la chimie atmosphérique afin de réaliser nos objectifs, mais dans des conditions expérimentales représentatives de celle d'un réacteur en situation accidentielle. Pour cela, nous avons d'abord quantifié les voies de destruction des iodures organiques sous irradiation avec le code IODAIR. Les principales voies de destruction seraient leur réaction:

- avec un électron (rayonnement bêta) qui représenterait près de la moitié de la destruction des iodures organiques,
- avec un radical $\cdot\text{O}$ ou $\cdot\text{OH}$ issu de la radiolyse de l'air (et de l'eau) qui pourraient représenter 28% pour le premier et environ 1% pour le second,
- l'influence d'un radical azote a été estimée à près de 3-4%, mais d'après les données de la littérature récente, ce chiffre pourrait être surestimé de plusieurs ordres de grandeurs,
- enfin, la production de radical H aurait une influence négligeable comparée aux autres radicaux (environ 0.1 %).

L'utilisation d'un dispositif expérimental produisant des électrons étant difficile à mettre en œuvre d'un point de vue réglementaire, expérimental et financier, nous avons donc focalisé nos efforts sur la détermination de leur cinétique de destruction via les radicaux O et OH avec un système de Photolyse Flash – Résonance Fluorescente (PF-RF). En effet, même si ces deux radicaux ne semblent pas majoritaires dans la destruction des iodures organiques, l'influence du radical O est tout de même significative. De plus, des lacunes existent dans la littérature concernant la cinétique de destruction via le radical OH dans le domaine de la chimie atmosphérique et également concernant l'influence de la température.

Les cinétiques de destruction de différents iodures organiques ont donc été étudiées, dans une gamme de températures allant de 25°C à 120°C environ, température plus représentative de celle qui régnerait dans l'enceinte de confinement d'un réacteur accidenté. Le tableau ci-dessous récapitule les constantes cinétiques obtenues au cours de ce travail pour lesquelles quatre publications ont été écrites (deux publiées, une en cours de révision et une dernière qui sera soumise prochainement).

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Réaction	Utilité de l'étude	[RI] (molécule cm ⁻³)	Gamme de températures étudiée (K)	k à 25°C (molécule ⁻¹ cm ³ s ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	Type de réaction proposé
CH ₃ I+·OH	validation du montage et du protocole expérimental	6.2 - 60.3 (10 ¹⁴)	295-390	6.18±0.24 (10 ⁻¹⁴)	-10.3	Abstraction d'hydrogène
CH ₂ I ₂ +·OH	Aucune donnée dans la littérature	1.48-8.56 (10 ¹³)	296-374	4.45±0.32 (10 ⁻¹²)	-5.57	Abstraction d'hydrogène
C ₂ H ₅ I+·OH	Caractérisation de l'influence de la température	2.01-10.0 (10 ¹⁴)	297-372	3.24±0.08 (10 ⁻¹³)	-6.9	Abstraction d'hydrogène
1-C ₃ H ₇ I+·OH		0.64-2.57 (10 ¹⁴)	300-370	12.4±0.6 (10 ⁻¹³)	-6.48	Abstraction d'hydrogène
2-C ₃ H ₇ I+·OH		0.63-1.88 (10 ¹⁴)	299-369	13.5±0.7 (10 ⁻¹³)	-4.40	Abstraction d'hydrogène
C ₂ H ₅ I+·O		1.3-5.5 (10 ¹¹)	298-373	3.18±0.06 (10 ⁻¹¹)	1.13	Formation d'un complexe R-I-O
CHI ₃ +·OH	Aucune donnée dans la littérature	4.1-16.5 (10 ¹¹)	298	1.65±0.06 (10 ⁻¹¹)	non déterminée	Abstraction d'hydrogène / Formation d'un complexe
CHI ₃ +·O		0.8-4.75 (10 ¹¹)	298-373	3.18±0.06 (10 ⁻¹¹)	3.59	Formation d'un complexe R-I-O

Ces constantes cinétiques nous ont permis de mener une discussion sur les mécanismes réactionnels de RI+·OH et RI+·O ainsi que sur les conséquences sur les produits formés.

Dans une seconde partie, nous avons comparé les constantes cinétiques concernant la destruction des iodures organiques du code IODAIR et du module IODE du code ASTEC. Etant donné que le premier est un code « mécanistique » avec plusieurs centaines de réactions et le second un code de type « phénoménologique » avec une quarantaine de réactions chimiques, nous avons effectué une inter-comparaison de la cinétique de destruction de CH₃I en phase gazeuse dans le but de mettre en avant les différences et de les expliquer. Il ressort de cette étude que la constante cinétique globale de destruction de CH₃I dans IODAIR (représentant la somme de toutes les cinétiques de destruction via un radical) représente environ 50% de celle utilisée par le code ASTEC/IODE qui a été validée. Les incertitudes restantes sont donc probablement issues de réactions en aval de la destruction de CH₃I, voire de I₂, ainsi que des réactions concernant l'agglomération des oxydes d'iode et leur grossissement qui ne sont pas encore caractérisées dans IODAIR.

Aussi, une étude approfondie sur les réactions productrices et consommatrices des radicaux ·OH et ·O a permis de mettre à jour le rôle dominant de certaines constantes cinétiques et

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

réactions chimiques. Deux mises à jour de réactions chimiques ont été effectuées à partir de la littérature et une nouvelle réaction a été ajoutée. Ces réactions sont synthétisées dans le tableau ci-dessous et leur impact sur la production d'oxydes d'iode a été évalué.

	Avant	Mise à jour
$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	** 6.78×10^{-31}	* 2.8×10^{-11}
$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	** 6.59×10^{-30}	** 3.31×10^{-30}
$\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2 \rightarrow \text{IO} + \text{HCHO}$	non prise en compte	* 4.0×10^{-13}
* deuxième ordre ($\text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)		
** troisième ordre ($\text{cm}^6 \text{molecule}^{-2} \text{s}^{-1}$)		

Il ressort des études effectuées que le changement des cinétiques des deux premières réactions n'a pas un impact significatif sur la production d'oxydes d'iode. En revanche, la réaction concernant $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ a un impact tout à fait significatif sur la disparition des espèces iodées volatiles et sur la formation d'oxydes d'iode. Il est donc tout à fait justifié de mettre à jour le code IODAIR avec cette réaction qui permet de compléter la modélisation de la chimie de l'iode avec ce code et de le rendre plus pertinent.

L'influence de la concentration initiale des iodures organiques et de leur spéciation sur la production des oxydes d'iode a aussi été étudiée avec ce code. Les simulations réalisées avec IODAIR en conditions représentatives d'une enceinte de confinement en situation d'accident montrent qu'une fraction très importante des iodures organiques est convertie en oxydes d'iode, ce qui est cohérent avec les études expérimentales sur le sujet.

Après avoir étudié la partie « amont » de la formation des oxydes d'iode, la troisième partie de cette thèse traite la partie « aval », c'est-à-dire la problématique du grossissement d'aérosols d'oxyde d'iode en conditions représentatives d'un accident de réacteur.

Nous avons utilisé une chambre de simulation atmosphérique qui nous permet d'utiliser l'appareillage nécessaire à la détection de la formation des particules d'oxydes d'iode à partir de la destruction de CH_3I . Nous avons effectué des mesures de la granulométrie et de composition chimique des particules formées à l'aide d'un « Scanning Mobility Particle Sizer » (SMPS) et d'un spectromètre de masse aérosol (HR-ToF-AMS). Nous avons étudié l'influence de différents paramètres tels que l'humidité relative, les concentrations d'ozone (permettant de produire les radicaux $\cdot\text{O}$ et $\cdot\text{OH}$ sous rayonnement UV-C), et l'effet du rayonnement UV-C sur la formation de particules.

Les aérosols sont formés dès le début de la réaction, leurs diamètres sont initialement inférieurs à 10 nm et évoluent rapidement par condensation ou coagulation jusqu'à des tailles allant de 100 à 400 nm. Nous avons montré que la photolyse, l'humidité relative et l'ozone sont des paramètres indispensables à la formation des particules.

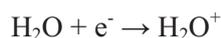
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

La densité des particules formées évolue (en décroissant) au cours du temps. Au vu de l'ensemble de ces observations et de la densité initiale de $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (proche de la densité théorique) obtenue dans notre expérience, il est probable que les nanoparticules formées initialement dans notre système soient assez proches de la forme sphérique, et qu'au cours du temps, leur coagulation se fasse par agglomérations successives et donne lieu à des structures ramifiées, qui occupent un volume de plus en plus important, expliquant la diminution de leur densité.

La composition chimique des aérosols formés indique qu'ils sont des oxydes d'iode, qui contiennent également des acides organiques. Il est donc possible que les espèces iodées responsables de la nucléation soient non seulement des oxydes d'iode I_xO_y formés par réactivité de CH_3I , mais également des espèces organo-iodées oxydées telles que des acides organiques iodés.

Plusieurs perspectives de travail ont été identifiées et sont résumées ci-dessous.

Une autre réaction chimique ne figure pas dans IODAIR:



Comme H_2O^+ est un précurseur des radicaux $\cdot\text{OH}$ via la réaction $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \cdot\text{OH}$, il serait intéressant d'inclure cette réaction et sa cinétique dans IODAIR afin d'évaluer son influence sur la chimie de l'iode dans IODAIR.

Concernant l'étude du grossissement des aérosols d'oxydes d'iode, le développement d'une technique de mesure en ligne de CH_3I est nécessaire afin de réduire les incertitudes que nous avons obtenues sur nos expériences et leur reproductibilité.

Il serait également intéressant d'étudier l'influence de la température sur le grossissement des aérosols d'oxydes d'iode afin d'être dans des conditions plus représentatives d'un accident de réacteur. La tentative que nous avons effectuée (à 80°C et 60% d'humidité relative) n'a pas permis d'aboutir car, à la sortie de la chambre, l'eau s'est condensée dans le SMPS qui reste à température ambiante. Il faudrait donc imaginer un système permettant de sécher l'air ambiant avant son introduction dans le SMPS, à condition que ce soit un système non destructif.

De plus, le vaporiseur de HR-ToF-AMS a été réglé à 600°C , ce qui a fragmenté les molécules présentes sur les aérosols formés. Il serait envisageable d'optimiser la température du vaporiseur de HR-ToF-AMS (afin de minimiser la fragmentation) en utilisant un mélange de I_2O_5 (commercialisé) et d'air afin de tenter de caractériser la composition chimique de ces aérosols formés dans la chambre de simulation. Ceci serait possible en nébulisant à 70°C une solution de HIO_3 obtenue à partir de la dissolution dans l'eau de poudre commerciale de I_2O_5 , permettant d'obtenir des aérosols de I_2O_5 après déshydratation à 200°C selon Ristovski (2006), grâce aux mécanismes suivants :



CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES



Il serait aussi important de déterminer la densité des aérosols formés à partir de I_2O_5 , et de la comparer avec le résultat obtenu dans ce travail. Cette comparaison nous aiderait à appréhender le mécanisme de formation des aérosols d'oxydes d'iode à partir des iodures organiques.

La présence de l'acide carboné sur les aérosols a été identifiée dans ce travail, donc le mécanisme demeure encore ambigu. Toutefois il y a deux possibilités, l'oxydation de CH_3I induit la formation de l'acide carboné ou la condensation d'acides organiques présents en phase gazeuse. Afin de vérifier cela, il serait important de mesurer la composition des aérosols en remplaçant CH_3I par I_2 .

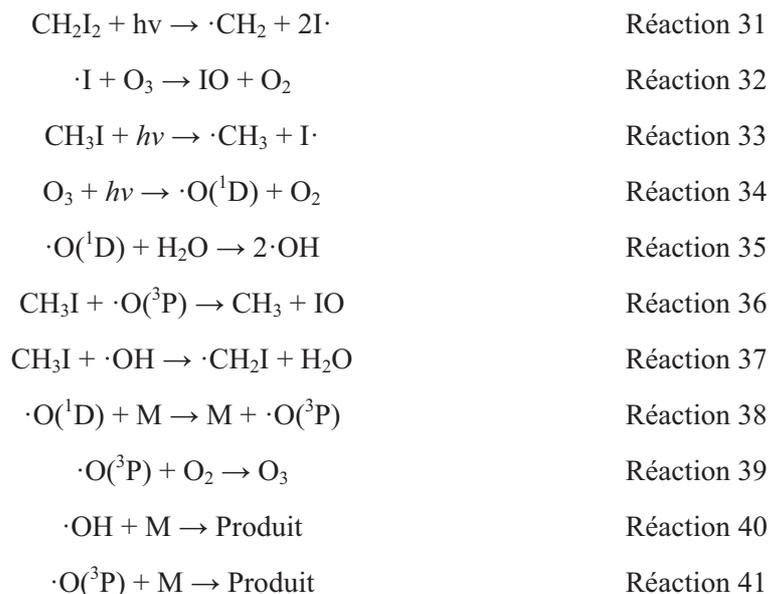
Enfin, étant donné que Vuollekoski {Vuollekoski, 2009 #248} a déjà observé l'influence significative de H_2SO_4 sur la formation d'oxydes d'iode il serait également important de connaître celle de l'acide borique et de l'acide nitrique sur la nucléation des oxydes d'iode, qui sont largement présents dans l'enceinte de confinement en cas d'accident grave nucléaire.

ANNEXE I : SCENARIO D'UN ACCIDENT GRAVE DE FUSION DU CŒUR (SIMULE PAR ASTEC)

ASTEC

Voici un scénario complet d'un accident grave simulé par le code ASTEC. L'événement initiateur de l'accident étudié est la perte d'alimentation en eau des générateurs de vapeur. On suppose la défaillance de quasiment tous les systèmes de sauvegarde hormis les soupapes de sécurité du circuit primaire et l'aspersion dans l'enceinte. La chaleur dégagée par le combustible du cœur n'étant plus évacuée par le générateur de vapeur, l'eau dans le circuit primaire s'échauffe progressivement et se vaporise, la pression monte sous l'effet de cette vaporisation. Des soupapes de sécurité s'ouvrent dès que la pression atteinte 170 bars et la vapeur d'eau s'échappe dans l'enceinte. La pression s'échappe alors dans le circuit primaire et augmente dans l'enceinte. Le système d'aspersion d'eau dans l'enceinte va limiter cette pressurisation, il se déclenche une heure après le début de l'accident. A cet instant, le circuit primaire est quasiment entièrement en vapeur, dans la cuve, l'eau continue à se vaporiser sous l'effet de la chaleur dégagée par le cœur. Les parties métalliques s'échauffent et s'oxydent en présence de la vapeur d'eau, produisant ainsi de l'hydrogène. Des produits radioactifs, comme l'iode, sont relâchés du combustible, typiquement 10kg d'iode au bout de 3 heures, pour un cœur en fonctionnement dont environ 5% d'iode 131. Près de 400 kg d'hydrogène se dégagent dans l'enceinte, des dispositifs de sécurité appelés re-combineurs en transforment une partie en eau et réduisent ainsi le risque d'explosion en cas de concentration locale d'hydrogène trop élevée. Au-delà d'une température de l'ordre de 2200°C, les matériaux du cœur fondent et commencent à s'écouler. Il forme une nappe appelé corium qui se répand à près de 3000°C dans le fond de la cuve et vaporise l'eau restante. 4 heures après le début de l'accident la paroi du fond de cuve s'est fortement échauffée et rompt. Environ 40 tonnes de corium s'écoulent hors de la cuve et érode le béton du radier, ce béton relâche alors des gaz comme le monoxyde de carbone (CO) qui font monter la pression dans l'enceinte. Cette élévation de pression ne peut plus être compensée par le système aspersion, ces gaz étant incondensables à la vapeur d'eau. La pression atteint 5 bars après 4 jours. Une procédure ultime de dépressurisation de l'enceinte à travers des filtres spécifiques, permet de réduire la pression afin d'éviter tout risque de rupture. A ce moment de l'accident, le corium sur le radier s'est refroidi et sa progression est quasiment stoppée. La grande majorité des produits radioactifs s'est déposée dans l'enceinte, une partie de l'iode déposé est réémis par les surfaces.

