



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE BATNA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE SCINCES DE LA MATIERE

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par : **Messaadia Lyamine**

SPÉCIALITÉ : **Chimie-physique**

Titre :

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA DÉGRADATION ATMOSPHÉRIQUE DES COMPOSÉS ORGANIQUES OXYGÉNÉS

Thèse soutenue publiquement le **23 juin 2013** devant le jury :

Président :	Benkhaled Mohamed	Professeur	Université de Batna
Examineur :	Belhakem Mostefa	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	Mellouki Abdel Wahid	Directeur de recherche	(ICARE-CNRS) Orléans
Rapporteur :	Ferhati Azedine	Professeur	Université de Batna
Co-Rapporteur :	Chakir Abdelkhaleq	MC-HDR	Université de Reims

Table des matières

Liste des figures	v
Liste des tables	xi

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Contexte atmosphérique

I.1. L'Atmosphère	4
I.1.1 Structure	4
I.1.2.Composition de l'atmosphère	6
I.2 Caractéristiques de la troposphère et chimie troposphérique	6
I.2.1 Dynamique de la troposphère	6
I.2.2 Composition de la troposphère	7
I.2.3 Pouvoir oxydant de la troposphère	8
I.2.3.1 La photolyse	8
I.2.3.2 Les oxydants atmosphériques.....	10
I.3 Composés Organiques Volatils.....	14
I.3.1 Définition	14
I.3.2 Sources des COV	16
I.3.3 Impacts des COV	18
I.3.3.1 Impacts sanitaires	18
I.3.3.2 Impacts environnementaux.....	18
I.3.4 Réglementation des COV	19
I.3.4.1 Niveau international	19
I.3.4.2 Niveau Européen	19
I.3.4.3 Réglementation des COV en France	21
I.3.5 Dégradation des COV dans l'atmosphère.....	22
I.3. 6 Devenir des radicaux peroxydes	24
I.3. 7 Evolution des radicaux alcoxydes	25
I.4 Les composés organiques multifonctionnels	26

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et méthodologie

II.1 Etudes spectroscopiques	29
II.2 Le montage expérimental	29
II.3 Protocole expérimental	31
II.4 Etudes cinétiques	33
II.4.1 La chambre de simulation Atmosphérique (CSA) au (GSMA- Reims)	33
II.4.2 Le réacteur photochimique	33
II.4.3 Système d'introduction, d'évacuation des gaz et de contrôle des conditions expérimentales.....	34
II.4.4 Système de photolyse	35

II.4.5 Spectrophotomètre FTIR	37
II.4.6 Couplage IRTF chambre de simulation atmosphérique	38
II.4.7 Conditions expérimentales	39
II.4.8 Procédure Expérimentale.....	39
II.5 La chambre de simulation Atmosphérique à Orléans (140L).....	40
II.5.1 Descriptif de la chambre.....	41
II.5.2 Système d'introduction des réactifs	42
II.5.3 Système d'analyse	43
II.5.4 Procédure expérimentale	43
II.6. Méthodologie	44
II.6.1 Cas où les réactions secondaires sont négligeables	44
II.6.2 Cas où les réactions secondaires ne sont pas négligeables.....	45

Chapitre III : Hydroxycarbonyls : Spectre d'absorption UV–Visible et étude cinétique de leurs réactions avec les radicaux OH et Cl

III.1. Etude bibliographique des composés les hydroxycétones	48
III.1.1 Généralité sur les hydroxycarbonyls	48
III.2 Les travaux antérieurs effectués sur la photooxydation atmosphérique des composés hydroxycarbonyls	50
III.2.1 Détermination des spectres d'absorption UV-Visible.....	52
III.2.2 Condition expérimentales et résultats	52
III.2.3 Caractéristiques générales des spectres obtenus	57
III.2.4 Effet de la température	58
III.2.5 Source d'erreurs	60
III.2.6 Comparaison avec la littérature	61
III.2.7 Calcul des constantes de photodissociation	62
III.3 Réaction de l'hydroxycétone avec les radicaux Cl et NO ₃	63
III. 3.1 Résultats	68
III. 3.2 Discussion	70
III.4. Réactions de 4 hydroxy -2 butanone et de 3-hydroxy-2-butanone avec les radicaux OH et le chlore atomique.....	71
III.4.1 Réaction avec les radicaux OH	71
III.4.1.1 Résultats.....	73
III.4.1.2 Discussion	76
III.4.1.3 Comparaison avec les données de la littérature	76
III.4.1.4 Effet de la température.....	76
III.4.2 Réaction avec le chlore atomique	77
III.4.2. 1 Résultats.....	78
III.4.2.2 Discussions	80
III.4.2.3 Réactivité comparée.....	80
III.4.2.4 Mécanisme réactionnel	81
III.5. Implications atmosphériques	84
III.6. Conclusion	85

Chapitre IV : Détermination des spectres d'absorption UV-visible des composés dicétones (2,4-pentanedione et 2,3-pentanedione) Étude cinétique de leurs réactions avec les radicaux OH

IV.1 Etude bibliographique des composés dicétones $\geq C_5$	88
IV.2 Les propriétés physico-chimiques des dicétones étudiés	91
IV.3. Détermination des spectres d'absorption UV-Visible.....	92
IV.3.1 Conditions expérimentales et résultats.....	92
IV.3.2 Caractéristiques générales des spectres obtenus	96
IV.3.3 Comparaison avec la littérature	97
IV.3.4 Calcul des constantes de photodissociation	99
IV.4. Réactions de 2,3-pentanedione et de 2,4-pentanedione avec les radicaux OH.....	100
IV.4.1 Conditions expérimentales.....	100
IV.4.2 Résultats	103
IV.4.3 Effet de la température	105
IV.4.4 Discussion	106
IV.4.5 Comparaison avec les données de la littérature	106
IV.4.6 Réactivité comparée.....	106
IV.5 Implication atmosphérique.....	107
IV.6. Conclusion	108

Chapitre V : Etude théorique du mécanisme de la réaction des hydroxyacétones avec Cl

V.1 Introduction générale.....	110
V.2 Calcul de l'énergie potentielle (approximation de Born-Oppenheimer)	110
V.2.1 Expression de l'Hamiltonien total	110
V.2.2 l'approximation de Born-Oppenheimer	111
V.2.3 Méthode de Hartree-Fock.....	111
V.2.4 Méthodes Post Hartree-Fock.....	111
V.3 Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)	112
V. 3.1 Méthode de Kohn-Sham.....	113
V. 3.2 L'approximation de la densité locale	114
V. 3.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides.....	115
V.4 Méthodes composites CBS-QB3.....	115
V. 4. 1 Description de la méthode CBS-QB3	116
V. 5 Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques.....	118
V. 5. 1 Corrections apportées à la fonction de partition.....	119
V. 5. 1. 1 Facteur d'échelle.....	119
V. 5. 2 Calcul des enthalpies de formation	119
V. 6 Etude cinétique	120
V. 6. 1 Introduction	120
V. 6. 2 Théorie de l'état de transition.....	121

V. 6. 3 Effet tunnel sur la constante de vitesse	122
V. 6. 4 Constantes de vitesse : loi d'Arrhenius modifiée.....	123
V. 6. 5 Influence de la température sur les vitesses de réaction.....	124
V. 6. 6 Influence de la pression sur les vitesses de réaction	124
V. 7 Les outils de calculs	125
V. 7. 1 Logiciel Gaussian	125
V. 7. 2 Logiciel ChemRate.....	125
V. 8 Etude théorique du mécanisme de la réaction hydroxycarbonyls avec Cl et OH	125
V. 8. 1 Intérêt de l'étude théorique	125
V. 8. 2 Les travaux publiés sur les composés hydroxycarbonylés.....	128
V. 8. 3 Les travaux théoriques de Galano, A.	128
V. 9 Réaction de l'hydroxycétone avec le chlore atomique.....	128
V.9.1 Détermination de la structure de l'hydroxyacétone (HAC) en phase gazeuse	128
V. 9. 1.1 Calculs de structure.....	128
V. 9. 1.2 Discussion énergétique	129
V. 9. 2 Etude cinétique de la réaction HAC + Cl.....	149
V. 9. 3 Résultats cinétiques	150
V. 10 La réaction 3HB et 4HB avec le radical OH	156
V. 10. 1 Calculs de structure	156
V. 10. 2 Discussion énergétique.....	159
V. 10. 3 Etude cinétique de la réaction 3HB et 4HB avec le radical OH	173
V.10.3 .1 Mécanisme	173
V.10.4 Résultats cinétiques	179
V.11 Comparaison avec les résultats expérimentaux trouvés dans ce travail.....	196
V.12 Conclusion.....	197
Conclusion Générale	198
ANNEXE I Provenance et pureté des composés utilisés et étudiés	201
ANNEXE II Spectre d'émission des lampes fluorescentes	202
ANNEXE III Le protocole de la synthèse de N ₂ O ₅	203
ANNEXE IV Génération des radicaux hydroxyles.....	205
ANNEXE V Les fonctions thermodynamique relative de HAC	206
Liste des abréviations	207
Bibliographie	200