ANNEXE II : CALCUL POUR LA COMPARAISON DE VITESSES CINETIQUE DE DESTRUCTION DE CH₃I DANS LA CHAMBRE DE SIMULATION



Les trois expressions de la destruction selon nos conditions expérimentales, 15ppb de CH₃I, 60 HR% et 2ppm de l'ozone sont :

$$V_3 = J_{\text{CH}_3\text{I}}[\text{CH}_3\text{I}]$$

$$V_6 = k_6[\text{CH}_3\text{I}][\cdot\text{O}({}^3\text{P})]$$

$$V_7 = k_7[\text{CH}_3\text{I}][\cdot\text{OH}]$$

- Destruction par photolyse (Réaction 33)

$$V_3 = J_{\text{CH}_3\text{I}}[\text{CH}_3\text{I}]$$

$$\text{D'où } J_{\text{CH}_3\text{I}} = I_{254\text{nm}} \sigma_{\text{O}_3 254\text{nm}} \phi_{\text{O}({}^1\text{D}) 254\text{nm}}$$

$J_{\text{CH}_3\text{I}}$: Fluence

$I_{254\text{nm}}$: Intensité de lumière à 254nm

$\sigma_{\text{O}_3 254\text{nm}}$: Section efficace de l'ozone à 254nm

$\phi_{\text{O}({}^1\text{D}) 254\text{nm}}$: Rendement quantique de O(¹D) à 254nm

- Destruction par radical ·OH (Réaction 37)

$$V_7 = k_7[\text{CH}_3\text{I}][\cdot\text{OH}]$$

ANNEXE II

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = 2k_5[O(^1D)][H_2O] - k_7[CH_3I][\cdot OH] - k_{10}[M][\cdot OH]$$

$$\text{D'où, à l'équilibre : } [\cdot OH] = \frac{2k_5[O(^1D)][H_2O]}{k_7[CH_3I] + k_{10}[M]}$$

Dans cette équation, il y a une inconnue, qui est la concentration de $O(^1D)$.

Dans notre système cette concentration peut être calculée à l'équilibre :

$$\frac{d[O(^1D)]}{dt} = J_{O(^1D)}[O_3] - k_5[O(^1D)][H_2O] - k_8[O(^1D)][M] = 0$$

$$\text{D'où } [O(^1D)] = \frac{J_{O(^1D)}[O_3]}{k_5[H_2O] + k_8[M]}$$

La concentration de radical $\cdot OH$ peut donc être exprimée par :

$$[\cdot OH] = \frac{2k_5[H_2O]J_{O(^1D)}[O_3]}{(k_7[CH_3I] + k_{10}[M])(k_5[H_2O] + k_8[M])}$$

$$\text{soit } V_7 = k_7[CH_3I] \frac{2k_5[H_2O]J_{O(^1D)}[O_3]}{(k_7[CH_3I] + k_{10}[M])(k_5[H_2O] + k_8[M])}$$

- Destruction par radical $\cdot O$ (Réaction 36)

$$V_6 = k_6[CH_3I][O(^3P)]$$

$$\frac{d[O(^3P)]}{dt} = k_8[M][O(^1D)] - k_6[O(^3P)][CH_3I] - k_9[O(^3P)][O_2] - k_{11}[O(^3P)][M]$$

$$\text{D'où à l'équilibre } [O(^3P)] = \frac{k_8[M][O(^1D)]}{k_6[CH_3I] + k_9[O_2] + k_{11}[M]}$$

$$\text{soit } V_6 = k_6 \frac{k_8[M]J_{O(^1D)}[O_3]}{(k_6[CH_3I] + k_9[O_2] + k_{11}[M])(k_5[H_2O] + k_8[M])} [CH_3I]$$

Dans chacune de ces expressions, en les développant, nous retrouvons le terme d'intensité de lumière qui gouverne la production des radicaux (dans notre système la production de radicaux $\cdot OH$ est proportionnellement liée à la production de $\cdot O$). Etant donné que l'intensité de lumière n'est pas homogène sur l'ensemble de l'espace dans la chambre à cause du positionnement de la lampe asymétrique, pour pallier à cette difficulté d'inhomogénéité, nous mettons ce terme en facteur et comparons les restes.

Ici, nous comparons d'abord V_6 et V_7 :

ANNEXE II

$$\frac{V_6}{V_7} = k_6 \frac{k_8[M]}{(k_6[CH_3I] + k_9[O_2] + k_{11}[M])} * \frac{(k_7[CH_3I] + k_{10}[M])}{k_7 2k_5[H_2O]}$$

Pour les constantes cinétiques des Réaction 40 et Réaction 41, nous les avons calculées avec le temps de décroissance des radicaux $\cdot OH$ et $\cdot O$ en absence de réactif iodé car les concentrations de l'air ambiant et des radicaux $\cdot OH$ et $\cdot O$ sont connues. (Voir le chapitre III)

Dans notre système PF-RF, k_{10} et k_{11} valent $2.08 \times 10^{-28} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1}$, $2.76 \times 10^{-26} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1}$, respectivement. En faisant l'hypothèse que nous sommes à l'équilibre dans la chambre de nucléation, on peut donc en déduire que, dans les conditions CH_3I 15ppb, HR 60%, O_3 2ppm, à $30^\circ C$, $V_6/V_7 = 2.25$. Ces deux réactions ont donc une influence similaire sur la destruction de CH_3I . Dans les conditions CH_3I 15ppb, HR 15%, O_3 2ppm, à $30^\circ C$, ce ratio V_6/V_7 est 9.02 car moins d'eau est présente.

Ensuite, nous avons comparé V_7 et V_3 :

$$\frac{V_7}{V_3} = k_7 \frac{2k_5[H_2O][O_3]}{(k_7[CH_3I] + k_{10}[M])(k_5[H_2O] + k_8[M])} * \frac{\sigma_{O_3, 254nm} \phi_{O(^1D), 254nm}}{\sigma_{CH_3I, 254nm} \phi_{CH_3I, 254nm}}$$

Nous avons obtenu que le rapport de V_7/V_3 vaut 2.14×10^{14} et 2.61×10^{15} pour les conditions CH_3I 15ppb, HR 60%, O_3 2ppm, à $30^\circ C$ et les conditions CH_3I 15ppb, HR 15%, O_3 2ppm, à $30^\circ C$, respectivement.

On en résulte que $V_7 \approx V_6 \gg V_3$, donc numériquement on a reproduit la même tendance que démontrée par les expériences car :

- $V_7 \approx V_6$: une basse humidité relative augmente le rapport de V_6/V_7 de 2.25 à 9.02, c'est-à-dire l'humidité relative favorise la destruction de CH_3I par le radical $\cdot OH$, donc la formation des oxydes d'iode, ce qui correspond bien à l'influence de l'eau que l'on a déduit expérimentalement auparavant.
- $V_6 \gg V_3$: la réaction radicalaire de consommation de CH_3I par $\cdot O$ en provenance de la photodissociation de l'ozone est largement plus rapide que celle de photodissociation de CH_3I , ce qui correspond au fait qu'en absence de l'ozone la formation des aérosols est extrêmement lente.

ANNEXE III : MODELE IODAIR EN FACSIMILE

IODAIR

* GAS PHASE MODEL;
 * CREATED BY ANANDHI 2000;
 * Gas Model - ThesisAnandhi+CH3ILast;
 * Modified 2002 March;

* OPENING OF THE .OUT FILE;
 EXECUTE OPEN 8 "results_IODAIR.OUT" ;

* Autorization of some symbols used with variables;
 PERMIT + - * < >;

PARAMETER DOSERATE 3.6 P 1.7 TEMP1 90.0 ;
 * DR in kGy/h ; P in pascals and TEMP1 in celcius ;

PARAMETER I2G0 0. CH3IG0 1E-6;
 PARAMETER N2Frac 0.52 O2Frac 0.13 SVac 0. SVpaint 0.;
 PARAMETER H2OFrac 0.35 H2Frac 0.0 H2surH2O SVag 0. STEEL 0.;

PARAMETER KadsO3 0.0 KadsNO2 0.0 ;

PARAMETER KadsIONO2Ac 0 KadsI2 0;
 * estimated coefficient for HI adsorption;
 PARAMETER KS 5E-05;

PARAMETER VG 2.8 VL 2. AGL 0.0;* volumes en litre;
 * AGL : interfacial gas-liquid area ;

* COMMENTAIRES SUR LES DEFINITIONS DES CONDITIONS INITIALES;
 * DOSERATE in kGy/h, 1 Gy = 1E-3 J/g, 1 rad = 0.625 * 1E14 eV/g;
 * PRA = aqueous production rate;
 * PRG = gas production rate;
 * TIME in second, DOSE in kGy;

* MOLAR FRACTIONS;
 * N2Frac is a molar (or volumic) fraction;
 * air synthetique : 80% N2, 20.0% O2 => ;
 * air humide : 30% H2O, 56.0% N2 et 14.0% O2;

ANNEXE III

- * air + H2 : 4 % H2, 76.8% N2 et 19.2% O2;
- * air + humide + H2 : 30% H2O, 04.0% H2 et 52.8% N2 et 13.2% O2;

- * ac = acier, ag = argent, paint = peinture;
- * S = 3 cm² (ou 3.10⁻⁴ m²) et V = 1 Litre (ou 1m⁻³)=> S/V = 0.3 ;

- * Coeff d'adsorption de O3 sur les surfaces acier/Ag/peinture;
- * Steel : KadsO3Ac = 3E-7 dm.s-1 à 293K;* 5E-5 = à 353K;
- * Paint : KadsO3paint = 6E-7 dm.s-1 à 293K;*3E-2 = à 353K;
- * Hyp: valeurs à 403K = valeurs à 353K;

*-----;

- * Definition des espèces non iodées à l'état gazeux + I2O4S;
- VARIABLE N2G O2G H2OG H2G CO2G CH4G O3G;
- VARIABLE N2G+ N2G* NG+ NG O2G+ O2G* O2G- OG+ OG* OG;
- VARIABLE H2OG+ OHG+ H2G+ HG OHG EG- H3OG+ H2O2G NOG N2O4G;
- VARIABLE HNO3G NO2G NO3G N2OG N2O5G NO2G- NO3G- CO2G- COG CH3G;
- VARIABLE CH2G CNG IIPSN HNO2G PO43- NO3aG OHG- Hlads;
- VARIABLE CH3O2G CH2OG CH3OHG CH2OHG CH3OG;
- VARIABLE HCNG HCHOH CH3ONO2G CH3ONOG CH3O2NO2G C2H6O2G CH3NOG;

- * Definition des espèces iodées à l'état gazeux ;
- VARIABLE I2G I2adsG HOIG IG HIG IOG OIOG IOIOG IOOIG I2O4S IG- I2O3G;
- VARIABLE INOG INO2G IONOG IONO2G produits IOx;
- VARIABLE CH3IG CH2IG CH2I2G ICH2O2G ICH2OHG;

- * Autres espèces;
- VARIABLE HO2NO2G HCOG CH3OOHG CH3NG HCO2HG;
- VARIABLE HO2G HNOG NOG+ NOG- O3G- HG* NO2G+ N3G+;

- * Definition des espèces en phase liquide;
- VARIABLE OI I I2- IO-2 I2 HOI HO3 OH- I- I3- OI-;
- VARIABLE HOI- MEK PROD IO2H OH- E- HO2 O- H OH O2- O3- I2OH- I2B-;
- VARIABLE HO2- H2O2 H2O3 IWET TRAP IO2- IO3- H3PO4 H2PO4- HPO42-;
- VARIABLE PO42- H2PO4 HPO4- M+ M2+ HIO3- IO2 CO2 CH3O2 CH3OOH CH2O;
- VARIABLE CH2OH HCO2H NO3 NO3- NO2 NO2- NO HNO3 HNO3- HNO2 N2O3 O3;
- VARIABLE CO2H I2O2 IO INO2 INO3 HI HOIOH IO3 N O H2 O2 I2O3 I2S IS;
- VARIABLE HOIIPSN IOIPSN HIIPSN INO2IPSN INO3IPSN I2O2IPSN IO2IPSN;
- VARIABLE I2O3IPSN I2IPSN Products LEAK LEAKI2 CH3OH CH2OHOH;

PARAMETER <2000> WORK;

- * Definition of the perfect gaz parameters;

ANNEXE III

PARAMETER MOLE 6.022E23 R 8.314 M TEMP TotFrac;

* MOLE = Avogadro number, TEMP (K), P (bars), R (J/Mol/K);

* M (Mol/L) = Third body concentration in gas phase;

PARAMETER PRA PRGpart PRG DOSE O3+NO2G ;

* -----;

* Number of mole of H2O in 1 liter of pure H2O;

PARAMETER H2O 55.56 H+;

* Initial concentrations in gas phase;

PARAMETER N2G0 O2G0 H2G0 H2OG0 ;

* Molar gas composition calculation;

PARAMETER N2MOLE O2MOLE H2OMOLE;

PARAMETER CH3IMOLE H2MOLE I2MOLE TOTMOLE;

* Molar fractions in gas phase;

PARAMETER N2F O2F H2OF H2F I2F CH3IF;

* molar weight of the gaseous mixture in g/Mol;

PARAMETER MWpart MW;

* molar weight in g/Mol;

PARAMETER MN2 28 MO2 32 MH2O 18 MI2 254 MH2 2 MCH3I 141.9;

* weight fractions;

PARAMETER WN2 WO2 WH2O WH2 WI2 WCH3I;

* Energy fractions absorbed;

PARAMETER FrN2 FrO2 FrH2O FrH2 FrCH3I;

* G-values for pure N2 gas;

PARAMETER GN2G+ 2.27 GEG-<N> 2.96 GNG+ 0.69 GNG 3.05 GN2G* 0.29;

PARAMETER GN2G -5.61;

* G-values for pure O2 gas;

PARAMETER GO2G+ 2.07 GEG-<O> 3.3 GOG+<O> 1.23 GOG<O> 1.41;

PARAMETER GO2G* 1.897 GOG* 0.18 GO2G -5.377;

* G-values for pure H2 gas;

PARAMETER GH2G+<H> 2.58 GEG-<H> 2.75 GHG<H> 3.56 GHG+<H> 0.17;

PARAMETER GHG* 0.62 GH2G<H> -6.14;

* G-values for pure water vapour;

ANNEXE III

PARAMETER GEG-<H2O> 3.3 GHG<H2O> 4.07 GOHG 4.17 GOG<H2O> 0.46;
PARAMETER GH2OG+ 1.99 GH2G<H2O> 0.51 GH2G+<H2O> 0.01;
PARAMETER GOG+<H2O> 0.06 GHG+<H2O> 0.67;
PARAMETER GOHG+ 0.57 GH2OG -7.25;

* Gas mass attenuation coefficients at 1.250 MeV;

PARAMETER EN2G 5.69E-2 EO2G 5.70E-2 EH2OG 6.32E-2 EH2G 1.13E-1;
PARAMETER ECH3IG 5.29E-2 TOTEN TOTENpart;

* Units of E(XY)G: cm²/g;

PARAMETER IPC ISUMG1 ISUMG2 ISUMG3 ISUMG;

* ISUMGpart1 et ISUMGpart2 = termes intermédiaires pour le calcul;

* de ISUMG;

PARAMETER ISUM1 ISUM2 ISUM3 ISUM4 ISUM;

* ISUM1, ISUM2, ISUM3, ISUM = termes intermédiaires;

PARAMETER ITOTpart ITOT;

* ITOTpart = terme intermédiaire pour le calcul de ITOT;

* Termes intermédiaires dans le calcul des vitesses de production;

* radiolytique;

PARAMETER SOG SOG+ SH2G+ SH2G SHG SEG-part SEG- SH3OG+;

* DEFINITION OF ALL REACTIONS FLOW;

PARAMETER G1 G2 G3 G4 G5 G6 G7;

PARAMETER G8 G9 G10 G11 G12 G13 G14 G15 G16;

PARAMETER G17 G18 G19 G20A G23D;

PARAMETER G20B G21 G22A G22B G23A G23B G23B1 G23B2 G23C G24;

PARAMETER G25A G25B G26 G27A G27B G27C G27D G29 G30 G31 G32 G33;

PARAMETER G35 G37 G38 G39 G40 G41 G42 G43 G44 G45 G46 G47 G48A;

PARAMETER G48B G49 G50 G51 G52 G53 G54 G55 G56 G57 G58 G59 G60 G61;

PARAMETER G62 G63 G64A G64B G64C G65 G66 G67 G68 G69 G70 G71 G72;

PARAMETER G73 G74 G75 G76 G77 G78A G78B G79A G79B G80 G81A G81B G82;

PARAMETER G83 G85 G86 G87 G88 G89 G90A G90B G91A G91B G92 G93 G94;

PARAMETER G95A G95B G95C G95D G96 G97 G98 G99 G100 G102 G103;

PARAMETER G104 G105 G106 G107 G108 G109A G109B G110 G111 G112 G112F;

PARAMETER G112R G113 G114 G115 G116 G117 G118A G118B G118C G118D;

PARAMETER G119 G120A G120B G120C G121 G122 G123 G124A G124B G125;

PARAMETER G126 G127 G128 G129 G130 G131 G132 G133 G134 G135 G136;

PARAMETER G137 G138 G139 G140 G141 G142 G143 G144 G145 G146 G147;

PARAMETER G148 G149 G150 G151 G152 G153 G154 G155 G156 G157 G158;

PARAMETER G159 G160 G161 G162 G163 G164 G165 G166 G167 G168 G169;

PARAMETER G170 G171 G172 G173 G174 G175 G176 G177 G178 G179 G180;

ANNEXE III

PARAMETER G181 G182 G183 G184 G185 G186 G187 G188 G189 G190 G191;
PARAMETER G192 G193 G194 G196 G197 G198 G199 G200 G201 G202 G203;
PARAMETER G204 G205 G206 G207 G208 G209 G210 G211 G212 G213 G214;
PARAMETER G215 G216 G217 G218 G219 G220 G221 G222 G223 G224 G225;
PARAMETER G226 G227 G228 G229 G230 G231 G232 G233 G234 G235 G236;
PARAMETER G237 G238 G239 G240 G241 G242 G243 G244 G245 G246 G247;
PARAMETER G248 G249 G250 G251 G252 G253 G254 G255 G256 G257;
PARAMETER OZ1bis OZ1 OZ2 OZ3 OZ4 G258 G259 G260 G261 G262 G263;
PARAMETER G264 G265 G266 G267 G268 G269 G270 G271 G272 G273 G274;
PARAMETER G275 G276 G277 G278 G279 G280 G281 G282 G283 G284 G285;
PARAMETER G286 G287 G288 G289 G290 G291 G292 G293 G294 G295 G296;
PARAMETER G297 G298 G299 G300 G301 G302 G303 G304 G305 G306 G307;
PARAMETER G308 G309 G310 G311 G312 G313 G314;
PARAMETER CTA CTB CTC CT1 CT2 CT3 CT4 CT5 CT6 CT7 CT8 CT9 CT10;
PARAMETER CT11 CT12 CT13 CT14 CT15 CT16 CT17 CT18 CT19 CT20 CT21;
PARAMETER CT22 CT23 CT24 CT25 CT26 CT27 CT28 CT29 CT30 CT31 CT32;
PARAMETER CT33 CT34 CT35 CT36 CT37 CT38 CT39 CT40 CT41 CT42 CT43;
PARAMETER VOLRATE FTR;
PARAMETER SS1 SS2 SS3 SS4 SS5 SS6 SS7 SS8 SS9 SS10 SS11 SS12 SS13;
PARAMETER SS14 SS15 SS16 SS17 SS18 S19 SS20 SS21 SS22 VDS 0.01;
PARAMETER P1 P2 I2paint;

* DEFINITION OF GLOBAL RATE CONSTANTS;

PARAMETER KG1 KG2 KG3 KG4 KG5 KG6 KG7 KG8 KG9 KG10 KG11 KG12;
PARAMETER KG13 KG14 KG15 KG16 KG17 KG18 KG19 KG20A KG20B KG21;
PARAMETER KG22A KG22B KG23A KG23BF KG23BR KG23C KG24 KG25A;
PARAMETER KG25B KG26 KG27A KG27B KG27C KG27D KG29 KG30 KG31;
PARAMETER KG32 KG33 KG34 KG35 KG37 KG38 KG39 KG40 KG41 KG42;
PARAMETER KG43 KG44 KG45 KG46 KG47 KG48A KG48B KG49 KG50 KG51;
PARAMETER KG52 KG53 KG54 KG55 KG56 KG57 KG58 KG60 KG61 KG62;
PARAMETER KG63 KG64A KG64B KG64C KG65 KG66 KG67 KG68 KG69;
PARAMETER KG71 KG72 KG73 KG74 KG75 KG76 KG70;
PARAMETER KG77 KG78A KG78B KG79A KG79B KG80 KG81A KG81B KG82;
PARAMETER KG83 KG85 KG86 KG87 KG88 KG89 KG90A KG90B KG91A KG91B;
PARAMETER KG92 KG93 KG94 KG95A KG95B KG95C KG95D KG96 KG97 KG98;
PARAMETER KG99 KG100 KG102 KG103 KG104 KG105 KG106 KG107;
PARAMETER KG108 KG109A KG109B KG110 KG111 KG112F KG112R KG113;
PARAMETER KG114 KG115 KG116 KG117 KG118 KG118A KG118B KG118C;
PARAMETER KG118D KG119 KG120 KG120A KG120B;
PARAMETER KG121 KG122 KG123 KG124A KG124B KG125 KG126;
PARAMETER KG127 KG128 KG129 KG130 KG131 KG132 KG133 KG134 KG135;
PARAMETER KG136 KG137 KG138 KG139 KG140 KG141 KG142 KG143 KG144;
PARAMETER KG145 KG146 KG147 KG148 KG149 KG150 KG151 KG152 KG153;
PARAMETER KG154 KG155 KG156 KG157 KG158 KG159 KG160 KG161 KG162;

ANNEXE III

PARAMETER KG163 KG164 KG165 KG166 KG167 KG168 KG169 KG170 KG171;
PARAMETER KG172 KG173 KG174 KG175 KG176 KG177 KG178 KG179 KG180;
PARAMETER KG181 KG182 KG183 KG185 KG186 KG187 KG188 KG189;
PARAMETER KG190 KG191 KG192 KG193 KG194 KG196 KG197 KG198;
PARAMETER KG199 KG200 KG201 KG202 KG203 KG204 KG205 KG206 KG207;
PARAMETER KG208 KG209 KG210 KG211 KG212 KG213 KG214 KG215 KG216;
PARAMETER KG217 KG218 KG219 KG220 KG221 KG222 KG223 KG224 KG225;
PARAMETER KG226 KG227 KG228 KG229 KG230 KG231 KG232 KG233 KG234;
PARAMETER KG235 KG236 KG237 KG238 KG118D KG248 KG184 KG248;
PARAMETER KG239 KG240 KG241 KG242 KG243 KG244 KG245 KG246 KG247;
PARAMETER KG249 KG250 KG251 KG252 KG253 KG254;
PARAMETER PR1 PR2 PR3 PR4 PR5 PR6 PR7 PR8 PR9 PR10 PR11 PR12;
PARAMETER PR13 PR14 PR15 PR16 PR17 PR18 PR19 PR20 PR21 PR22 PR23;
PARAMETER PR24 PR25 PR26 KG255 KG256 KG257 KG258 KG259 KG260;
PARAMETER KG261 KG262 KG263 KG264 KG265 KG266 KG267 KG268 KG269;
PARAMETER KG270 KG271 KG272 KG273 KG274 KG275 KG276 KG277 KG278;
PARAMETER KG279 KG280 KG281 KG282 KG283 KG284 KG285 KG286 KG287;
PARAMETER KG288 KG289 KG290 KG291 KG292 KG293 KG294 KG295 KG296;
PARAMETER KG297 KG298 KG299 KG300 KG301 KG302 KG303 KG304 KG305;
PARAMETER KG306 KG307 KG308 KG309 KG310 KG311 KG312 KG313 KG314;
PARAMETER KG315;

* HNO₃G transfer to the aqueous phase;

PARAMETER NI1 NI2;

PARAMETER I2fraction CH3Ifraction;

* IPSN Experiments;

PARAMETER IPSN 0 AGL1 0E-3 IPSNGpart1 IPSNGpart2;

PARAMETER IPSNGpart3 IPSNG;

* Turning compents of the model on/off;

PARAMETER GAS 1;

* VENTING OF AIRBORNE IODINE;

PARAMETER FLOW 0E-2 LEAKRATE 0E-03;

* Leak rate = 1.2E-7;

* Mass Balance of Species;

* DEFINITION OF THE BOUNDARIES CONDITIONS WITH "INITIAL" ROUTINE ;

COMPILE INITIAL;

* O2Frac = (1 - H2Frac) * O2Frac;

ANNEXE III

```

* N2Frac = (1 - H2Frac) * N2Frac;
* H2OFrac = (1 - H2Frac) * H2OFrac;

* INITIAL TOTAL CONCENTRATION;
* -----;
TEMP = TEMP1 + 273.15;
*M = P * 1E5 * VG * 1E-3 / (R * TEMP); ( VG erreur Modified ZHANG 2012)
M = P * 1E5 * 1E-3 / (R * TEMP);
* => P = 101325 Pa and VG = 10-3 m3, M is expressed in Mol/L;

* SPECIES CONCENTRATION;
* -----;
* O2Frac is a molar (or volumic) fraction;
O2G0 = O2Frac * M;
N2G0 = N2Frac * M;
H2G0 = H2Frac * M;
H2OG0 = H2OFrac * M;

O2G = O2G0;
N2G = N2G0;
H2G = H2G0;
H2OG = H2OG0;
I2G = I2G0;
CH3IG = CH3IG0;
**,

* DEF. OF THE "GENERAL" ROUTINE (CALCULATION OF MOL/VOL FRACTION);
* Calculation of the parameters which depend on the variables;
* and whose values are needed during integration process;

COMPILE GENERAL;

DOSE = DOSERATE * TIME/3600;
* TIME est exprimé en secondes;
VOLRATE = CTA * 60 ;
* CTA en Mol/s;
* Iodine Volatilization Rate (Mol/min);

* GAS COMPOSITION CALCULATION;
* -----;
* Mole number of each specie;
O2MOLE = O2G * VG;
N2MOLE = N2G * VG;
H2OMOLE = H2OG * VG;

```

ANNEXE III

$$H2MOLE = H2G * VG;$$

$$I2MOLE = I2G * VG;$$

$$CH3IMOLE = CH3IG * VG;$$

* Total mole number;

$$TOTMOLE = P * 1E5 * VG * 1E-3 / (R * TEMP);$$

* Molar fractions for each specie : sont-elles en double avec;

* N2FRAC et autres ?;

* -----;

$$N2F = N2MOLE / TOTMOLE;$$

$$O2F = O2MOLE / TOTMOLE;$$

$$H2OF = H2OMOLE / TOTMOLE;$$

$$H2F = H2MOLE / TOTMOLE;$$

$$CH3IF = CH3IMOLE / TOTMOLE;$$

$$I2F = I2MOLE / TOTMOLE;$$

* Molecular Weight of Initial Air Composition;

* -----;

* AVERAGE MOLECULAR WEIGHT OF THE GAS;

* -----;

$$MWpart = N2F * MN2 + O2F * MO2 + H2OF * MH2O + H2F * MH2;$$

$$MW = MWpart + I2F * MI2 + CH3IF * MCH3I;$$

* Production Rate Calculations PRG;

* -----;

$$PRGpart = GAS * (DOSERATE * 1E3) * (P * 1E5) * (MW / 1E3);$$

$$PRG = PRGpart / (3600 * (1E3 * R * TEMP) * (MOLE * 1.6E-19 * 100));$$

* (DOSERATE : kGy/h = 1000J/kg/h), (P : bars), (MW/1E3 : kg/Mol);

* (TEMP : K), (R : J/Mol/K);

* 1 molecule/(100eV) corresponds to : 1/(MOLE*100*1.6E-19) Mol/J;

* We divided per 3600 to convert PRG from Mol/L/h to Mol/L/s;

* Rq : we convert by anticipation eV in J;

* (before multiply them by G lign L1113);

* Weight Fraction Calculations : $w_i = n_i * M_i / (n_{tot} * M_{tot})$;