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 Structure verticale de l'atmosphère.....	4
Figure I.2 La circulation des masses d'air en latitude et en altitude dans la troposphère	7
Figure I.3 Flux solaire hors atmosphère et au niveau de la mer.....	9
Figure I.4 Profil des diagrammes isoplèthes de concentration d'ozone.....	13
Figure I.5 Emissions atmosphériques des COV par secteur en France métropolitaine	17
Figure I.6 Schéma global de photooxydation des COV	23

Chapitre II

Figure II.1 Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie d'absorption UV-visible au GSMA Reims	32
Figure II. 2 Chambre de simulation atmosphérique à GSMA-Reims.....	36
Figure II. 3 Schéma du système optique de l'IRTF	39
Figure II.4 Schéma du dispositif expérimental de la Chambre de Simulation Atmosphérique.....	41

Chapitre III

Figure III.1 Comparaison des spectres UV obtenus à 298 K pour les quatre composés étudiés...	57
Figure III.2a Comparaison de spectre d'absorption de l'hydroxycétone obtenue à différentes températures	58
Figure III.2b.2c Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible obtenue à différentes températures	59
Figure III.3 Comparaison de spectre d'absorption de l'hydroxycétone obtenus dans ce travail à 298 K avec ceux trouvés dans littérature.....	60
Figure III.4 La déviation relative (en %) des sections efficaces de l'hydroxycétone avec celles trouvées dans la littérature.....	62
Figure III.5a Un exemple de spectre IR réaction réaction entre de l'hydroxyacétone avec Cl, le composé référence utilisé étant le méthanol.....	66
Figure III.5b Un exemple de spectre IR réaction de l'heptyne avec le radical nitrate, le composé référence utilisé est le benzaldehyde.....	67
Figure III.5c Un exemple de spectre IR réaction de l'hydroxtacétone avec le radical nitrate, le composé référence utilisé est l'heptyne.....	67

Figure III.6a Cinétique relative réaction de l'hydrocyacétone avec Cl à 298 K.	69
Figure III.6b Cinétique relative réaction de l'hyptyne avec Cl à 298 K	69
Figure III.6c Cinétique relative réaction de l'hydrocyacétone avec NO ₃ à 298 K	70
Figure III.7a Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction entre de le 4-hydroxy butanone avec les radicaux OH, le composé référence utilisé étant le benzaldéhyde.....	72
Figure III.7b Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction entre de le 3-hydroxy-2-butanone avec les radicaux OH, le composé référence utilisé étant le benzaldéhyde.....	73
Figure III.8a Cinétique relative (par rapport au benzaldehyde) réaction 4-hydroxy-2- butanone + OH à 298-333 K	74
Figure III.8b Cinétique relative (par rapport au benzaldehyde) réaction 3-hydroxy butanone + OH à 298-338 K	75
Figure III.8c Cinétique relative (par rapport au benzaldehyde) réaction 3-hydroxy-butanone + OH à 278 K	75
Figure III.9a Cinétique relative de la Réaction 4-hydroxy-2-butanone + Cl à 298 K.....	79
Figure III.9b Cinétique relative de la Réaction 3-hydroxy-2-butanone + Cl à 298 K.....	81
Figure III.10a Schéma probable d'oxydation de 4HB initiée par OH ou Cl en présence des NO _x	83
Figure III.10b Schéma probable d'oxydation de 4HB initiée par OH ou Cl en présence des NO _x	83

Chapitre IV

Figure IV.1 Tautomérie de l'acétylacétone (AcAc)	89
Figure IV.2 Structure moléculaire.....	91
Figure IV.3 Les spectres UV-Visible obtenus à 298 K pour les deux composés étudiés	93
Figure IV.4 Comparaison de spectre d'absorption de 2,3-pentanedione obtenu dans ce travail à 298 K avec ceux trouvés dans littérature.....	98
Figure IV.5 Les déviations relatives (en %) des sections efficaces de 2,3-pentanedione obtenues dans le présent travail par rapport à celles trouvées dans la littérature	99
Figure IV.6a Un exemple de spectre d'absorption IR réaction du 2,3-pentanedione avec OH.....	102
Figure IV.6b Un exemple de spectre d'absorption IR réaction du 2,4-pentanedione avec OH.....	102

Figure IV.7a Cinétique relative (par rapport au benzaldéhyde) réaction du 2,3 pentanedione avec OH à 301-338 K.....	104
Figure IV.7b Cinétique relative (par rapport au benzaldéhyde et le 2-methyl-3- butène-ol) réaction 2,4-pentanedione avec OH à 298 K.....	104
Figure IV.7c Cinétique relative (par rapport au 2-methyl-3-butène-ol) réaction 2,4-pentanedione avec OH à 298-338 K.....	105

Chapitre V

Figure V.1 Structures moléculaires des composés étudiés.....	127
Figure V.2 Sites pour l'abstraction d'un hydrogène par l'atome de chlore dans le composé HAC.....	131
Figure V.3 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC0 avec Cl.....	134
Figure V.3.1 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC0 avec Cl voie I.....	135
Figure V.3.2 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC0 avec Cl voie II	136
Figure V.3.3 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC0avec Cl voie III.....	137
Figure V.4 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC1 avec Cl.....	138
Figure V.4 .1 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC1 avec Cl voie I.....	139
Figure V.4 .2 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC1 avec Cl voie II.....	140
Figure V.4.3 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC1 avec Cl voie III.....	141
Figure V.5 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC2 avec Cl.....	142
Figure V.5.1 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC2 avec Cl voie I.....	143
Figure V.5.2 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC2 avec Cl voie II	144
Figure V.5.3 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC2 avec Cl voie III.....	145
Figure V.6 Structures des complexes impliqués dans le mécanisme de la réaction HAC+ Cl.....	146
Figure V.7 Structures des états de transition (TS) impliqués dans le mécanisme de la réaction HAC+ Cl	147
Figure V.8 Structures des radicaux produits dans le mécanisme de la réaction HAC+ Cl.	148
Figure V.9 Les sites d'attaque par le radicale OH dans les composés 3HB et 4HB.....	156
Figure V.10 Profil d'énergie potentielle (kcal/mol) pour la réaction 3HB	160
Figure V.10.1 Profil pour la réaction 3HB Voie I.....	161
Figure V.10.2 Profil pour la réaction 3HB Voie II.....	162
Figure V.10.3 Profil pour la réaction 3HB Voie III	163
Figure V.10.4 Profil pour la réaction 3HB Voie VI.....	164
Figure V.11 Profil pour la réaction 4HB	165

Figure V.11.1 Profil pour la réaction 4HB Voie I.....	166
Figure V.11.2 Profil pour la réaction 4HB Voie II.....	167
Figure V.11.3 Profil pour la réaction 4HB Voie III	168
Figure V.11.4 Profil pour la réaction 4HB Voie VI.....	169
Figure V.12 Structures des complexes impliqués dans les réactions 3HB et 4HB avec OH.....	170
Figure V.13 Structures des états de transitions impliqués dans les réactions 3HB et 4HB avec OH	171
Figure V.14 Structures des radicaux produits des réactions 3HB et 4HB avec le radical OH	172

Liste des tables

Chapitre I

Tableau I.1 Contribution relatives (%) des différentes sources de formation des radicaux OH ..	11
---	----

Chapitre II

Chapitre III

Tableau III.1 Propriétés physico-chimiques de HA, 4HB, 3HB et 3H3M2B	49
Tableau III.2 Les conditions expérimentales pour les mesures des sections efficaces d'absorption	53
Tableau III.3 Les sections efficaces d'absorptions obtenues à 298 K pour les composés étudiés.....	54
Tableau III.4 Constantes de de photodissociation Jp (limite supérieure) calculées en fonction de l'angle zénithale.....	63
Tableau III.5 Conditions expérimentales	65
Tableau III.6 Réaction (Cl / NO ₃) + hydroxyacétone : référence utilisé, rapport K/K _{Réf} et constante de vitesse à 298 ± 2 K	68
Tableau III.7 Conditions expérimentales	72
Tableau III.8 Constantes de vitesse et le rapport kOH/k _{réf} obtenues pour les réactions de OH avec le 4HB et le 3HB à différentes températures	74
Tableau III.9 Conditions expérimentales	78
Tableau III.10 Réaction Cl+ hydroxycarbonyls : Rapport et constantes de vitesse à 298 K.	78
Tableau III.11 Comparaison des constantes de vitesse obtenues à température ambiante	81
Tableau III.12 Durées de vie des composés hydroxycétonés étudiés vis à vis de leur photolyse, leurs réactions avec OH, Cl, NO ₃ et O ₃	85

Chapitre IV

Tableau IV.1 Propriétés physico-chimiques des deux décitones étudiés	91
Tableau IV.2 Condition utilisées dans les mesures des spectres de 2,4-pentanedione et 2,3-pentanedione.....	92
Tableau IV.3 Les sections efficaces d'absorptions obtenues à 298 K pour les composés étudiés.....	94
Tableau IV. 4 Constantes de photodissociation Jp (limite supérieure) calculées en fonction de l'angle zénithale.....	100