* -----;

$$WN2 = N2F * MN2 / MW;$$

$$WO2 = O2F * MO2 / MW;$$

$$WH2O = H2OF * MH2O / MW;$$

$$WH2 = H2F * MH2 / MW;$$

$$WCH3I = CH3IF * MCH3I / MW;$$

ANNEXE III

* Calculation of Total Energy Attenuated;

* -----;

$$\text{TOTENpart} = \text{WN2} * \text{EN2G} + \text{WO2} * \text{EO2G} + \text{WH2O} * \text{EH2OG};$$

$$\text{TOTEN} = \text{TOTENpart} + \text{WH2} * \text{EH2G} + \text{WCH3I} * \text{ECH3IG};$$

* Energy Fractions Absorbed;

* -----;

$$\text{FrN2} = (\text{WN2} * \text{EN2G}) / \text{TOTEN};$$

$$\text{FrO2} = (\text{WO2} * \text{EO2G}) / \text{TOTEN};$$

$$\text{FrH2O} = (\text{WH2O} * \text{EH2OG}) / \text{TOTEN};$$

$$\text{FrH2} = (\text{WH2} * \text{EH2G}) / \text{TOTEN};$$

$$\text{FrCH3I} = (\text{WCH3I} * \text{ECH3IG}) / \text{TOTEN};$$

* Species Mass Balance;

* -----;

* Keeping track of I(g);

$$\text{ISUMG1} = 2 * \text{I2G} + \text{IG} + \text{HIG} + \text{HOIG} + 2 * \text{CH2I2G};$$

$$\text{ISUMG2} = \text{INOG} + \text{INO2G} + \text{IONOG} + \text{IONO2G};$$

$$\text{ISUMG3} = 2 * \text{I2O4S} + 2 * \text{IOIOG} +$$

$$2 * \text{IOOIG} + 2 * \text{I2O3G} + \text{OIOG} + \text{IOG};$$

$$\text{ISUMG} = \text{ISUMG1} + \text{ISUMG2} + \text{ISUMG3} + \text{CH3IG};$$

$$\text{IPSNGpart1} = 2 * \text{I2IPSN} + \text{IIPSN} + \text{HIIPSN} + \text{HOIIPSN};$$

$$\text{IPSNGpart2} = \text{IPSNGpart1} + \text{IOIPSN} + \text{IO2IPSN};$$

$$\text{IPSNGpart3} = \text{IPSNGpart2} + \text{INO2IPSN} + \text{INO3IPSN};$$

$$\text{IPSNG} = \text{IPSNGpart3} + 2 * \text{I2O2IPSN} + 2 * \text{I2O3IPSN};$$

$$\text{ITOTpart} = \text{ISUMG} * \text{VG} + \text{TRAP} + \text{IPSNG};$$

$$\text{ITOT} = \text{ITOTpart} + (2 * \text{I2S} + \text{IS}) * \text{VG} + \text{LEAK};$$

$$*\text{ISUMG1} = 2 * \text{I2G} + \text{IG} + \text{HIG} + \text{HOIG};$$

$$*\text{ISUMG2} = \text{OIOG} + \text{INOG} + \text{INO2G} + \text{IG-} + \text{IOG};$$

$$*\text{ISUMG3} = 2 * \text{I2O4S} + \text{IONO2G} + 2 * \text{IOIOG} + 2 * \text{IOOIG};$$

* Somme des wi.Gi.Ei;

$$\text{SOG} = \text{GOG}<\text{O}> * \text{EO2G} * \text{WO2} + \text{GOG}<\text{H2O}> * \text{EH2OG} * \text{WH2O};$$

$$\text{SOG+} = \text{GOG+<O>} * \text{EO2G} * \text{WO2} + \text{GOG+<H2O>} * \text{EH2OG} * \text{WH2O};$$

$$\text{SH2G+} = \text{GH2G+<H2O>} * \text{EH2OG} * \text{WH2O} + \text{GH2G+<H>} * \text{EH2G} * \text{WH2};$$

$$\text{SH2G} = \text{GH2G}<\text{H2O}> * \text{EH2OG} * \text{WH2O} + \text{GH2G}<\text{H}> * \text{EH2G} * \text{WH2};$$

$$\text{SHG} = \text{GHG}<\text{H2O}> * \text{EH2OG} * \text{WH2O} + \text{GHG}<\text{H}> * \text{EH2G} * \text{WH2};$$

$$\text{SEG-part} = \text{GEG-<O>} * \text{EO2G} * \text{WO2} + \text{GEG-<H2O>} * \text{EH2OG} * \text{WH2O};$$

$$\text{SEG-} = \text{SEG-part} + \text{GEG-<N>} * \text{EN2G} * \text{WN2} + \text{GEG-<H>} * \text{EH2G} * \text{WH2};$$

$$\text{SH3OG+} = \text{GHG+<H2O>} * \text{EH2OG} * \text{WH2O} + \text{GHG+<H>} * \text{EH2G} * \text{WH2};$$

ANNEXE III

* Reaction Rate Constants;

* -----;

* Gas Reactions;

* -----;

KG1 = 1.40E12;* [1];

KG2 = 1.40E12;* [1];

KG3 = 1.00E10;* [1];

KG4 = 1.40E11;* [1];

KG5 = 7.20E11;* [1];

KG6 = 2.50E10;* [1];

KG7 = 1.90E10;* [1];

* [1] Sagert, N.H. CSNI Toronto 1989;

KG8 = 1.05E09 * exp(6859 / (R * TEMP));

* [L²/(Mol²*sec)] [298-580] [2] Carleton et al. 1993;

KG9 = 1.63E08 * (TEMP/298)^(-2.7);

* [L²/(Mol²*sec)][150-400] [3] Hippler et al. 1990;

* KG10 = 4.82E09 * exp(-2060/TEMP);

* [200-400] [5] NIST 1992;

KG10 = 1.14E10 * exp(-19122/(R * TEMP));

* [220-1000] Graham et al. 1978;

KG11 = 2.69E11 * (TEMP/298)^(-2.4);

*[L²/(Mol²*s)] [5] Atkinson et al. 1992;

*KG12 = 3.781E12 * (TEMP/298)^(-4.27) * exp(-4584/(R * TEMP));

* [L²/(Mol²*s)] [6] estimated mean value from NIST;

KG12 = 1.685E10;

* Rate constante of Order 2 updated by ZHANG 2012;

KG13 = 1.6E10;* T=298K, [7] Mellouki et al. 1988;

KG14 = 7.125E10 * (TEMP/298)^(-2.299) * exp(-1901/(R * TEMP));

* [L²/(Mol²*s)] [200-2300] [6] estimated mean value from NIST;

* KG15 = 2.39E12 * (TEMP/298)^(-3.94) * exp(-9528/(R * TEMP));

* [L²/(Mol²*s)] [200-2500K] [8] Tsang et al. 1991;

KG15 = 1.19E12 * (TEMP/298)^(-4.08) * exp(-10310/(R * TEMP));

ANNEXE III

*Tsang et al. 1991 bath gaz N2, updated by ZHANG 2012;

KG16 = 3.92E09 * exp(998/(R * TEMP));

* [200-2500] [8] Tsang et al. 1991;

KG17 = 6E09;* [4] Graham et al. 1978 T?;

KG18 = 7.733E09 * exp(-29615/(R * TEMP));

* [200-3000] [6] estimated mean value from NIST;

KG19 = 1.323E09 * exp(-11756/(R * TEMP));

* [195-443] [6] estimated mean value from NIST;

KG20A = 7.23E07 * exp(-20369/(R * TEMP));

* [230-600] [5] Atkinson et al. 1992;

KG20B = 6.03E02;* 298K [9] Hjorth et al. 1992;

KG21 = 6.06E03;* 298K [9] Hjorth et al. 1992;

KG22A = 2.23E09 * exp(1995/(R * TEMP));

* [230-500] [10] Atkinson et al. 1989;

KG22B = 5.48E02 * exp(23437/(R * TEMP)) ;

* [271-303] [11] Howard, C.J. 1979;

KG23A = 7.23E07;* [12] Cox et al. 1975;

KG23BF = 5.45E10 * (TEMP/298)^(-3.2);

* [L^2/(Mol^2*s)] [220-360] [10] Atkinson et al. 1989;

KG23BR = 3.01E15 * exp(- 83062/(R * TEMP));

* [L/(Mol*s)] [245-328] [13] Lightfoot et al. 1992;

KG23C = 6.31E17 * exp(-108780/(R * TEMP));

* [s^-1] [245-328] [14] Simonaitis et al. 1978;

KG24 = 9.04E08 * exp(2993/(R * TEMP));

* [240-340], [5] Atkinson et al. 1992 ;

KG25A = 1.15E09;* 298K [15] Becker et al. 1992;

KG25B = 1.51E09;* 298K [15] Becker et al. 1992;

ANNEXE III

KG26 = 4.94E10*exp(- 3409/(R * TEMP));

* [298-670] [16] Clyne et al. 1975;

KG27A = 1.81E09;* T=298K [10] Atkinson et al. 1989;

* KG27A = 3.49E09*exp(1829/(R*TEMP));

* [223-366K] 1994WEN/AND18839-18846;

* KG27B = 3.5E09;* Willis & Boyd;

KG27B = 1E09;

* Literature reassessment ?;

KG27C = 1.1E09;

* 298K [18] Willis et al. 1970;

KG27D = 1.4E09;

* 298K [18] Willis et al. 1970;

KG29 = 1.01E10 * exp(856/(R * TEMP));

* [223-400] [19] Tyndall et al. 1991;

KG30 = 4.3E07 * exp(- 11756/(R * TEMP));

* [200-300K], [20] Wayne et al. 1991;

KG31 = 9.141E08 * exp(99/(R * TEMP));

* [200-538] [6] estimated mean value;

KG32 = 6.22E14 * (TEMP/298)^(-0.2) * exp(- 91454/(R * TEMP));

* [s⁻¹] [253-323K], [21] Cantrell et al. 1993;

KG33 = 1.21;* 298K [10] Atkinson et al. 1989;

* KG35 = 5.12E08 * exp(- 2451/TEMP);

* [298-329] [27], 1986JOH/CAN5159;

* KG35 = 1.69E09 * exp(- 28269/(R * TEMP));

KG37 = 2.50E10;* [1] Sagert;

KG38 = 2.50E10;* [1] Sagert;

KG39 = 2.00E12;* [1] Sagert;

KG40 = 2.00E12;* [1] Sagert;

KG41 = 1.32E11 * exp(- 1513/(R * TEMP));

ANNEXE III

* [296-760] [22] Ko et al. 1991;

KG42 = 6.6E10;* 298K [23] Boodaghians et al. 1988;

KG43 = 1.08E10 * exp(- 2411/(R * TEMP));

* [280-340] [10] Atkinson et al. 1989;

KG44 = 1.80E06;* [30] Busi et al. 1985;

KG45 = 3.26E09 * exp(- 32815/(R * TEMP));

* [298-323] [25] England et al. 1974;

KG46 = 1E06;* 298K, [26] Wallington et al. 1986;

KG48A = 2.5E06 * exp(- 50715/(R * TEMP));

* [s^-1] [298-934] [27] Johnston et al. 1986;

KG48B = 0.2;* [28] Crowley et al. 1990;

KG49 = 2.41E02;* Hjorth et al. 1986;

KG50 = 1E04;* 298K, [29] Cantrell et al. 1987;

KG51 = 1E06;* 298K, [30] Burrows et al. 1985;

KG52 = 9.04E06 * exp(5171/ (R * TEMP));

* [250-435] [31] Fritz et al. 1982;

KG53 = 2.50E11;* [1] Sagert et al.;

KG54 = 2.30E10;* [1] Sagert et al.;

KG55 = 5.7E09;

* [L^2/Mol^2*s] [273-453] [32] Herron et al. 1959;

KG56 = 2.9E11 * (TEMP/298)^(-0.8);

* [L^2/Mol^2*s] [200-300] [5] Atkinson et al. 1992;

KG57 = 2.53E09 * exp(- 1995/(R * TEMP));

* [250-500] [5] Atkinson et al. 1992;

KG58 = 2.89E10 * exp(2079/(R * TEMP));

* [252-400] [5] Atkinson et al. 1992;

ANNEXE III

KG60 = 1.39E10 * exp(915/(R * TEMP));

* [220-500] [5] Atkinson et al. 1992;

KG61 = 1.24E09 * (TEMP/298)@(1.52) * exp(- 14433/(R * TEMP));

* [250-2581] [33] Oldenborg et al. 1992;

KG62 = 1.75E09 * exp(- 1330/(R * TEMP));

* [240-460] [5] Atkinson et al. 1992;

KG63 = 1.69E08 * exp(4939/(R * TEMP));

* [210-420] [34] Maricq et al. 1994;

KG64A = 2.82E10 * exp(- 998/(R * TEMP));

* [231-464] [35] Pratt et al. 1983;

KG64B = 3.01E10 * exp(- 7200/(R * TEMP));

* [300-1000] [36] Baulch et al. 1992;

KG64C = 1.02E09 * exp(1663/(R * TEMP));

* [231-464] [35] Pratt et al. 1983;

KG65 = 8.50E04;

* Sagert CO2 reaction;

KG66 = 2.50E11; * Sagert CO2 reaction;

KG67 = 1.00E12; * Sagert CO2 reaction;

KG68 = 2.50E11; * Sagert CO2 reaction;

KG69 = 3.25E07 * (TEMP/298)@(1.5) * exp(250/TEMP);

* [300-2000], [36] Baulch et al. 1992;

KG70 = 2.00E11; * [1] Sagert;

KG71 = 2.00E11; * [1] Sagert;

KG72 = 1.00E12; * [1] Sagert;

KG73 = 1.00E12; * [1] Sagert;

KG96 = 2.36E08 * exp(6269/(R * TEMP));

* KG96 = 1.00E10; * 2e9 in Sagert;

* KG96 = 7.2E08; * Laszlo et.al.(1995) uncertain though;

* KG96 = 6.2E09; * Sander(1986) WAS IN USE;

* [290-1250][38] Bauch et al. 1981;

KG97 = 1.00E08; * [1] Sagert;

KG98 = 1.00E08; * [1] Sagert;

KG99 = 1.00E06; * [1] Sagert;

KG100 = 1.00E06; * [1] Sagert;

ANNEXE III

KG102 = 9.6E10;* 298K [39] Loewenstein et al. 1985;
* 1.26E11;* 1999GIL/BUR417-424;
* 1.00E11 Shirley;
* MODIFIED FP;

KG103 = 1.20E10 ;* estimated;
* KG103 = 1.5E11;

KG104 = 7.00E-18;* estimated;

KG105 = 0.06;* 298K [40] Jenkin et al. 1991;
* KG105 = 1.0E02;* estimated;

KG106 = 8.4E10;* [200-400K] [41] Lazlo et al. 1995;
* ELIMINATED FP;