Tableau IV.5 Condition expérimentales utilisées dans la mesure des constantes de vitesse du 2,4-pentanedione et 2,3-pentanedione.....	101
Tableau IV.6 Mesures relatives de la constante de vitesse	103
Tableau IV.7 Comparaison avec la littérature	108
Tableau IV.8 Durées de vie des composés dicétones étudiés vis à vis de leur photolyse, leurs réactions avec OH	108

Chapitre V

Tableau V. 1 Energies des réactifs de la réaction HAC + Cl.....	131
Tableau V.2 Energies des états de transitions de la réaction HAC + Cl.....	131
Tableau V.3 Energies des complexes de la réaction HAC + Cl.....	132
Tableau V.4 Energies des produits de la réaction HAC + Cl.....	133
Tableau V.5 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère le plus stable HAC1 avec Cl voie I.....	152
Tableau V.6 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère le plus stable HAC1 voie II	153
Tableau V.7 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère le plus stable HAC1 voie III	159
Tableau	
V.8 Constantes de vitesse globales (overall) en $\text{cm}^3\text{molécule}^{-1}\text{s}^{-1}$ des trois conformères HAC (avec et sans effet tunnel).....	154
Tableau V.9 Energies des espèces impliquées dans la réaction 3HB + OH	157
Tableau V.10 Energies des espèces impliquées dans la réaction 4HB + OH	158
Tableau V.11 Les constantes de vitesses de la réaction 3HB avec le radical OH voie I (abstraction coté CH ₃ -CO).....	176
Tableau V.12 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie II abstraction coté CH ₃ -COH	177
Tableau V.13 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie III abstraction coté -HCOH.	178
Tableau V.14 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie IV abstraction coté -C-O-H.	179
Tableau V.15 La constante de vitesse globale en $\text{cm}^3\text{molécule}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour 3HB + OH.....	180
Tableau V.16 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie I abstraction coté CH ₃ -CO (abaissement des barrières de 11 kcal/mole)	181

Tableau V.17 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie II abstraction coté CH ₃ -COH (abaissement des barrières de 11 kcal/mole)	182
Tableau V.18 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie III abstraction coté -HCOH (abaissement des barrières de 11 kcal/mole)	183
Tableau V.19 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie IV abstraction coté -CO-H (abaissement des barrières de 11 kcal/mole)	184
Tableau V.20 La constante de vitesse globale en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹ pour 3HB + OH (abaissement des barrières de 11 kcal/mole)	185
Tableau V.21 Les constantes de vitesses de la réaction 4HB avec le radical OH voie I abstraction coté CH ₃ -CO	186
Tableau V. 22 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie II abstraction coté -H ₂ COH.	187
Tableau V.23 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie III abstraction coté CH ₂ -CO.	188
Tableau V.24 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie IV abstraction coté -CO-H.....	189
Tableau V.25 La constante de vitesse globale en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹ des réactions 4HB + OH ..	190
Tableau V.26 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie I abstraction coté CH ₃ -CO (abaissement des barrières de 17 kcal/mole)	191
Tableau V.27 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie II abstraction coté -H ₂ COH (abaissement des barrières de 17 kcal/mole)	192
Tableau V.28 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie III abstraction coté CH ₂ -CO (abaissement des barrières de 17 kcal/mole)	193
Tableau V.29 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie IV abstraction coté -CO-H (abaissement des barrières de 17 kcal/mole)	194
Tableau V.30 La constante de vitesse globale en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹ des réactions 4HB + OH (abaissement des barrières de 17 kcal/mole)	195

Introduction générale

La pollution atmosphérique est un phénomène qui a pris de l'ampleur ces dernières décennies. Cette pollution est directement liée aux activités humaines. Chaque activité humaine génère dans l'air ambiant, des polluants, dont l'impact dépend de la quantité émise et du comportement atmosphérique du contaminant. La nature de la pollution engendrée par ces composés est très diverse. A l'échelle planétaire cette pollution se manifeste par la perturbation de la couche d'ozone et le changement climatique. Sur le plan régionale on observe acidification des précipitations dans certaines régions du globe et au niveau locale dégradation de la qualité de l'air due à une pollution photochimique.

Pour agir sur les facteurs de ces pollutions complexes et réduire leurs nuisances, il faut les comprendre et les quantifier. Ainsi de nombreux modèles atmosphériques sont maintenant développés. Pour que ces modèles prévoient de façon aussi exacte que possible l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère, il faut que leur données d'entrées soient connues et crédibles. L'équipe Réactivité des Processus Atmosphérique du laboratoire GSMA (Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique) développe des programmes de recherche liés à la chimie atmosphérique. L'objet de ces travaux de recherche est d'apporter des informations pertinentes sur le devenir atmosphérique des différents polluants afin d'enrichir les bases des données cinétiques et spectroscopiques concernant ces espèces et d'améliorer les modèles de chimie de l'atmosphère, en particulier ceux impliquant les COV. Ces travaux consistent à déterminer les paramètres cinétiques, spectroscopiques et mécanistiques de dégradation de ces composés par les différents photo-oxydants atmosphériques en phase homogène.

Dans le but de compléter les bases des données sur la réactivité des COV, nous avons mené des études sur la réactivité atmosphériques de certains Composés Organique Volatils Oxygénés (COVO) : des hydroxy-carbonyles et des dicétones. L'impact atmosphérique de ces contaminants est naturellement lié à leur structure multifonctionnelle. Leurs transformations photochimiques en phase gazeuse influent sur les bilans des HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$) et des NO_x (NO et NO_2) à l'échelle régionale et globale. Pour réaliser ces études nous avons utilisés différents montages expérimentaux complémentaires à savoir :

- Différentes cellules à réflexion multiple couplés à différents détecteurs pour les mesures spectroscopiques.

- Chambre de simulation atmosphérique rigide en Pyrex à triple paroi couplée à un spectromètre (IRTF) permettant de travailler en température. (GSMA-REIMS).
- Chambre de simulation atmosphérique souple en Téflon équipée d'un couplage GC-FID (ICARE-Orléans).

Sur le plan théorique, nous avons utilisé les techniques de modélisation moléculaire, au niveau B3LYP/6-311++G (2d, pd), par l'usage du package Gaussian 03 disponible sur le calculateur Clovis 2 à l'Université de Reims.

Ce manuscrit de thèse se découpe en cinq chapitres. Le premier est consacré au contexte atmosphérique avec une description des différents processus chimiques qui se produisent en phase gazeuse. Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés et le protocole de détermination de constante de vitesse et des sections efficaces d'absorption. Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude cinétique de la réaction de l'hydroxycétone avec les principaux photo-oxydants atmosphériques et ceux obtenus lors de l'étude cinétique de l'oxydation des composés

4-hydroxy- 2-butanone et 3-hydroxy-2-butanone par les radicaux OH. Les spectres d'absorption UV-Visible de ces espèces sont aussi décrits dans ce chapitre. Le quatrième chapitre, concerne la détermination des spectres d'absorption UV des composés dicétones (2,4-pentanedione et 2,3-pentanedione) et l'étude cinétique de leurs réactions avec les radicaux OH. Le cinquième chapitre est consacré à l'étude théorique de la cinétique de dégradation des composés: hydroxyacétone, 4-hydroxy-2-butanone et 3-hydroxy-2-butanone par l'atome de chlore et par les radicaux OH. Enfin ce manuscrit se termine par une conclusion synthétique des principaux résultats.

Chapitre I

Contexte atmosphérique

I.1 L'Atmosphère

L'atmosphère est l'enveloppe d'air qui entoure le globe terrestre. C'est un mélange de différents gaz et particules, sa pression et sa densité diminuent avec l'altitude. Elle est reconnue aujourd'hui comme un milieu extrêmement complexe en constante interaction avec les autres compartiments de la Terre (géosphère, hydrosphère et biosphère). Au sein de l'atmosphère se déroule une chimie multiphasique très complexe activée par le rayonnement solaire qui l'atteint. Cette chimie a beaucoup d'impact sur l'environnement et la qualité d'air que nous respirons. De ce fait, elle se trouve depuis plusieurs années au cœur d'une recherche internationale intense.