KG107 = 9.0E10;* 298K [42] Payne et al. 1998;

KG108 = 1.21E10 * exp(- 7400/(R * TEMP));
* [200-350] [5] Atkinson et al. 1992;

* KG109A = 9E1;* [1] Sagert;
* KG109B = 5E1;* [1] Sagert;
* KG109A = 2.58E03;* Vikis;
* KG109B = 2.58E03;* Vikis;

KG109A = 4.66E07 * EXP(- 24445/(R * TEMP));
* [293-370K] [43] Vikis et al. 1985;
KG109B = 4.66E07 * EXP(- 24445/(R * TEMP));
* [293-370K] [43] Vikis et al. 1985;

KG110 = 2.00E08;* [1] Sagert;
* MODIFIED FP;
KG111 = 1.00E9;* [1] Sagert;

KG112F = 3.97E11 * exp(- 166/(R * TEMP));
* [250-423] [44] Lorenz et al. 1979;

KG112R = 8.02E11 * exp(- 155347/(R * TEMP));
* [300-1000] [45] Garret et al. 1979;

KG113 = 5.00E1;* [1] Sagert;
KG114 = 5.00E05;* [1] Sagert;

ANNEXE III

KG115 = $1.75E10 * \exp(-21618/(R * TEMP))$;

* [298-400] [5] Atkinson et al. 1992;

KG116 = $5.01E10$;

* [300] [46] Van den Bergh et al. 1976;

KG117 = $4.4E09 * \exp(2744/(R * TEMP))$;

* [200-400] [5] Atkinson et al. 1992;

KG118 = $6E09$;

* $KG118 = 2.47E10 * \exp(220/TEMP)$;

* [222-325] [47] Bloss et al. 2001;

KG118A = $KG118 * 0.05$;* [47];

KG118B = $KG118 * 0.10$;* [47];

KG118C = $KG118 * 0.4$;* [47];

KG118D = $KG118 * 0.45$;* [47];

* 118C and 118D Modified FP;

KG119 = $9E8$;

* 298K [48] Chambers et al. 1992;

* ELIMINATED FP;

KG120A = $3.2E-2$;

* 298K [49] Chameides et al. 1980 NIST for IONO2 = produits;

* $KG120B = 6.4e-3$;

KG121 = $2.7E11$;

* 298K [48]1992CHA/HEA3321-3331;

KG122 = $7.83E08 * \exp(-15215/(R * TEMP))$;

* [298-373][50] Lancar et al. 1991;

KG123 = $8.86E09 * \exp(-9062/(R * TEMP))$;

* [283-353][51] Jenkin et al. 1990;

KG124A = $3.9E10$;

* 298K [40] Jenkin et al. 1991;

* MODIFIED FP;

KG124B = $2.3E10$;

* 298K [52] Maguin et al. 1992;

* for G124A and G124B;

ANNEXE III

* information from Waynes Halogen Oxide review used [59];
* KG124A = 5.01E10;* 1997DEM/SAN1-266;
* KG124B = 5.6E09 * EXP(5654 / (8.314 * TEMP));
* 1999CRO/STI3228-3236, IOG+IOG=PRODUCTS;

KG125 = 3E05;* average value [18];
KG126 = 3.01E11;* [18];
KG127 = 4.8E11;* [18];
KG128 = 2.4E14;* [18];
KG129 = 1.2E14;* [18];
KG130 = 1.2E15;* [18];
KG131 = 6.02E13;* [18];
KG132 = 1.2E15;* [18];
KG133 = 4.2E11;* [18]; * plutôt Willis&Boyd;
KG134 = 5.4E11;* [18];
KG135 = 2.0E11;* average value [18];
KG136 = 6.0E09;* [18];
KG137 = 3.40E08;* [18];
KG138 = 4.70E10;* [18];
KG139 = 4.80E11;* [18];
KG140 = 3.70E09;* [18];
KG141 = 3.60E08;* [18];
KG142 = 6.0E13;* [53] Nishimura et al. 1980;
KG143 = 1.81E14;* [53] Nishimura et al. 1980;
KG144 = 2.41E14;* [53] Nishimura et al. 1980;
KG145 = 4.80E14;* [53] Nishimura et al. 1980;
KG146 = 9.60E08;* [53] Nishimura et al. 1980;
KG147 = 5.80E08;* [53] Nishimura et al. 1980;
KG148 = 7.80E08 * EXP(- 7898/(R * TEMP));
* T? [53] Nishimura et al. 1980 ???;
KG149 = 1.0E10;* [53] Nishimura et al. 1980;
* KG150 = 1.0E10;
KG150 = 1.80E04;* [17] De More et al. 1987;
KG151 = 1.80E06;* [53] Nishimura et al. 1980;
KG152 = 1.0E-01;* [53] Nishimura et al. 1980;
KG153 = 2.40E09;* [1] Sagert;
KG154 = 4.20E11;* [1] Sagert;
KG155 = 2.29E04;* [54] Biermann et al. 1976;
KG156 = 9.0E09;* [8] Tsang et al. 1991;
KG157 = 1.59E12;* [36] Baulch et al. 1992;
KG158 = 1.49E-05;* [55] Warnatz 1984;
KG159 = 1.63E10 * exp(-1862/(R * TEMP));
* [200-400] [5] Atkinson et al. 1992;

ANNEXE III

KG160 = 1.07E11 * (TEMP/298)^{@(-1)};

* ordre 3 [300-1500K][10] Atkinson et al. 1989;

* si pas catalysee par M (G251 en COM.)=> ;

* KG160 = 2.54E10 * exp(1081/ (R * TEMP)) : ordre 2, 300-1500K;

KG161 = 1.2E10;* [1] Sagert;

KG162 = 7.2E08;* [1] Sagert;

KG163 = 4.0E11;* [1] Sagert;

KG164 = 5.30E11;* [1] Sagert;

KG165 = 2.03E11;* [1] Sagert;

KG166 = 1.80E11;* [1] Sagert;

KG167 = 4.06E10;* [1] Sagert;

KG168 = 7.20E10;* [1] Sagert;

KG169 = 2.26E10;* [1] Sagert;

KG170 = 3.00E10;* [1] Sagert;

KG171 = 1.70E11;* [1] Sagert;

KG172 = 3.54E11;* [1] Sagert;

KG173 = 5.00E11;* [1] Sagert;

KG174 = 1.20E10;* [1] Sagert;

KG175 = 6.0E09;* [1] Sagert;

KG176 = 1.0E01;* [1] Sagert;

KG177 = 6.0E01;* [1] Sagert;

KG178 = 1.20E15;* [1] Sagert;

KG179 = 12.0E15;* [1] Sagert;

KG180 = 6.52E09 * (TEMP / 298)^{@(-1)};

* [200-400K] [56] Atkinson et al. 1997;

KG181 = 9.99E10;

* T=298K, [57] 1978BAS/HUN733;

KG182 = 4.22E10 * (TEMP/298)^{@(-1.5)};

* [246-353][58] 1999CAM/CRO2712-2719;

KG183 = 4.22E10 * (TEMP/298)^{@(-1.5)};*estimated;

KG184 = 2.23E10 * EXP(-220334 / (R * TEMP));

* [300-2500][59] 1986TSA/HAM1087, très lente;

KG185 = 1.2E15;* [60] Willis et al. 1976;

KG186 = 6.02E10 * EXP(-3051/(R * TEMP));

* [61] Yu, H.G. Varandas A.J.C. J.Chem.Soc.Faraday Trans, 93, 1997;

* 1997YU/VAR2651-2656, T=200-500K;

ANNEXE III

KG187 = 4.46E10 * EXP(-2411/(R * TEMP));

* [62] Lorenz, K. Wagner, H.Gg.Zellner, R. Ber. Bunsenges.Phys.Chem.83;
* 1979LOR/WAG556, T=[250-373];

KG188 = 1.06E10 * EXP(-5928/(R * TEMP));

* [63] Persky, A. Broida, M. Chem.Phys.Vol.114,p.85,1987;
* 1987PER/BRO85, T=[200-500];

KG189 = 9.06E10 * (TEMP/298)^(-2.60);

* [64] 1998LAR/NEV666-672, T=[293-350];

KG190 = 7.53E10 * (TEMP/298)^(-0.03) * EXP (-150/ (R * TEMP));

* 1992SEA/LEO4478-4485, T???

KG191 = 2.11E10; * 1994BIG/CAN1197-1201, No Arrhenius law;

KG192 = 1.39E10;

* 1993BIG/CAN4163-4169, 298K, No Arrhenius law ;

KG193 = 7.61E11 * (TEMP/298)^(-1.87);

* 1993KAI11681-11688, 300K;

KG194 = 1.57E09; * 1989CHE/IOG37-42, Argon, 298K, No Arrhenius law;

KG196 = 3.5E09; * 1982HUN/KRI2067, 298K, No Arrhenius law;

KG197 = 6.0E09; * 1982HUN/KRI2067, 298K, No Arrhenius law;

KG198 = 3.29E07 * EXP(3459 / (R * TEMP));

* 1981NIK/MAK877, 297K;

KG199 = 5.44E11 * (TEMP/298)^(-4.00);

* 1997DEM/SAN1266, 298K;

KG200 = 1.81E09 * EXP(2328 / (R * TEMP));

* 1997DEM/SAN1-266, 298K;

KG201 = 25 * EXP(-9728/(R * TEMP)) * KG200;

* 1992WAL/DAG667-710, 298K;

KG202 = 6.02E10; * 1986TSA/HAM1087, 300K;

KG203 = 3.23E07; * 1997DEM/SAN1-266, 298K;

KG204 = 1.48E10; * 1994DOB/LEN887-901, 298K;

KG205 = 1.22E21 * (TEMP/298)^(-10) * EXP(-138852/(R * TEMP));

* 1986TSA/HAM1087, 300K;

KG206 = 1.29E10 * (TEMP/298)^1.90 * EXP(-85639/(R * TEMP));

* 1994SKO/DYM956-965;

KG207 = 1.87E09 * EXP(-9312 / (R * TEMP));

* 1997ATK/BAU521-1011, T=;

KG208 = 3.7E09; * 1993SIL/RAT171-177 no Arrhenius law;

ANNEXE III

KG209 = 2.59E10;* 1988ZEL/HAR549 no Arrhenius law;
 KG210 = 6.02E10;* 1986TSA/HAM1087;
 * no temperature dependance;
 KG211 = 3.01E08;* 1986TSA/HAM1087;
 * no temperature dependance;
 KG212 = 9.63E10;* 1986TSA/HAM1087;
 * no temperature dependance;
 KG214 = 6.02E13;* 1996, Burns;
 * Not really temperature effect in the temperature range;
 * Burns: K=6.02E13 (293K), 6.62E13 (467K);
 KG215 = 2.25E13 * (TEMP / 298)^(-1.80);
 KG216 = 5.01E10;* T=330K, seule réf, 1976VAN/TRO736;
 KG217 = 1.08E09;* 1995KUK/JUN1565-1567;
 * No Arrhenius law;
 KG218 = 1.02E09 * exp(1596/(R * TEMP));
 * 1991SEE/GUT3626-3630;
 KG219 = 2.00E11;* T = 298K, 1982HUN/KRI2067;
 * No Arrhenius law;
 KG220 = 1.81E09 * exp(-582 / (R * TEMP));
 * T = 213-364 K, 1996GIL/TUR14005-14015;
 KG221 = 2.6 * exp(1800 / (R * TEMP));

 * 1966JOH/HEI3088-3096;
 KG222 = 1.0E11;
 * Estimated;
 KG223 = 7.20E11;
 KG224 = 3.08E10;
 KG225 = 8.43E09 * EXP(-1455 / (R * TEMP));
 * 1996GIL/TUR14005-14015, T=253-364K;
 * KG225 = 3.73E09 * EXP(2835 / (R * TEMP));
 * 1998HOL/FOC716-722, T=230-310K;
 * KG226 = 2.5E05;* Aleksandrov, 1989, 293K;
 * KG226 = 3.37E08 * 0.72;
 * Miyazaki, 1974, 298K * G(N2D);
 KG226 = 3.37E08;* Miyazaki;
 * No Arrhenius law;
 KG227 = 9.63E08;* 1995MAS/TSU13126-13131;
 * No Arrhenius law;
 KG228 = KG210;
 KG229 = KG212;
 KG230 = 2.29E08 * EXP(6485 / (R * TEMP));
 * 1997ATK/BAU521-1011;
 KG231 = 8.01E10;* No Arrhenius law;
 * 1982HUN/KRI2067;

ANNEXE III

* KG232 = 1.0;* Postulated, 1st order decomposition law;
 KG232 = 2.4E12 * EXP(-58201 / (R * TEMP));
 * for HOCH2OO=CH2O+HO2;
 * 1997ATK/BAU521-1011;
 KG233 = 5.62E13 * (TEMP/298)^{@1.40} * EXP(-231142/ (R * TEMP));
 * 1994SKO/DYM956-965;
 KG234 = 3.7E11 * (TEMP/298)^{@(-3.30)};
 * 1992BAU/COB411-429, T=300-800 K;
 KG236 = 1.09E14 * (TEMP / 298)^{@(-1.80)};
 * 1994BAU/COB847-1033 for CH3+H+M=CH4+M;
 KG237 = 3.61E09;
 * 1986TSA/HAM1087 for CH3+HO2=CH4+O2;
 KG238 = 3.40E08 * EXP(-37415 / (R * TEMP));
 * 1988ZEL/EWI2971, 298K;
 KG239 = 1.10E10 * EXP(-116403 / (R * TEMP));
 * 1988ZEL/EWI2971, 298K;
 KG240 = 7.22E10 * EXP(-11640 / (R * TEMP));
 * 1994BAU/COB847-1033;
 KG241 = 3.60E08 * EXP(-12721/(R * TEMP));
 * Umemoto, H. Uchida, T. Tsunashima, S. Sato, S. Bull. Chem. Soc. Jpn;
 * Vol.60, p.1641, 1987. 1987UME/UCH1641;
 KG242 = 1.94E08;* 1971WAG/WAR169;
 * No Arrhenius law, T=[253-352];
 KG243 = 4.52E07 * (TEMP / 298)^{@(-2.12)} * EXP(-2611/(R * TEMP));
 * 1987DEA/WES207;

 KG244 = 4.2E15 * EXP(-61800 / (R * TEMP));
 * T? Misra & Marshall, 1998;
 KG245 = 1E08;* estimated;
 KG246 = 1E6 ;* estimated;

 KG247 = 0.45*KG118;* [47] Bloss et al. 2001;

 KG248 = 9.75E10 * EXP(-62109 / (R * TEMP));
 * T=300-5000K, [66] 1994BAU/COB847-1033;

 KG249 = 1.81E10 * EXP(-4157/ (R * TEMP));
 * [298-2000][8] 1991TSA/HER609-663;
 * KG249 = 2.19E09 * 298/TEMP;
 * 1992BAU/COB411-429;