I.1.1 Structure

Les variations de profil de température en fonction de l'altitude permettent de subdiviser l'atmosphère en plusieurs couches concentriques superposées, dont les limites correspondent à des inversions du gradient vertical de température. (Figure I.1):

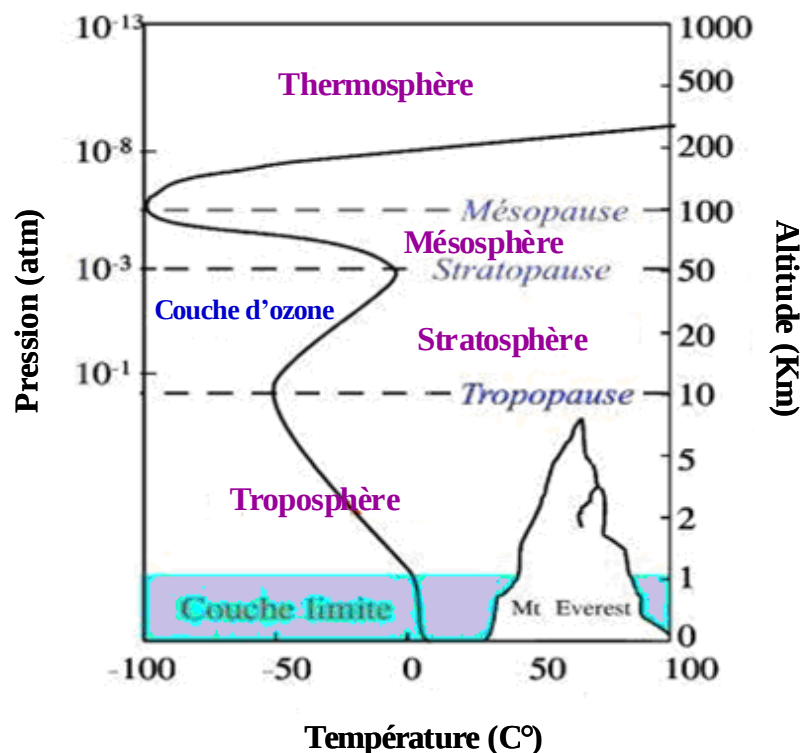


Figure I.1 Structure verticale de l'atmosphère

La troposphère :

C'est la couche atmosphérique la plus proche du sol terrestre. Son épaisseur est variable: 7 kilomètres de hauteur au-dessus des pôles, 18 kilomètres au-dessus de l'équateur et environ 13 kilomètres, selon les saisons, dans la zone tempérée. Dans cette couche la température décroît régulièrement jusqu'à environ - 60°C à la tropopause, limite supérieure de la troposphère. C'est dans cette couche qu'on retrouve la plus grande partie des phénomènes météorologiques.

La stratosphère :

Cette couche se prolonge de la tropopause à une altitude d'environ 50 km. C'est dans la stratosphère qu'on trouve la couche d'ozone. Cette dernière est essentielle à la vie sur Terre, car elle absorbe la majorité des rayons solaires ultraviolets qui sont extrêmement nocifs pour tout être vivant. Cette absorption provoque un dégagement d'énergie sous forme de chaleur. C'est pourquoi dans cette couche atmosphérique la température croît avec l'altitude pour atteindre 0°C au niveau de la stratopause.

La Mésosphère :

Cette couche est au-dessus de la stratosphère, s'étend en moyenne de 50 à 80 km d'altitude. Dans cette couche, la température recommence à décroître avec l'altitude pour atteindre -90 C° à la mésopause.

La Thermosphère :

C'est la couche la plus haute, elle commence à partir de 80 km, ses limites supérieures ne sont atteintes qu'à 690 kilomètres du niveau de la Terre. Dans cette couche, la température croît avec l'altitude et peut atteindre environ 1000 degrés Celsius. La thermosphère est la région où près des pôles se forment les aurores boréales et australes. C'est au niveau de la thermosphère, dans la partie inférieure de la couche, soit moins de 550 km d'altitude, que se situe l'ionosphère. La partie supérieure se combine rapidement avec l'exosphère qui se confond petit à petit avec l'espace. Bien que la thermosphère soit une couche très vaste, sa masse est infime par rapport à la masse totale de l'atmosphère car sa densité est réduite à l'infiniment petit et la pression y devient presque nulle et les molécules d'air sont très rares.

I.1.2 Composition de l'atmosphère

L'atmosphère se compose principalement de 78% N₂, 21% O₂, 1% Ar, 0,036% de CO₂ et certaines particules en suspension dans l'air avec des quantités de vapeur d'eau variable selon la température et l'altitude. Ainsi que d'infimes quantités de divers gaz à l'état de trace (COV, ozone, oxydes d'azote et de soufre, etc.). L'atmosphère est plus épaisse à l'équateur (13-16 km) qu'aux pôles (7-8 km). A noter que depuis le siècle dernier, l'activité humaine contribue sensiblement à la modification de la composition de l'atmosphère, à titre d'exemple : la croissance incisant de certaines substances (ex : le gaz carbonique), et l'introduction de nouvelles substances (ex : les chlorofluorocarbones dits CFC).

I.2 Caractéristiques de la troposphère et chimie troposphérique (pollution photochimique)

I.2.1 Dynamique de la troposphère :

La troposphère est la couche la plus instable. Elle est le siège des phénomènes météorologiques (nuages, orages, etc.). En effet cette couche est animée de puissants mouvements qui brassent l'air en permanence : des mouvements verticaux, qui sont liés en partie au profil thermique de la troposphère (processus convectifs) et des mouvements horizontaux, engendrés par des différences de pression atmosphérique au niveau du sol. Ces mouvements favorisent la convection rapide des masses d'air des basses couches vers les plus hautes altitudes et des basses latitudes vers des latitudes plus élevées, entraînant ainsi la formation de cellules de circulation. La convection est souvent accompagnée de formation de nuages. Ces convections verticales et horizontales de la quantité de mouvement, de la chaleur d'énergie et de l'humidité favorisent l'homogénéité chimique de la troposphère. La plupart des polluants émis à partir de sources près de la surface de la terre sont transportés, dispersés et transformés dans la partie basse de l'atmosphère puisque l'inversion de température à la tropopause constitue un bouclier thermique qui empêche toute diffusion vers la stratosphère. Cependant les espèces à longue durée de vie comme le CFC trouvent une issue pour se retrouver dans la stratosphère, tout comme les polluants qui y sont injectés directement par les volcans, les avions de haute altitude.

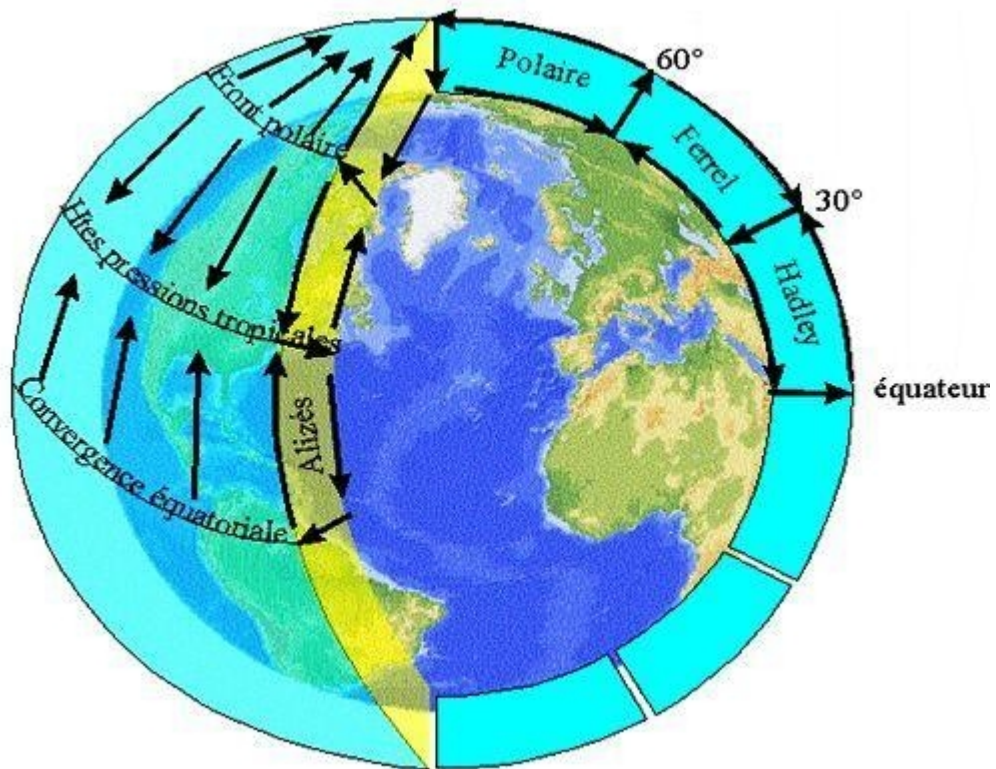


Figure I. 2 La circulation des masses d'air en latitude et en altitude dans la troposphère

I.2.2 Composition de la troposphère :

La troposphère est la couche la plus dense elle contient environ 75% de la masse totale de l'atmosphère. Dans cette couche, les mouvements verticaux et horizontaux, incessants, des masses d'air font que sa composition chimique est relativement constante. Elle se compose principalement d'azote (78%) et d'oxygène (21%), des composés minoritaires (gaz rares, vapeur d'eau et gaz carbonique) et des composés à l'état de trace (méthane, l'ozone, les COV, les oxydes d'azotes...). L'eau, le gaz carbonique et les composés traces ont une influence sur la transmission des rayonnements solaires et terrestres, ce sont donc les principaux gaz responsables de l'effet de serre. Par ailleurs les espèces chimiques à l'état de traces sont les plus réactives chimiquement. En effet la réactivité troposphérique de ces composés traces exerce :

- une grande influence sur la capacité oxydante de l'atmosphère qui à son tour détermine l'évolution et le temps de vie d'un grand nombre de polluants et de gaz à effet de serre.
- Un contrôle sur le bilan et la distribution des polluants secondaires tel que l'ozone troposphérique et les aérosols.