 KG250 = 3.8;

 KG251 = 2.54E10 * EXP(-1081/(R * TEMP));

ANNEXE III

* Ordre 2 pour I+NO2=INO2, T=300-1500K;

KG252 = 5.07E08 * (TEMP/298)^{@(-3.80)};

* [300-500K][67] 1997ATK/BAU1329-1499;

KG253 = 6.14E08 * (TEMP/298)^{@(0.73)} * EXP(-87302/(R * TEMP));

* [300-2500][8] 1991TSA/HER609-663;

KG254 = 1.63E09 * EXP(-108920/(R * TEMP));

* [300-2500][8] 1991TSA/HER609-663;

KG255 = 7.83E15 * (TEMP/298)^{@(-3.80)} * EXP(-53213/(R * TEMP));

* [300-500][67] Atkinson et al. 1997;

KG256 = 2.52E11 * EXP(-48473/(R * TEMP));

* [298-323][25] England et al. 1974;

KG257 = 6.02E08 * EXP(-8314/(R * TEMP));

* [8] 1991TSA/HER609-663, T=300-2500K;

KG258 = 1.0E10;

* T=300K, Filistovic et al. 1999 [68];

* KG259 = 2.2;* s-1, First order, [Filistovic], Kéq estimation;

KG259 = 3.2E-03;

KG260 = 3.2E-03;

* s-1, [Chameides] 1980 ou 6.4E-03 [Filistovic] 1999;

KG261 = 3.9;

* s-1, First order, [68] Filistovic et al. 1999, Kéq estimation;

KG262 = 5.06E10 * EXP(- 21784 / (R * TEMP));

* T=[300-450] [56] Atkinson et al. 1977;

KG263 = 5.00E-03;

KG264 = 1.0E10;

KG265 = 1.0E04;* T = 298K;

*KG265 = 1.0;

* KG266 = 8.43E09 * EXP(-1455 / (R * TEMP));

* [69] 1996GIL/TUR14005-14015, T=253-364K;

* KG266 = 3.73E09 * EXP(2835 / (R * TEMP));

* 1998HOL/FOC716-722, T=230-310K;

* KG267 = 1.81E09 * exp(-582 / (R * TEMP));

ANNEXE III

* T = 213-364 K, [69]1996GIL/TUR14005-14015;

KG266 = 4.4E-1 * 4.43E10;

KG267 = 5.6E-1 * 4.43E10;

KG268 = 3.37E08;* [70] Miyazaki, 1974, 298K;

* KG273 = 3.37E08;

* Miyazaki, 1974, 298K * G(N2D);

* No Arrhenius law;

* KG268 = 13.48E08;* estimation de l'effet de T: k * 3;

KG269 = 5.62E13 * (TEMP/298)^{@1.40} * EXP(-231142/ (R * TEMP));

* [71]1994SKO/DYM956-965, T=[300-700];

KG270 = 1.29E10 * (TEMP/298)^{@1.90} * EXP(-85639/(R * TEMP));

* [71][300-700]1994SKO/DYM956-965;

* KG271 = 1.87E09 * EXP(-9312 / (R * TEMP));

* [56]1997ATK/BAU521-1011, T=[270-430];

KG271 = 1.05E11 * EXP (-702 / TEMP);

KG272 = 3.7E09;

* 298K [72]1993SIL/RAT171-177 no Arrhenius law;

* KG273 = 1.6E11;* 1966JOH/HEI3088-3096;

* no temperature dependance;

* KG273 = 1.6E08;*essai de valeur;

* ATTENTION : pb avec KG268 juste plus haut;

KG274 = KG29 * 10.;

* [73]1966JOH/HEI3088-3096;

KG275 = 6.02E13;

* 298K, [74] 1996, Burns;

* KG275 = 1.81E14;* Est.;

* Not really temperature effect in the temperature range;

* Burns: K=6.02E13 (293K), 6.62E13 (467K);

KG276 = 1.02E09 * exp(1596/(R * TEMP));

* [298-363][75]1991SEE/GUT3626-3630;

KG277 = 2.00E11;

* T = 298K, [76]1982HUN/KRI2067;

* No Arrhenius law;

ANNEXE III

KG278 = 8.01E10; * No Arrhenius law;

* T=298K, [76]1982HUN/KRI2067;

KG279 = 1.09E14 * (TEMP / 298)^{-1.80};

* estimated from 1994BAU/COB847-1033 for CH₃+H+M=CH₄+M;

KG280 = 3.61E09;

* estimated from 1986TSA/HAM1087 for CH₃+HO₂=CH₄+O₂;

KG281 = 9.63E08;

* T=298K, [77]1995MAS/TSU13126-13131;

* No Arrhenius law;

KG282 = 6.02E10;

* estimated from [1986TSA/HAM1087;

* no temperature dependence;

KG283 = 9.63E10;

* estimated from 1986TSA/HAM1087;

* no temperature dependence;

KG284 = 2.4E12 * EXP(-58201 / (R * TEMP));

* KG284 = 1.0;

* Postulated, 1st order decomposition law;

* for HOCH₂O=CH₂O+HO₂;

* estimated from 1997ATK/BAU521-1011;

KG285 = 3.7E11 * (TEMP/298)^{-3.30};

* [36]1992BAU/COB411-429, T=300-800 K;

KG286 = 3.40E08 * EXP(-37415 / (R * TEMP));

* [78]1988ZEL/EWI2971, 298-3000K;

KG287 = 1.10E10 * EXP(-116403 / (R * TEMP));

* [78]1988ZEL/EWI2971, 298-3000K;

KG288 = 7.22E10 * EXP(-11640 / (R * TEMP));

* [300-1000K][36]1994BAU/COB847-1033;

KG289 = 1.94E08;

* [79]1971WAG/WAR169;

* No Arrhenius law, T=[253-352];

ANNEXE III

KG290 = 4.52E07 * (TEMP / 298)^{@(-2.12)} * EXP(-2611/(R * TEMP));
* [300-2500][80]1987DEA/WES207;

KG291 = 7.53E10 * (TEMP/298)^{@(-0.03)} * EXP (-150/ (R * TEMP));
* [300-2500][80]1992SEA/LEO4478-4485, 298K;

KG292 = 2.11E10;
* T=298K, [81]1994BIG/CAN1197-1201, No Arrhenius law;

KG293 = 1.39E10;
* [82]1993BIG/CAN4163-4169, 298K, No Arrhenius law;

KG294 = 7.61E11 * (TEMP/298)^{@(-1.87)};
* [83]1993KAI11681-11688, 300K;

KG295 = 1.57E09;
* [84]1989CHE/I0G37-42, Argon, 298K, No Arrhenius law;

KG296 = 2.25E13 * (TEMP / 298)^{@(-1.80)};
* [36]1994BAU/COB847-1033;
* T=[300-1000];

KG297 = 3.5E09;
* [85]1982HUN/KRI2067, 298K, No Arrhenius law;

KG298 = 6.0E09;
* [85]1982HUN/KRI2067, 298K, No Arrhenius law;

KG299 = 3.29E07 * EXP(3459 / (R * TEMP));
* [86]1981NIK/MAK877, 297K???

KG300 = 5.44E11 * (TEMP/298)^{@(-4.00)};
* [87]1997DEM/SAN1266, 298K???

KG301 = 1.81E09 * EXP(2328 / (R * TEMP));
* [87]1997DEM/SAN1-266, 298K???

KG302 = 25 * EXP(-9728/(R * TEMP)) * KG200;
* [88]1992WAL/DAG667-710, 298K???

KG303 = 1.22E21 * (TEMP/298)^{@(-10)} * EXP(-138852/(R * TEMP));
* [59]1986TSA/HAM1087, 300K;

KG304 = 2.59E10;

ANNEXE III

* [89]1988ZEL/HAR549 no Arrhenius law;

KG305 = 6.02E10;

* [300-2500K][59]1986TSA/HAM1087 no temperature dependence;

KG306 = 3.01E08;

* [300-2500K][59]1986TSA/HAM1087 no temperature dependence;

KG307 = 9.63E10;

* [300-2500K][59]1986TSA/HAM1087 no temperature dependence;

KG308 = 5.01E10;

* T=330K, seule réf, [46]1976VAN/TRO736;

KG309 = 6.02E10;

* T=300K, [59]1986TSA/HAM1087;

KG310 = 3.23E07;

* T=298K, [97]1997DEM/SAN1-266;

KG311 = 1.48E10;

* T=298K, [90]1994DOB/LEN887-901;

KG312 = 1.08E09;

* T=298K, [91]1995KUK/JUN1565-1567;

* No Arrhenius law;

KG313 = 2.6 * exp(1800 / (R * TEMP));

* [73]1966JOH/HEI3088-3096, T???

KG314 = 2.29E08 * EXP(6485 / (R * TEMP));

* [225-580K][5]1997ATK/BAU521-1011;

KG315 = 2.4E08;

*[278-313K] 2004 ENAMI, updated by ZHANG 2012;

O3+NO2G = O3G + NO2G ;

* Sum of the concentrations that are experimentally dosed;

**;

* DEF. OF THE ROUTINE OF THE CHEMICAL EQUATIONS;
COMPILE EQUATIONS;

ANNEXE III

* AIR RADIOLYTIC PRODUCTS PRODUCTION RATES;

* -----;

PR1 % PRG * GN2G * EN2G / TOTEN * WN2 := N2G;

PR2 % PRG * GO2G * EO2G / TOTEN * WO2 := O2G;

PR3 % PRG * GN2G* * EN2G / TOTEN * WN2:= N2G*;

PR4 % PRG * GO2G* * EO2G / TOTEN * WO2:= O2G*;

PR5 % PRG * GNG * EN2G / TOTEN * WN2 := NG;

PR6 % PRG / TOTEN * SOG := OG;

PR7 % PRG * GN2G+ * EN2G / TOTEN * WN2 := N2G+;

PR8 % PRG * GNG+ * EN2G / TOTEN * WN2 := NG+;

PR9 % PRG / TOTEN * SOG+ := OG+;

PR10 % PRG * GO2G+ * EO2G / TOTEN * WO2 := O2G+;

PR11 % PRG * GH2OG * EH2OG / TOTEN * WH2O := H2OG;

PR12 % PRG * GH2OG+ * EH2OG / TOTEN * WH2O := H2OG+;

PR13 % PRG * GOHG+ * EH2OG / TOTEN * WH2O := OHG+;

PR14 % PRG / TOTEN * SH2G+ := H2G+;

PR15 % PRG / TOTEN * SH2G := H2G;

PR16 % PRG / TOTEN * SHG := HG;

PR17 % PRG * GOHG * EH2OG / TOTEN * WH2O := OHG;

PR18 % PRG / TOTEN * SEG- := EG-;

PR19 % PRG / TOTEN * SH3OG+ := H3OG+;

PR20 % PRG * GHG* * EH2G / TOTEN * WH2 := HG*;

* AJOUT DE PR21 12/2005 SUITE MANQUE DS IODAIR;

* PR21 % PRG * GOG* * EO2G / TOTEN * WO2 := OG*;

* OG* n'apparaît plus dans la suite du programme. Il doit se recombinaison;

* avec d'autres molécules. Manquerait t'il des réactions de;

* recombinaison de OG* => rien ds la these de FA => on ne l'indique;

* pas, sinon sa concentration augmente avec le temps;

* Adsorption of O3G, NO2G and I2G on the surfaces;

* -----;

IF (1 - TIME) *,*,1;

'O3G = 'O3G - KadsO3 * SVac * O3G ;

'NO2G = 'NO2G - KadsNO2 * SVac * NO2G ;

*'I2G = 'I2G - KadsI2 * SVac * I2G ;

LABEL 1;

* HNO3G transfer;

* -----;

* NI1 % -0.01 * HNO3G * AGL/VG:= HNO3G;

ANNEXE III

* NI2 % -0.01 * NO2G * AGL/VG:=NO2G;

* TRANSFER OF SPECIES TO CHARCOAL TRAP;

* -----;

CT1 % - FLOW/VG * H2G :=H2G;

CT2 % - FLOW/VG * I2G :=I2G;

CT3 % - FLOW/VG * IG:=IG;

CT4 % - FLOW/VG * CO2G :=CO2G;

CT5 % - FLOW/VG * HO2G :=HO2G;

CT6 % - FLOW/VG * H2O2G :=H2O2G;

CT7 % - FLOW/VG * O3G :=O3G;

CT8 % - FLOW/VG * HCO2HG :=HCO2HG;

CT9 % - FLOW/VG * CH3OOHG:=CH3OOHG;

CT10 % - FLOW/VG * CH3O2G :=CH3O2G;

CT11 % - FLOW/VG * HNO3G :=HNO3G;

CT12 % - FLOW/VG * NOG :=NOG;

CT13 % - FLOW/VG * NO2G :=NO2G;

CT14 % - FLOW/VG * NO3G :=NO3G;

CT15 % - FLOW/VG * OHG :=OHG;

CT16 % - FLOW/VG * HNO2G :=HNO2G;

CT17 % - FLOW/VG * HOIG:=HOIG;

CT18 % - FLOW/VG * IOG :=IOG;

CT19 % - FLOW/VG * HIG := HIG;

CT20 % - FLOW/VG * INO2G := INO2G;

CT22 % - FLOW/VG * IOOIG := IOOIG;

CT23 % - FLOW/VG * CH3IG := CH3IG;

CT24 % - FLOW/VG * CH2IG := CH2IG;

CT25 % - FLOW/VG * OIOG := OIOG;

CT26 % - FLOW/VG * I2O3G := I2O3G;

CT27 % - FLOW/VG * INOG := INOG;

CT28 % - FLOW/VG * IONO2G := IONO2G;

CT29 % FLOW/VG * (O2G0 - O2G) := O2G;

CT30 % FLOW/VG * (N2G0 - N2G) := N2G;

CT31 % - LEAKRATE * HOIG := HOIG;

CT32 % - LEAKRATE * IOG := IOG;

CT33 % - LEAKRATE * HIG := HIG;

CT35 % - LEAKRATE * INO2G := INO2G;

CT37 % - LEAKRATE * IOOIG := IOOIG;

CT38 % - LEAKRATE * OIOG := OIOG;

CT39 % - LEAKRATE * I2O3G := I2O3G;

CT40 % - LEAKRATE * INOG := INOG;

CT41 % - LEAKRATE * IONO2G := IONO2G;

CT42 % - LEAKRATE * I2G := I2G;

ANNEXE III

CT43 % - LEAKRATE * IG:= IG;

* Accumulation of Iodine on the Charcoal Trap;

* -----;

* CTA % FLOW * ISUMG : = TRAP;

* CTB % LEAKRATE * VG * ISUMG : = LEAK;

* CTC % LEAKRATE * VG * I2G : = LEAKI2;

* GAS PHASE CHEMISTRY;

* Reactions with H2OG;

* -----;

G1 % KG1 * GAS : N2G+ + H2OG = H2OG+ + N2G;

G2 % KG2 * GAS : NG+ + H2OG = H2OG+ + NG;

G3 % KG3 * GAS : O2G+ + H2OG = H2OG+ + O2G;

G4 % KG4 * GAS : OG+ + H2OG = H2OG+ + OG;

G5 % KG5 * GAS : H2OG+ + H2OG = H3OG+ + OHG;

* Reactions with O2G;

* -----;

G6 % KG6 * GAS: N2G+ + O2G = N2G + O2G+;

G7 % KG7 * GAS: EG- + O2G = O2G-;

* G223 % KG223 * GAS: EG- + O2G + O2G = O2G- + O2G;

* G224 % KG224 * GAS: EG- + O2G + N2G = O2G- + N2G;

G8 % KG8 * GAS: HG + O2G + M = HO2G + M;

G9 % KG9 * GAS: OG + O2G + M = O3G + M;

G10 % KG10 * GAS : O3G + OG = O2G + O2G;

* Reactions with NOG/NO2G/NO3G;

* -----;

G11 % KG11 * GAS: NOG + OHG + M = HNO2G + M;

G12 % KG12 * GAS: NO2G + OHG = HNO3G ;

G13 % KG13 * GAS: NO3G + OHG = HO2G + NO2G;

G14 % KG14 * GAS: NOG + OG + M = NO2G + M;

G15 % KG15 * GAS: NO2G + OG + M = NO3G + M;

G16 % KG16 * GAS: NO2G + OG = NOG + O2G;

G17 % KG17 * GAS: OG + NO3G = O2G + NO2G;

G18 % KG18 * GAS: NG + O2G = NOG + OG;

G19 % KG19 * GAS: NOG + O3G = NO2G + O2G;

G20A % KG20A * GAS: NO2G + O3G = NO3G + O2G;

G20B % KG20B * GAS: NO2G + O3G = O2G + O2G + NOG ;

G21 % KG21 * GAS: NO3G + O3G = NO2G + O2G + O2G;

G22A % KG22A * GAS: NOG + HO2G = NO2G + OHG;* NASA;

G22B % KG22B * GAS : NOG + HO2G = O2G + HNOG;

G23A % KG23A * GAS : NO2G + HO2G = HNO2G + O2G;

ANNEXE III

G23B % KG23BF * GAS : $\text{NO}_2\text{G} + \text{HO}_2\text{G} + \text{M} = \text{HO}_2\text{NO}_2\text{G} + \text{M}$;
 G23D % KG23BR * GAS: $\text{HO}_2\text{NO}_2\text{G} + \text{M} = \text{NO}_2\text{G} + \text{HO}_2\text{G} + \text{M}$;
 G23C % KG23C * GAS: $\text{HO}_2\text{NO}_2\text{G} = \text{HNO}_2\text{G} + \text{O}_2\text{G}$;
 G24 % KG24 * GAS: $\text{OHG} + \text{HO}_2\text{NO}_2\text{G} = \text{H}_2\text{OG} + \text{NO}_2\text{G} + \text{O}_2\text{G}$;
 G25A % KG25A * GAS: $\text{NO}_3\text{G} + \text{HO}_2\text{G} = \text{HNO}_3\text{G} + \text{O}_2\text{G}$;
 G25B % KG25B * GAS: $\text{NO}_3\text{G} + \text{HO}_2\text{G} = \text{OHG} + \text{NO}_2\text{G} + \text{O}_2\text{G}$;
 G26 % KG26 * GAS : $\text{NOG} + \text{NG} = \text{N}_2\text{G} + \text{OG}$;
 G27A % KG27A * GAS: $\text{NO}_2\text{G} + \text{NG} = \text{N}_2\text{OG} + \text{OG}$;
 G27B % KG27B * GAS : $\text{NO}_2\text{G} + \text{NG} = \text{NOG} + \text{NOG}$;
 G27C % KG27C * GAS: $\text{NO}_2\text{G} + \text{NG} = \text{N}_2\text{G} + \text{O}_2\text{G}$;
 G27D % KG27D * GAS: $\text{NO}_2\text{G} + \text{NG} = \text{N}_2\text{G} + \text{OG} + \text{OG}$;
 G29 % KG29 * GAS: $\text{NOG} + \text{NO}_3\text{G} = \text{NO}_2\text{G} + \text{NO}_2\text{G}$;
 G30 % KG30 * GAS: $\text{NO}_3\text{G} + \text{NO}_2\text{G} = \text{NO}_2\text{G} + \text{NOG} + \text{O}_2\text{G}$;
 G31 % KG31 * GAS: $\text{NO}_2\text{G} + \text{NO}_3\text{G} = \text{N}_2\text{O}_5\text{G}$;
 G32 % KG32 * GAS: $\text{N}_2\text{O}_5\text{G} = \text{NO}_2\text{G} + \text{NO}_3\text{G}$;
 G33 % KG33 * GAS: $\text{N}_2\text{O}_5\text{G} + \text{H}_2\text{OG} = \text{HNO}_3\text{G} + \text{HNO}_3\text{G}$;
 * G35 % KG35 * GAS: $\text{NO}_3\text{G} + \text{NO}_3\text{G} = \text{NO}_2\text{G} + \text{NO}_2\text{G} + \text{O}_2\text{G}$;
 G37 % KG37 * GAS: $\text{EG}^- + \text{NO}_2\text{G} = \text{NO}_2\text{G}^-$;
 G38 % KG38 * GAS: $\text{EG}^- + \text{NO}_3\text{G} = \text{NO}_3\text{G}^-$;
 G39 % KG39 * GAS: $\text{H}_3\text{OG}^+ + \text{NO}_2\text{G}^- = \text{HG} + \text{NO}_2\text{G} + \text{H}_2\text{OG}$;
 G40 % KG40 * GAS: $\text{H}_3\text{OG}^+ + \text{NO}_3\text{G}^- = \text{HG} + \text{NO}_3\text{G} + \text{H}_2\text{OG}$;
 G41 % KG41 * GAS: $\text{HG} + \text{NO}_2\text{G} = \text{OHG} + \text{NOG}$;
 G42 % KG42 * GAS: $\text{HG} + \text{NO}_3\text{G} = \text{OHG} + \text{NO}_2\text{G}$;
 G43 % KG43 * GAS: $\text{HNO}_2\text{G} + \text{OHG} = \text{NO}_2\text{G} + \text{H}_2\text{OG}$;
 G44 % KG44 * GAS: $\text{HNO}_2\text{G} + \text{HNO}_2\text{G} = \text{NOG} + \text{NO}_2\text{G} + \text{H}_2\text{OG}$;
 G45 % KG45 * GAS: $\text{HNO}_2\text{G} + \text{HNO}_3\text{G} = \text{NO}_2\text{G} + \text{NO}_2\text{G} + \text{H}_2\text{OG}$;
 G46 % KG46 * GAS: $\text{HNO}_2\text{G} + \text{NO}_3\text{G} = \text{HNO}_3\text{G} + \text{NO}_2\text{G}$;
 G48A % KG48A * GAS: $\text{NO}_3\text{G} = \text{NOG} + \text{O}_2\text{G}$;
 G48B % KG48B * GAS: $\text{NO}_3\text{G} = \text{NO}_2\text{G} + \text{OG}$;
 G49 % KG49 * GAS: $\text{NO}_3\text{G} + \text{COG} = \text{NO}_2\text{G} + \text{CO}_2\text{G}$;
 G50 % KG50 * GAS: $\text{NO}_3\text{G} + \text{N}_2\text{OG} = \text{N}_2\text{G} + \text{NO}_2\text{G} + \text{O}_2\text{G}$;
 G51 % KG51 * GAS: $\text{NO}_3\text{G} + \text{H}_2\text{O}_2\text{G} = \text{HO}_2\text{G} + \text{HNO}_3\text{G}$;
 G52 % KG52 * GAS: $\text{OHG} + \text{HNO}_3\text{G} = \text{NO}_3\text{G} + \text{H}_2\text{OG}$;

* Miscellaneous Gas Reactions;

* -----;

G53 % KG53 * GAS: $\text{H}_3\text{OG}^+ + \text{O}_2\text{G}^- = \text{HG} + \text{O}_2\text{G} + \text{H}_2\text{OG}$;
 G54 % KG54 * GAS: $\text{H}_3\text{OG}^+ + \text{EG}^- = \text{HG} + \text{H}_2\text{OG}$;
 G55 % KG55 * GAS: $\text{NG} + \text{NG} + \text{M} = \text{N}_2\text{G} + \text{M}$;

* OHG Reactions;

* -----;

G56 % KG56 * GAS: $\text{OHG} + \text{OHG} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2\text{G} + \text{M}$;
 G57 % KG57 * GAS: $\text{OHG} + \text{OHG} = \text{H}_2\text{OG} + \text{OG}$;

ANNEXE III

G58 % KG58 * GAS: OHG + HO2G = H2OG + O2G;
 G60 % KG60 * GAS: OHG + OG = O2G + HG;
 G61 % KG61 * GAS: OHG + H2G = H2OG + HG;
 G62 % KG62 * GAS: OHG + H2O2G = H2OG + HO2G;

* HO2G Reactions;

* -----;

G63 % KG63 * GAS: HO2G + HO2G = H2O2G + O2G;
 G64A % KG64A * GAS: HG + HO2G = OHG + OHG;
 G64B % KG64B * GAS: HG + HO2G = H2OG + OG;
 G64C % KG64C * GAS: HG + HO2G = H2G + O2G;

* COG/CO2G Reactions;

* -----;

G65 % KG65 * GAS: EG- + CO2G = CO2G-;
 G66 % KG66 * GAS: O2G- + CO2G = CO2G- + O2G;
 G67 % KG67 * GAS: CO2G- + H3OG+ = HG + H2OG + CO2G;
 G68 % KG68 * GAS: O2G+ + CO2G- = COG + O2G + OG;
 G69 % KG69 * GAS: COG + OHG = CO2G + HG;
 * reac 65 -> 69 +71+73 non listees dans les documents;
 G70 % KG70 * GAS: O2G- + OHG+ = O2G + OHG;
 G71 % KG71 * GAS: CO2G- + OHG+ = CO2G + OHG;
 G72 % KG72 * GAS: O2G- + H2G+ = O2G + H2G;
 G73 % KG73 * GAS: CO2G- + H2G+ = CO2G + H2G;

* Iodine Reactions;

* -----;

G96 % KG96 * GAS : IG + IG + M = I2G + M;
 G97 % KG97 * GAS : N2G* + I2G = N2G + IG + IG;
 G98 % KG98 * GAS : O2G* + I2G = O2G + IG + IG;
 G99 % KG99 * GAS : N2G* + N2G = N2G + N2G;
 G100 % KG100 * GAS : O2G* + N2G = O2G + N2G;
 G102 % KG102 * GAS : OHG + I2G = HOIG + IG;* NIST;
 G104 % KG104 * GAS : HOIG = OHG + IG;* estimated;
 G111 % KG111 * GAS : IOG + OIOG = I2O3G;
 * G112 % KG112F * GAS % KG112R * GAS : HG + I2G = HIG + IG;
 G112F % KG112F * GAS : HG + I2G = HIG + IG;
 G112R % KG112R * GAS : HIG + IG = HG + I2G;
 G114 % KG114 * GAS : HOIG + HNO2G = INO2G + H2OG;* estimated;
 G115 % KG115 * GAS : INO2G + INO2G = I2G + NO2G + NO2G;
 G116 % KG116 * GAS : IG + INO2G = I2G + NO2G;

* IO production;

*-----;

ANNEXE III

G103 % KG103 * GAS : OHG + HOIG = H2OG + IOG;* estimated;

G105 % KG105 * GAS : HOIG + O2G = IOG + HO2G;* estimated;

G106 % KG106 * GAS : OG + I2G = IOG + IG;

G108 % KG108 * GAS : IG + O3G = IOG + O2G;

G109A % KG109A * GAS : I2G + O3G = IOG + IG + O2G;

G109B % KG109B * GAS : I2G + O3G = IOG + OIOG;

G113 % KG113 * GAS : HG + HOIG = H2G + IOG;* estimated;

* IO reactions;

*-----;

G107 % KG107 * GAS : OG + IOG = O2G + IG;

G110 % KG110 * GAS : IOG + O3G = OIOG + O2G;

G117 % KG117 * GAS : IOG + NOG = NO2G + IG;

G118A % KG118A * GAS : IOG + IOG = I2G + O2G;

G118B % KG118B * GAS : IOG + IOG = IG + IG + O2G;

G118C % KG118C * GAS : IOG + IOG = IG + OIOG;

G118D % KG118D * GAS : IOG + IOG = IOIOG;

G247 % KG118D * GAS : IOG + IOG = IOOIG;

* G118D & G247 : same reactivities species but different products;

* Iodine oxides;

*-----;

G244 % KG244 * GAS : IOIOG = OIOG + IG;

G245 % KG245 * GAS : IOOIG = IG + IG + O2G;

G246 % KG246 * GAS : OIOG + OIOG = I2O4S;

* INxOy;

*-----;

G119 % KG119 * GAS : I2G + NO3G = IG + IONO2G;

* G120A % 3.20E-03 * GAS : IONO2G = IONOG + OG;

G120A % KG120A * GAS : IONO2G = IOG + NO2G;

* G120B % 7.00E-05 * GAS : IONOG = INO2G;

G120B % KG120B * GAS : IONO2G = IG + NO3G;

* G120B absente thèse;

* Photodissociation;

*-----;

G121 % KG121 * GAS : IG + NO3G = IOG + NO2G;

G122 % KG122 * GAS : NO3G + HIG = HNO3G + IG;

G123 % KG123 * GAS : IG + HO2G = HIG + O2G;

G124A % KG124A * GAS : IOG + HO2G = HOIG + O2G;

G124B % KG124B * GAS : IOG + HO2G = OHG + IG + O2G;

* New reactions from boyd paper;

ANNEXE III

* -----;

G125 % KG125 * GAS: $O_2G^+ + N_2G = NOG^+ + NOG$; * average value;

G126 % KG126 * GAS: $N_2G^+ + NOG = NOG^+ + N_2G$;

G127 % KG127 * GAS: $O_2G^+ + NOG = NOG^+ + O_2G$;

G128 % KG128 * GAS: $NOG^+ + EG^- = NG + OG$;

G129 % KG129 * GAS: $O_2G^+ + EG^- = OG + OG$;

G130 % KG130 * GAS: $O_2G^+ + O_2G^- = OG + OG + O_2G$;

G131 % KG131 * GAS: $N_2G^+ + EG^- = NG + NG$;

G132 % KG132 * GAS: $N_2G^+ + O_2G^- = NG + NG + O_2G$;

G133 % KG133 * GAS: $O_3G^- + NO_2G = NO_2G^- + O_3G$;

G134 % KG134 * GAS: $NOG^- + O_2G = O_2G^- + NOG$;