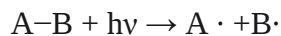
Il est important de noter que depuis le siècle dernier, des campagnes de mesures ont mis en évidence une variation rapide des niveaux de concentration de certains constituants, d'origine anthropique, présents à l'état de traces dans l'atmosphère (les composés organiques, le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, les aérosols et les métaux lourds). Ces modifications perturbent fortement l'équilibre et la composition de l'atmosphère.

I.2.3 Pouvoir oxydant de la troposphère

La troposphère est un milieu oxydant, ainsi la plupart des espèces chimiques émises à savoir les COV, les oxydes d'azotes, les oxydes de soufre, etc sont éliminés suite à des réactions d'oxydation. Ces processus jouent un rôle essentiel sur la composition de l'atmosphère en constituants traces et contrôlent donc leur durée de vie atmosphérique. De plus ces transformations chimiques conduisent à la formation des polluants secondaires qui ne sont pas, ou peu, émis dans l'atmosphère. A titre d'exemples l'ozone troposphérique, le PAN, l'acide nitrique, etc. Les principaux agents oxydants responsables de l'initiation de ces processus chimiques sont le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), le radical nitrate ($\bullet\text{NO}_3$), l'ozone (O_3) et les atomes de chlore. A ces processus thermiques s'ajoutent les réactions de photolyse directe sous l'action des rayonnements UV solaires.

I.2.3.1 La photolyse

Le processus de photolyse est une réaction qui s'active par l'absorption d'une radiation électromagnétique :



Où $\text{A} \cdot$ et $\text{B} \cdot$ sont des fragments radicalaires ou des atomes, h : constante de Planck et ν : la fréquence du rayonnement. Dans l'atmosphère les processus de photolyse sont activés par l'absorption du rayonnement solaire. D'une manière générale, une réaction de photolyse conduit à la rupture d'une liaison chimique pour former des fragments hautement réactifs. De ce fait ces processus représentent des sources importantes des radicaux libres et ainsi leur rôle dans la chimie atmosphérique est primordial.

Le processus est caractérisé par constant de photolyse (photodissociation) exprimée en s^{-1}

$$J(T) = \int s(l, T) \cdot j(l, T) \cdot F(l) dl \quad (1)$$

Cette constante est fonction de trois paramètres :

- $\sigma(\lambda, T)$ est la section efficace d'absorption (en $\text{cm}^2/\text{molécule}$), ce paramètre traduit la capacité de la molécule à absorber le rayonnement.
- $\phi(\lambda, T)$ est le rendement quantique (en $\text{photons.cm}^{-2} \text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$) de la molécule considérée, il représente le rapport entre le nombre de molécules évoluant selon le processus de photolyse par le nombre de photons absorbés.
- $F(\lambda)$ est le flux actinique (nombre de photon. $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), reçu par la molécule, dépendant des conditions optiques locales,

La Figure I.3 [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000] présente le flux solaire hors atmosphère et au niveau de la mer avec indication des gaz partiellement opaques qui filtrent ce rayonnement selon la longueur d'onde. Les radiations solaires qui arrivent à pénétrer jusqu'à la troposphère sont situées dans le domaine visible et proche UV entre 290 et 800 nm. Ce rayonnement initie et entretient les réactions photochimiques. De ce fait le processus de photolyse peut s'avérer déterminant dans le devenir atmosphérique de toute molécule présentant une absorption dans le domaine 290-800 nm.

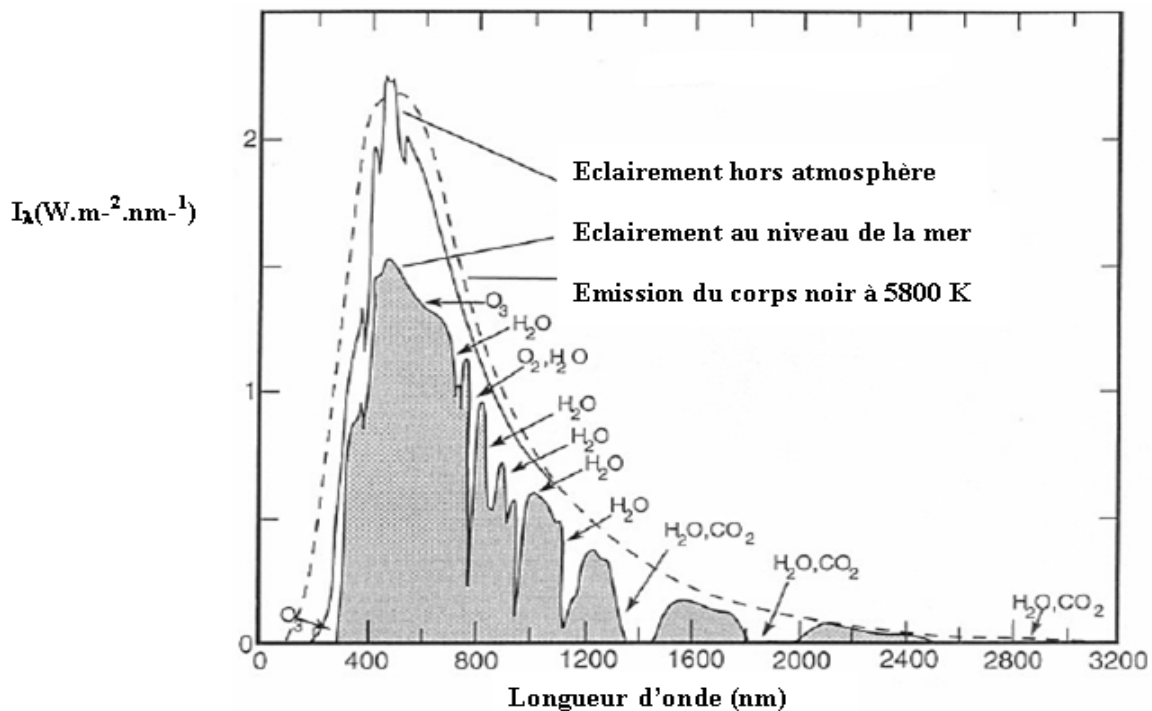


Figure I. 3 Flux solaire hors atmosphère et au niveau de la mer, respectivement. L'émission d'un corps noir à 5800 K est également représentée à titre de comparaison. Les espèces responsables de l'absorption du rayonnement dans les différentes régions (O_3 , H_2O , etc).

[Finlayson-Pitts et Pitts, 2000]

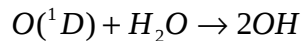
I.2.3.2 Les oxydants atmosphériques

Le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$)

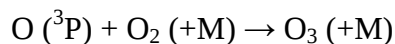
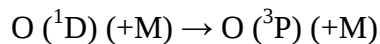
Les radicaux hydroxyles, sont considérés comme les principaux « nettoyeurs » de l'atmosphère du fait qu'ils réagissent avec la plupart des composés organiques [Atkinson et al., 2003b; Delmas et al., 2005]. Ce radical hydroxyle (OH) joue un rôle primordial dans la chimie troposphérique c'est la principale espèce oxydante et il contrôle donc la durée de vie et par conséquent la concentration d'un grand nombre d'espèce dans l'atmosphère. Il est principalement actif le jour du fait que ces sources sont majoritairement photolytiques. Sa concentration troposphérique moyenne est estimée à 1×10^6 sur 24 heures molécules cm^{-3} [Atkinson et al., 2003b; Hein et al., 1997]. La principale source de ce radical est la photolyse de l'ozone. Pour que cette dissociation ait lieu, il faut un rayonnement suffisamment énergétique ($\lambda < 310 \text{ nm}$). Il y a ainsi formation de dioxygène et d'oxygène atomique dans un état excité, $\text{O} (^1\text{D})$. Aux longueurs d'onde plus élevées, la photodissociation ne conduit qu'à la production d'atomes d'oxygène au niveau fondamental ($\text{O} (^3\text{P})$) :



L'atome d'oxygène, ainsi formé, va pouvoir réagir avec la vapeur d'eau pour former des radicaux hydroxyles :



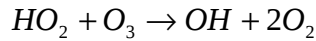
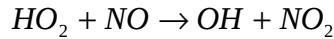
Une partie importante des atomes d'oxygène excités, $\text{O} (^1\text{D})$, est cependant désactivée par collision avec O_2 ou N_2 et reforme l'ozone :



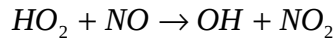
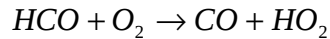
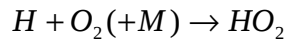
Dans les zones polluées, il existe des sources additionnelles de radicaux OH importantes. Ils peuvent être produits par la photolyse de l'acide nitreux (HONO) qui est un produit des réactions hétérogènes des NO_x [Finlayson-Pitts et al 2000] ou par la photolyse de H_2O_2 .



La photooxydation des COV [Delmas, 2005; Fenske et al., 2000] et le CO est une source nette de OH après conversion de HO_2 en OH selon les réactions suivantes:



En zone polluée la photolyse des aldéhydes, principalement le formaldéhyde HCHO, peut aussi conduire à la formation de OH selon les processus suivants:



Enfin, les radicaux hydroxyles peuvent aussi provenir des réactions d'ozonolyse des alcènes. Sous certaines conditions, ces réactions peuvent être des sources significatives de radicaux HO_x [Paulson et Orlando, 1996].

Plusieurs études ont été effectuées pour déterminer l'importance des différentes sources dans la production de OH [Aumont et al., 2003; Winer et al., 1994; Seinfeld et Pandis, 1998]. Ces travaux montrent que la contribution des différentes sources dans la formation des radicaux OH dépend de plusieurs facteurs à savoir les saisons, la nature du site (rural ou urbain), sa position et l'ensoleillement. Le tableau ci-dessous présente la contribution relative des différentes sources dans la production des radicaux OH.

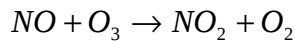
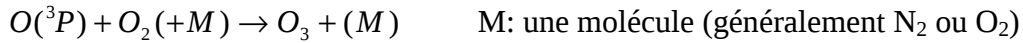
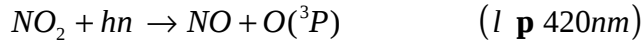
Tableau I.1 : Contribution relatives (%) des différentes sources de formation des radicaux OH [Aumont et al., 2003].

	Scénario urbain		Scénario rural Pollué	
	Hiver	Été	Hiver	Été
$O_3 + hn$	0-1	10-26	2-5	33-51
$COV + hn$	13-43	30-53	33-39	33-43
$HONO + hn$	10-22	4-9	10-31	2-9
S sources restantes	35-72	29-41	29-52	12-17

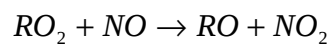
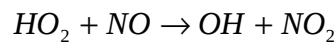
L'ozone troposphérique

Les intrusions d'air stratosphérique transporté au travers de la tropopause [Danielsen, 1968] jouent un rôle important dans le bilan de l'ozone troposphérique. En effet 10% de l'ozone troposphérique provient de la stratosphère, le reste 90% est formé par des réactions

photochimiques faisant intervenir des oxydes d'azotes et les COV. Dans une troposphère non polluée, il existe à l'état naturel un cycle photochimique entre NO_2 , NO et O_3 que l'on décrit par les étapes suivantes:



De ces trois réactions s'établit un équilibre photostationnaire entre l'ozone et les oxydes d'azote. Cela conduit à une rapide conversion entre NO et NO_2 et concentration stationnaire de l'ozone. Cependant dans une troposphère polluée, contenant des COV, CO , CH_4 , cet équilibre est perturbé par la présence de ces derniers. En effet la photooxydation de ces composés forme des radicaux peroxy RO_2 et hydroperoxyl (HO_2). Ces radicaux entraînent la conversion de NO en NO_2 sans mettre en jeu l'ozone et en plus ils forment des nouveaux radicaux le radical hydroxyle (OH) et les radicaux RO selon les processus :



Cela perturbe la photostationnarité de l'ozone et conduit à son accumulation dans la troposphère. Ainsi les quantités d'ozone ont augmenté de manière importante dans l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle, en raison de l'augmentation des émissions de ses précurseurs. Les concentrations d'ozone actuelles, varient de quelques dizaines de ppbv en troposphère naturelle à plusieurs centaines de ppbv lors d'épisodes de pollution.

Afin de comprendre les problématiques de la pollution photochimique par l'ozone troposphérique et déterminer l'impact de ses précurseurs COV et NO_x sur sa production, il est plus pratique de tracer sur un diagramme NO_x -COV des courbes d'égales concentrations d'ozone appelé de diagramme "isopleth" Figure I.4. Ce diagramme nous permet de déterminer la stratégie à suivre pour minimiser la formation d'ozone en agissant sur les émissions de précurseurs (COV, NO_x). Sur la Figure I.4 on distingue trois domaines :

- **Domaine I** en NO_x , le rapport $[\text{COV}] / [\text{NO}_x] > 15$ "NO_x limited", où une réduction des concentrations en COV n'a aucun effet sur les concentrations d'ozone. Par contre

une diminution des niveaux de NO_x implique une diminution de concentration d'ozone. En effet, dans cette zone la quantité des NO_x est largement inférieure à celle des COV. L'oxydation de ces derniers est limitée par les radicaux OH peu formés vu la faible quantité des NO_x

- Domaine **II** limité en COV, le rapport $[\text{COV}]/[\text{NO}_x] < 4$, "VOC limited", où une réduction des concentrations en NO_x n'a pas d'effet sur la production d'ozone. Dans cette zone l'oxydation des COV est limitée par les radicaux OH fortement consommé par les NO_x
- Domaine **III** $4 < [\text{COV}]/[\text{NO}_x] < 15$ un régime où la diminution d'une des concentrations, NO_x ou COV, entraîne une réduction de la concentration en ozone.

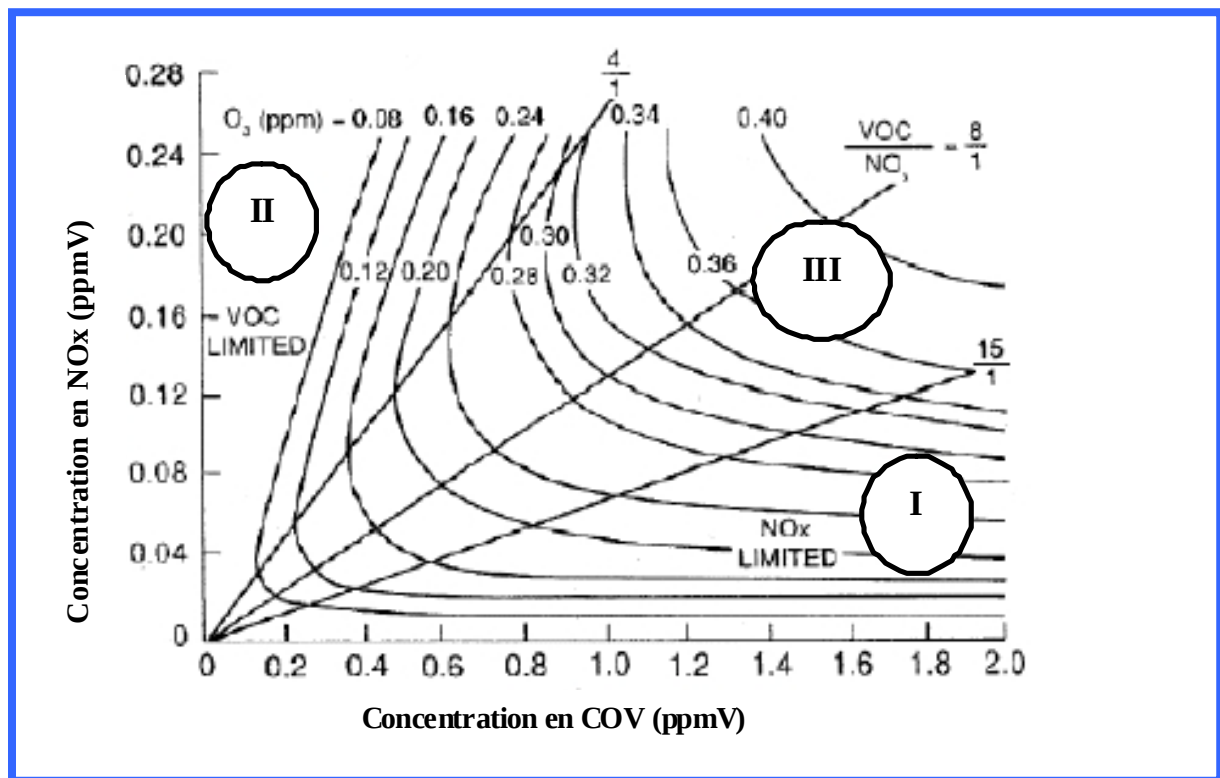
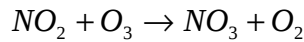


Figure I.4 Profil des diagrammes isoplèthes de concentration d'ozone [Dodge, 1977]

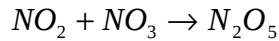
Le radical nitrate :

L'importance atmosphérique du radical nitrate a été mise en évidence vers la fin des années 70. Il a été montré que cette espèce radicalaire est le moteur de la chimie nocturne

troposphérique. Le processus d'oxydation de NO_2 , la nuit, par l'ozone [Delmas et al., 2005 ; Atkinson et Arey, 2003b] est la principale voie réactionnelle de sa formation :



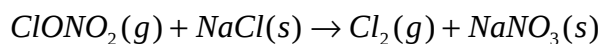
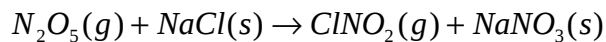
NO_3 et NO_2 sont en équilibre avec l'anhydride nitrique:



N_2O_5 est donc un réservoir de NO_3 . Le radical NO_3 est facilement photolysable, le jour par le rayonnement solaire en raison de son intense absorption dans le visible [Wayne et al., 1991]. De ce fait sa durée de vie diurne ne dépasse pas quelques secondes. Il n'a donc qu'une importance la nuit. Il est la principale cause de transformation des composés organiques, en particulier les composés insaturés, durant la nuit. La concentration moyenne sur 24 heures en radicaux nitrates est estimée comme pouvant atteindre 1×10^{10} molécules cm^{-3} mais la concentration moyenne sur les 12h de nuit se situe autour de 5×10^8 molécules cm^{-3} [Atkinson et Arey, 2003b]

L'atome de chlore

L'atome de chlore est surtout présent dans les régions marines ou côtières car il se forme à partir de réactions multiphasiques faisant intervenir des aérosols de sel marin :



Cl_2 et ClONO_2 peuvent se photolyser dans le domaine spectral 280-400 nm et produisent ainsi les atomes de chlore. Dans la troposphère la concentration de l'atome de chlore ne dépasse pas 1×10^5 molécules cm^{-3} [Pszenny et al., 2007]. Cette quantité est largement inférieure à celles des radicaux Hydroxyles ou Nitrates. Mais la réactivité des atomes de chlore est très élevée. De ce fait l'oxydation des COV par Cl devient compétitive dans les régions côtières ou dans les sites industriels à forte émission de Cl_2 .