G135 % KG135 * GAS: $O_2G^- + O_3G = O_3G^- + O_2G$; * average value;

G136 % KG136 * GAS: $NO_2G^- + O_3G = NO_3G^- + O_2G$;

G137 % KG137 * GAS: $NG + O_3G = NOG + O_2G$;

G138 % KG138 * GAS: $EG^- + NOG + M = NOG^- + M$;

G139 % KG139 * GAS: $O_3G^- + NOG = NO_2G^- + O_2G$;

G140 % KG140 * GAS: $NG + OG + M = NOG + M$;

G141 % KG141 * GAS: $O_2G + NOG + NOG = NO_2G + NO_2G$;

G142 % KG142 * GAS: $O_2G^+ + NO_2G^- = O_2G + NO_2G$;

G143 % KG143 * GAS: $NO_2G^- + NOG^+ = NO_2G + NOG$;

G144 % KG144 * GAS: $O_2G^- + NOG^+ = O_2G + NOG$;

G145 % KG145 * GAS: $O_2G^- + NO_2G = NO_2G^- + O_2G$;

G146 % KG146 * GAS: $NG + N_2OG = NOG + N_2G$;

G147 % KG147 * GAS: $OG + OG + N_2G = O_2G + N_2G$;

G148 % KG148 * GAS: $OHG + O_3G = HO_2G + O_2G$;

G149 % KG149 * GAS: $OG + HNO_2G = NO_2G + OHG$;

G150 % KG150 * GAS: $OG + HNO_3G = NO_3G + OHG$;

G151 % KG151 * GAS: $HO_2G + O_3G = OHG + O_2G + O_2G$;

G152 % KG152 * GAS: $NOG + HNO_3G = HNO_2G + NO_2G$;

G153 % KG153 * GAS: $NO_2G^- + NO_2G = NO_3G^- + NOG$;

G154 % KG154 * GAS: $NO_2G^- + N_2O_5G = NO_3G^- + NO_2G + NO_2G$;

G155 % KG155 * GAS: $OHG + N_2OG = HO_2G + N_2G$;

G156 % KG156 * GAS: $OHG + HNOG = H_2OG + NOG$;

G157 % KG157 * GAS: $OHG + HG + H_2OG = H_2OG + H_2OG$;

G158 % KG158 * GAS: $HO_2G + H_2G = H_2O_2G + HG$;

G159 % KG159 * GAS: $HO_2G + OG = OHG + O_2G$;

G160 % KG160 * GAS: $IG + NO_2G + M = INO_2G + M$;

* G251 % KG251 * GAS: $IG + NO_2G = INO_2G$;

G161 % KG161 * GAS: $OG^+ + O_2G = O_2G^+ + OG$;

G162 % KG162 * GAS: $OG^+ + N_2G = NOG^+ + NG$;

G163 % KG163 * GAS: $O_2G^+ + NO_2G = NO_2G^+ + O_2G$;

G164 % KG164 * GAS: $O_2G^+ + N_2O_5G = NO_2G^+ + NO_3G + O_2G$;

G165 % KG165 * GAS: $NG^+ + O_2G = NG + O_2G^+$;

G166 % KG166 * GAS: $NG^+ + O_2G = NOG^+ + OG$;

ANNEXE III

G167 % KG167 * GAS: $NG^+ + O_2G = OG^+ + NOG$;
 G168 % KG168 * GAS: $NG^+ + N_2G = N_3G^+$;
 G169 % KG169 * GAS: $N_3G^+ + O_2G = NOG^+ + OG + N_2G$;
 G170 % KG170 * GAS: $N_3G^+ + O_3G = NO_2G^+ + N_2G$;
 G171 % KG171 * GAS: $NO_2G^+ + NOG = NOG^+ + NO_2G$;
 G172 % KG172 * GAS: $NOG^+ + N_2O_5G = NO_2G^+ + NO_2G + NO_2G$;
 * G173 % KG173 * GAS: $O_2G^- + NO_2G = NO_2G^- + O_2G$;
 * double avec G145;
 * G174 % KG174 * GAS: $O_3G^- + NO_2G = NO_3G^- + O_2G$;
 * double = $O_3G^- + NO_2G = G133$ mais pas les mêmes produits.
 * Willis&Boyd donnent: $O_3G^- + NO_2G = O_3G + NO_2G$;
 * $k=4.214E11 \text{ dm}^3.\text{Mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$: G133 conservée et G174 supprimée;
 * G175 % KG175 * GAS: $O_3G^- + NOG = NO_2G^- + O_2G$;
 * double = G139;
 G176 % KG176 * GAS: $NG + NO_3G = NO_2G + NOG$;
 G177 % KG177 * GAS: $NG + N_2O_5G = NO_2G + NO_2G + NOG$;
 G178 % KG178 * GAS: $NOG^+ + NO_3G^- = NO_2G + NO_2G$;
 G179 % KG179 * GAS: $NO_2G^+ + NO_3G^- = NO_2G + NO_3G$;

 * New reactions;
 *-----;
 G180 % KG180 * GAS: $IG + NOG + M = INOG + M$;
 G181 % KG181 * GAS: $IG + INOG = I_2G + NOG$;
 * G259 % KG259 * GAS: $INOG = IG + NOG$;
 * KG259 = 2.2 s⁻¹, estimation à partir de Kéq;
 G262 % KG262 * GAS: $INOG + INOG = I_2G + NOG + NOG$;
 * NIST;
 G261 % KG261 * GAS: $INO_2G = IG + NO_2G$;
 * G263 % KG263 * GAS: $IONO_2G = IOG + NO_2G$;
 * Dissociation thermique, Filistovic modif NIST;

 G189 % KG189 * GAS: $NO_2G + IOG + M = IONO_2G + M$;
 * G260 % KG260 * GAS: $IONO_2G = IG + NO_3G$; * photodissociation;
 * Chameides ou Filistovic;

 G182 % KG182 * GAS : $HIG + OHG = H_2OG + IG$;
 G183 % KG183 * GAS: $IG^- + OHG = IG + OHG^-$;
 G184 % KG184 * GAS: $OHG + O_2G = HO_2G + OG$;
 G185 % KG185 * GAS: $O_3G^- + O_2G^+ = O_3G + O_2G$;
 G186 % KG186 * GAS: $O_3G + HG = OHG + O_2G$;
 G187 % KG187 * GAS: $HIG + HG = H_2G + IG$;
 * G241 % KG241 * GAS: $HIG + NG = PRODUCTS_2$;
 * negligible for O2 in Air at 403K;
 G188 % KG188 * GAS: $HIG + OG = OHG + IG$;

ANNEXE III

G248 % KG248 * GAS: O2G + HG = OHG + OG;

* negligible;

G249 % KG249 * GAS: HG + HNOG = H2G + NOG;

* negligible;

* G249 % KG249 * GAS: HG + HG + M = H2G + M;

* negligible;

* G250 % KG250 * GAS: I2G + M = IG + IG + M;

* NIST extrapolated constant;

G252 % KG252 * GAS: NO2G + NO2G + M = N2O4G + M;

* 1988BOR/COB4377, T=300-500K, ordre3;

G253 % KG253 * GAS: NO2G + NO2G = NOG + NO3G;

G254 % KG254 * GAS: NO2G + NO2G = O2G + NOG + NOG;

G255 % KG255 * GAS: N2O4G + M = NO2G + NO2G + M;

* 1997ATK/BAU1329-1499, ordre2;

G256 % KG256 * GAS: N2O4G + H2OG = HNO3G + HNO2G;

G257 % KG257 * GAS: NO2G + HNOG = HNO2G + NOG;

* 1991TSA/HER609-663, T=300-2500, ordre 2;

* G258 % KG258 * GAS: HOIG + NO2G = HNO2G + IOG;*???

* G264 % KG264 * GAS: OHG + OIOG = HOIG + O2G;

* G265 % KG265 * GAS: NOG + OIOG = NO2G + IOG;

* G265 % KG265 * GAS: HIG + O2G = IOG + OHG;

* G265 % KG265 * GAS: IG + HO2G = IOG + OHG;

* vb % KS * GAS: HIG = Hlads;

* CH3I destruction in gas phase;

*-----;

G266 % KG266 * GAS: CH3IG + OG = CH3G + IOG;

G267 % KG267 * GAS: CH3IG + OG = CH2IG + OHG;

G268 % KG268 * GAS: CH3IG + NG = CH3NG + IG;

* KG268 = 3.4E-16 cm3/molecule.s à 293K, Aleksandrov, 1989;

* KG268 = 5.6E-13 cm3/molecule.s à 298K, Miyazaki, 1974;

* G273 % KG273 * GAS: CH3IG + N2G* = CH3G + IG + N2G;

* ABSENT THESE : A ENLEVER?;

G269 % KG269 * GAS: CH3IG = CH3G + IG;

G270 % KG270 * GAS: CH3IG + IG = CH3G + I2G;

G271 % KG271 * GAS: CH3IG + OHG = H2OG + CH2IG;

G272 % KG272 * GAS: CH3IG + HG = CH3G + HIG;

* G273 % KG273 * GAS: CH3IG + NO3G = CH3OG + NO2G + IG;

* G273 Absente these : A ENLEVER? redondance avec juste plus haut;

G274 % KG274 * GAS: CH3IG + NO3aG = NO2G + CH3OG + IG;

* Cste postulée;

ANNEXE III

G275 % KG275 * GAS: CH3IG + EG- = CH3G + IG-;

* CH2IG reactions;

*-----;

G276 % KG276 * GAS: CH2IG + HIG = CH3IG + IG;

G277 % KG277 * GAS: CH2IG + I2G = CH2I2G + IG;

G278 % KG278 * GAS: CH2IG + IG = CH2I2G;

G279 % KG279 * GAS: CH2IG + HG + M = CH3IG + M;* postulated;

G280 % KG280 * GAS: CH2IG + HO2G = CH3IG + O2G;* postulated;

*G281 % KG281 * GAS: CH2IG + O2G = ICH2O2G;

* ICH2O2G reactions;

*-----;

G282 % KG282 * GAS: ICH2O2G + OHG = ICH2OHG + O2G;

* postulated reaction, same as CH3O2G;

G283 % KG283 * GAS: ICH2O2G + HG = ICH2OHG + OHG;

* postulated reaction, same as CH3O2G;

* ICH2OHG decomposition;

*-----;

G284 % KG284 * GAS: ICH2OHG = HIG + CH2OG;

* CH3G reactions with O2G;

*-----;

G285 % KG285 * GAS: CH3G + O2G + M = CH3O2G + M;

G286 % KG286 * GAS: CH3G + O2G = CH2OG + OHG;

G287 % KG287 * GAS: CH3G + O2G = CH3OG + OG;

* CH3G reaction with OHG;

G288 % KG288 * GAS: CH3G + OHG = H2OG + CH2G;

* CH3G reaction with NG;

G289 % KG289 * GAS: CH3G + NG = HCNG + HG + HG;

* CH3G reaction with OG;

G290 % KG290 * GAS: CH3G + OG = CH3OG;

G291 % KG291 * GAS: CH3G + OG = CH2OG + HG;

* CH3G reaction with NO3G;

G292 % KG292 * GAS: CH3G + NO3G = Products;

* CH3G reaction with NO2G;

G293 % KG293 * GAS: CH3G + NO2G = NOG + CH3OG;

ANNEXE III

* CH3G reaction with NOG;



* CH3G reaction with O3G;



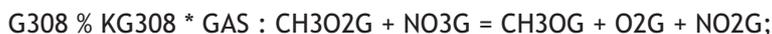
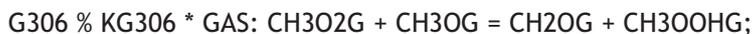
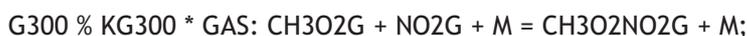
* CH3G reaction with HG;



* IG reactions;



* CH3O2G reactions;



* CH3OG reactions;



* Formation of NO3G asymmetric form;



* NO3aG = forme asym\acute{e}trique de NO3G;



**;

* DEF OF THE PRINTING OF THE INITIAL CONDITIONS IN THE ".OUT" FILE;
COMPILE TITLE;



ANNEXE III

*H2surH2O = H2Frac / H2OFrac;

WRITE 1=8, " " %;

WRITE 1=8, " Temp(°C) ", (F6,2), TEMP1, " DR(kGy) ", (F6,2),
DOSERATE, " x(N2) ", (F6,4), N2Frac, " x(O2) ", (F6,4), O2Frac %;

WRITE 1=8, " Pression(bar) ", (F6,3), P, " Débit ", (F6,2),
FLOW, " x(H2O) ", (F6,4), H2OFrac, " x(H2)", (F6,4), H2Frac,
" SumFractions ", (F6,4), TotFrac %;

WRITE 1=8, " Vol.gaz(L) ", (F6,3), VG, "%H2/%H2O ", (F6,2), H2surH2O %;

WRITE 1=8, " " %;

WRITE 1=8, " SVac ", (F6,2), SVac %;

WRITE 1=8, " SVag ", (F6,2), SVag,

" KadsO3 ", (F6,5), KadsO3 %;

WRITE 1=8, " SVpaint ", (F6,2), SVpaint,

" KadsNO2 ", (F6,5), KadsNO2 %;

WRITE 1=8, " " %;

WRITE 1=8, " Dose ", "I2 ", "IOx ", "RI ", "RI+I2 ", "O3 " % ;

**,

* DEF. OF THE ROUTINE SETPSTREAM N°1 WITH OUTPUT BUFFER NUMBER 8;

SETPSTREAM 1 8;

TIME DOSE CH3IG I2G ISUMG1 ISUMG2 ISUMG3 ISUMG IOG;

* TIME DOSE EG- OHG OG HG CH3IG;

* IOG OIOG I2O3G HOIG I2G I2O4G INOG INO2G IONO2G N2OG N2G O3G;

**,

*ISUMG1 = 2 * I2G + IG + HIG + 2 * C2HI2G ;

*ISUMG2 = INOG + INO2G + IONO2G + IONO2G;

*ISUMG3 = 2 * I2O4S + IONO2G + 2 * IOIOG +;

*2 * IOOIG + 2 * I2O3G + OIOG + IOG;

*ISUMG = ISUMG1 + ISUMG2 + ISUMG3 ;

* CALLING AND WRITING OF THE INITIAL CONDITIONS IN THE .OUT FILE;

EXECUTE CALL TITLE;

COMPILE OUT1;

PSTREAM 1;

**,

* CALLING OF THE ROUTINE OUT1 IN ORDER TO BE EXECUTED FOR a< DOSE <b;

WHENEVER DOSE = 0 + 0.1 * 60000 % CALL OUT1;

ANNEXE III

* STEP : 0.01 kGy, DOSE INIT : 0, DOSE MAX : 0 + 60 kGy => 6000 points;

**;

BEGIN;

STOP;