I.3 Composés Organiques Volatils

I.3.1 Définition

La définition d'un composé organique volatil (COV) est basée sur des propriétés physico-chimiques. En effet les COV sont une famille de produits organiques très large. Ils

contiennent au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc. Ils se trouvent à l'état de gaz ou s'évapore facilement dans les conditions normales de température et de pression (293,15 K et 0,01 kPa). La directive européenne (Journal officiel, 1999) du 11 mars 1999, définit un COV en se basant sur la pression de vapeur saturante : *"tout composé organique (composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques) ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières"*.

Le décret n° 2006-623 (site internet ors-idf) définit les COV en se basant sur la température d'ébullition. D'après ce décret, les COV regroupent tous les composés organiques dont le point d'ébullition, mesuré à la pression atmosphérique standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C.

De même, la norme NF ISO 16000-6 définit les COV selon leur température d'ébullition et distingue, d'après la classification adoptée par l'OMS en 1989, [WHO, 2000], les composés organiques en :

- Composés organiques très volatils, température d'ébullition est située dans l'intervalle [50 -100 °C].
- Composés organiques volatils, température d'ébullition est située dans l'intervalle [50-100 °C] à [240-260°C].
- Composés Organique Semi-Volatils (COSV), température d'ébullition est située dans l'intervalle [240 – 260 °C] à [380 -400°C].
- Composés organiques adsorbés ou associés à des particules, température d'ébullition est supérieure à 380 °C.

A noter que parfois on parle de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM). En effet le méthane, qui se trouve en quantité importante dans l'atmosphère (produit de la décomposition bactérienne de la matière organique) n'est pas considéré comme un COV (l'arrêté du 29 mai 2000 de la législation française, l'exclu). En effet le méthane est peu réactif et sa participation à la pollution photochimique et sa toxicité sont très faibles. Cependant c'est un gaz qui contribue fortement à l'accroissement de l'effet de serre.

Plusieurs milliers de composés commercialisés répondent à la définition de COV. En effet d'après ces définitions, les COV constituent une famille complexes de polluants très variés telles que les hydrocarbures (alcane, alcène, alcyne, les aromatiques), les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les éthers, les dérivés chlorés, nitrés, aminés, etc.

I.3.2 Sources des COV

Les sources de COV sont très nombreuses, elles sont à la fois d'origine naturelles et d'origine anthropiques. Les émissions naturelles représentent à l'échelle planétaire environ 90 %, (A. Guenther et al 1995), des rejets des COV. Mais dans les régions industrialisées, ces rejets deviennent souvent minoritaires. Les principales sources de ces émissions sont les forêts et les cultures, prairies incluses. Les COV émis par la végétation comportent aussi plusieurs familles de produits comprenant principalement des hydrocarbures, parmi lesquels l'isoprène et les monoterpènes sont considérés comme étant les plus abondants. Les autres COV biogéniques comprennent des terpènes mais surtout des familles de composés oxygénés (aldéhydes, cétones, alcools, acides...). A noter que ces émissions sont fonction d'un certain nombre de conditions météorologiques : la température ambiante, l'ensoleillement et les saisons. Elles sont donc fortement émises pendant l'été.

Concernant les COV d'origine anthropique, leur émissions mondiale est estimée comme étant de l'ordre de 100 Tg C an^{-1} [Atkinson et Arey, 2003b ; Atkinson et Arey, 2003a]. Les sources de ces composés sont très nombreuses on distingue :

- Les secteurs industriels, les procédés industriels impliquant la mise en œuvre de solvants (chimie de base et chimie fine, parachimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, colles et adhésifs, caoutchouc, etc.), ou n'impliquant pas de solvants (raffinage du pétrole, etc.).
- Le transport routier, combustion des carburants mais aussi de l'évaporation d'essence et les émissions de gaz d'échappement.
- Le secteur résidentiel, il s'agit encore une fois d'une combinaison d'émissions liées à des consommations d'énergies, à l'utilisation des produits domestiques (produits d'entretien, peinture, solvants etc.).
- Les transports (ferroviaire, fluvial, maritime, aérien) ;
- L'agriculture et la sylviculture (usage d'engrais azotés, combustions de la biomasse issue du secteur agricole et de la forêt).

En France, les données du CITEPA (Figure I. 5) montrent que les émissions anthropiques de COV ont nettement baissé au cours du temps. En effet les émissions atmosphériques qui dépassaient les 2500 kilotonnes en 1988 n'atteignent plus que 800 kilotonnes en 2010. Le niveau d'émission actuel est en dessous de l'objectif prévu pour 2010 (objectif fixé à 1050 kt) par la directive NEC*. Cette diminution concerne tous les secteurs d'activité. Elles ont ainsi diminué d'environ 88,5 % dans le transport routier, 79,4% dans les transformations d'énergie, 46,9% dans l'industrie manufacturière et 49,7% dans le résidentiel/tertiaire. Cette décroissance d'émission est due aux récentes évolutions technologiques à savoir :

- L'amélioration mode d'injection des carburants, l'utilisation des pots catalytiques permettant ainsi aux véhicules de rejeter moins de COV.
- Les progrès réalisés dans le stockage et la distribution des hydrocarbures
- Substitution des produits ou procédés contenant ou utilisant des composés polluants (composés aromatiques, halogénés, etc.) par des produits moins polluants.

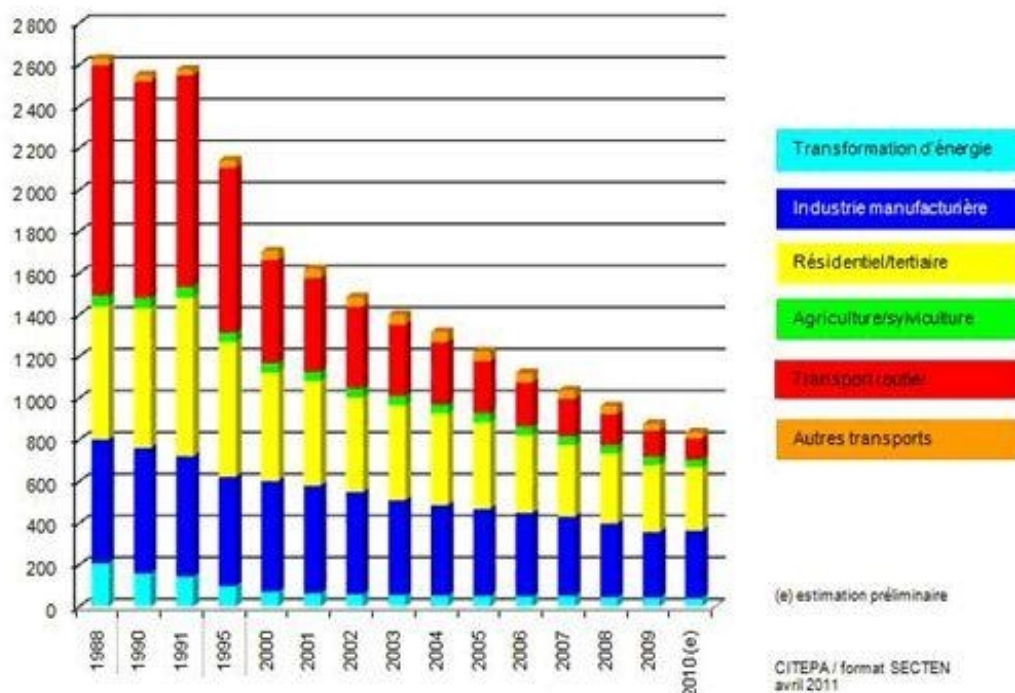


Figure I. 5 Emissions atmosphériques des COV par secteur en France métropolitaine en kT
(Site internet CITEPA)

I.3.3 Impacts des COV

I.3.3. 1 Impacts sanitaires

L'exposition de l'homme aux COV se fait par deux voies : respiratoire en cas d'inhalation d'air contaminé et par pénétration cutanée. Il existe un certain nombre de COV représentant un danger sanitaire plus ou moins important. La toxicité d'un COV est caractérisée par le degré de la réactivité du polluant, son intensité lors de l'exposition (niveau de concentration du polluant) et par la durée de l'exposition et sa fréquence. De ce fait, pour pouvoir évaluer l'exposition d'un individu, il est donc important, de disposer de données sur la concentration des COV dans l'air des différents milieux fréquentés. Les effets sanitaires des COV sont très divers :

- Les effets dus à une exposition intense à de fortes doses (exposition aiguës ou subaiguës) de composés provoquant des troubles très variés : gêne olfactive, des maux de tête, de la fatigue, des vertiges et nausées, une irritation des voies respiratoires, une diminution de la capacité respiratoire, etc.
- Des effets dus à une exposition à long terme à de faibles doses (expositions chroniques) et qui peuvent induire des maladies mutagènes et cancérigènes

Les effets sanitaires des COV sont très variés, par ailleurs ils dépendent des nombreuses conditions d'exposition. Pour bien comprendre et maîtriser les risques sanitaires produits par les COV il faut :

- Evaluer le risque sanitaire pour chaque COV dans un milieu donné (extérieur, logement, lieux de travail, lieux publics, etc.) et ainsi connaître sa valeurs toxicologiques de référence (VTR, indice qui caractérisent le lien entre l'exposition à un composé toxique et l'occurrence ou la sévérité d'un effet nocif observé. Elles sont établies par des instances nationales ou internationales, à partir d'études épidémiologiques ou, à défaut, d'expérimentations animales).
- Identifier les COV qui présentent un danger pour la santé humaine
- Mesurer les COV présents dans les milieux fréquentés pour déterminer la nature de l'exposition de l'individu.

I.3.3. 2 Impacts environnementaux

Les COV ont des effets indirects sur l'environnement. Ils sont fortement impliqués dans des réactions atmosphériques qui forment d'autres polluants et qui engendrent :

- Une pollution photochimique. Celle-ci est caractérisée par l'accumulation des polluants secondaires et en particulier l'ozone troposphérique et d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques polyfonctionnels, acide nitrique, etc.).
- Une perturbation des étapes de croissance de la végétation. Par exemple, l'exposition à l'ozone et à des composés chlorés entraîne la nécrose des feuilles et la mort prématurée des plantes. l'exposition au PAN (PéroxyAcétylNitrates) empêche la plante à respirer et provoque ainsi son dépérissement.
- Une dégradation du bâti (corrosion de la pierre et des métaux, vieillissement des matières plastiques)
- Un accroissement de l'effet de serre, car les COV interviennent largement dans le processus de formation des polluants secondaires et leur dégradation engendre des gaz à effet de serre (ozone, méthane, dioxyde de carbone).

I.3.4 Réglementation des COV

I.3.4.1 Niveau international

Sur le plan international les principaux protocoles concernant les COV sont :

- **Protocole de Genève en 1991** : Il dérive de la Convention de Genève en 1979 sur la pollution transfrontalière à longue distance. Ce protocole concerne la lutte contre les émissions de COV et leurs flux transfrontaliers : 21 Etats se sont engagés à réduire de 30 % leurs émissions de COV par rapport au niveau de 1988. La France a ratifié ce protocole en juin 1997.

- **Protocole de Göteborg en 1999** : C'est un protocole multi polluants multi-effets adopté par la CEENU (Commission Economique pour l'Europe des Nations Unis) / CPATLD (Convention sur la Pollution Atmosphérique transfrontalière à longue distance). Les pays signataires se sont engagés à réduire leurs émissions de COVNM de 57 % par rapport au niveau de 1998. Il a été ratifié par la France en avril 2004.

I.3.4.2 Niveau Européen

Les principales directives concernant la réduction des émissions des COV dans l'atmosphère sont:

Directive n°94/63/CE : elle a été promulguée le 20 décembre 1994. Cette directive est relative à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils (COV) résultant du stockage de l'essence et de sa distribution des terminaux aux stations-service. Elle fixe des obligations techniques (revêtement des parois des citernes, équipement en unités de récupération des COV, etc.) s'appliquant aux procédés, installations, véhicules et bateaux utilisés pour le stockage, le chargement et le transport de l'essence vers les stations-service.

Directive IPPC: Integrated Pollution Prevention and Control (96/61/CE) : Cette directive sur la prévention et le contrôle intégrés des pollutions a été promulguée le 30 octobre 1996. Elle concerne les activités industrielles à fort potentiel de pollution (activités énergétiques, production et transformation des métaux, industrie chimique, traitement de surface utilisant les solvants, gestion des déchets). Elle fixe les exigences minimales à inclure dans toute autorisation (mise en œuvre des Meilleures Techniques Disponibles (MTD), respect des VLE, surveillance des rejets,...).

Directive solvant (99/13/CE) : Cette directive est relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations promulguée en 1999. Elle fixe les VLE pour les émissions canalisées et diffuses. Elle définit des valeurs limites spécifiques pour les composés à phrases de risques particulières (cancérogènes, mutagènes, toxiques). Elle impose le contrôle des émissions par le plan de gestion de solvant.

Directive sur l'incinération des déchets (2000/76/CE) : Cette directive est relative à l'incinération et la Co-incinération de déchets. Elle a été promulguée en décembre 2000. Outre les polluants "classiques" (poussières, métaux, HCl, HF, SO₂, COV, CO), ce texte vise plus particulièrement les NO_x et les dioxines / furannes.

Directive sur les grandes installations de combustion (GIC) (2001/80/CE) : Directive relative à la limitation des émissions de certains polluants dans l'atmosphère en provenance des grandes installations de combustion. Elle a été promulguée en 2001. Elle fixe des valeurs limites (mg/Nm³) pour les émissions de SO₂, de NO_x et de poussières à partir du 1er janvier 2008.

Directive National Emission Ceilings (NEC) (01/81/CE) : Directive relative à des plafonds nationaux d'émissions (National Emissions Ceilings - NEC) : elle a en 2001. Son objectif est de limiter les émissions des polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone troposphérique et fixe des plafonds nationaux d'émissions pour 4 polluants atmosphériques : NO_x , SO_2 , COV et NH_3 . Elle établit l'obligation pour les états membres d'établir chaque année des inventaires nationaux des émissions et des projections nationales pour 2010 et l'élaboration des programmes de réduction progressive des émissions nationales de COV afin d'atteindre en 2010 le plafond d'émission fixé.

La directive « produits » 2004/42/CE, modifiant la 99/13/CE : Elle concerne la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans les peintures et vernis décoratifs et les produits de retouche automobiles. Cette directive a pour but de réduire les émissions françaises de COV de 40 kt environ. Le texte de cette directive a été modifié par les Directives n° 2010/79/CE et n° 2008/112/CE afin de l'adapter au progrès technique.

I.3.4.3 Réglementation des COV en FRANCE

Depuis plusieurs décennies, la France a affirmé sur la scène internationale sa volonté de réduire significativement ses rejets de COV. Pour respecter ses engagements, elle a mis en place une réglementation renforcée par des directives européennes. Les actions entreprises dans ce domaine sont menées au travers d'un certain nombre de décrets et d'arrêtés à savoir :

-Décret n°98-360 du 6 mai 1998 : il fixe la teneur de l'air ambiant en benzène à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle.

-Arrêtés du 2 février 1998 et du 29 : il concerne les prélèvements et la consommation d'eau, ainsi que les émissions de toute nature des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) soumises à autorisation avec fixation des valeurs limites d'émission (VLE) : si le flux horaire total dépasse 2 kg/h , la valeur limite exprimée en carbone total de la concentration globale de l'ensemble des composés est de $110 \text{ mg}/\text{m}^3$ ou $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ selon la dangerosité du polluant. Il envisage l'emploi de deux instruments pour contrôler les émissions des COV : un plan de gestion des solvants, obligatoire pour les installations consommant plus d'une tonne de solvants par an et l'instauration d'un schéma de maîtrise des émissions (SME) permettant aux industriels de ne plus raisonner en termes de VLE ponctuelles mais en termes

de flux annuel d'émission de COV. Il est aussi recommandé l'utilisation des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable, dans le respect de la qualité des milieux naturels

-Décret n°2001-349 du 18 avril 2001 relatif aux émissions de COV lors du ravitaillement de véhicules dans les stations-service : il impose aux stations d'un débit de plus de 3 000 m³ par an de s'équiper des systèmes actifs de récupération des vapeurs au poste de distribution afin de permettre le retour d'au moins 80 % des COV dans les réservoirs fixes des stations-service.

-Décret n°2002-13 du 15 février 2002 : rend obligatoire la surveillance du benzène dans l'évaluation de la qualité de l'air. Établit une valeur limite de benzène dans l'air ambiant pour la protection de la santé humaine : 5 µg/m³ en moyenne annuelle à respecter en 2010.

-Arrêtés du 8 juillet 2003 relatif à la réduction des émissions de certains polluants atmosphériques (SO₂, NO_x, COV et NH₃) en application de la directive °2001/81/CE du 23 octobre 2001. En 2010, les émissions naturelles de COV ne devront pas dépasser 1050 milliers de tonnes.

-Décret n°2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de COV dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules.

I.3.5 Dégradation des COV dans l'atmosphère

Dans l'atmosphère, l'élimination d'un COV se fait soit par :

- Dépôt principalement déposition humide, le COV (les composés solubles) est incorporé dans les pluies et dans les gouttelettes de nuages.
- Réactions photochimiques, pendant son séjour atmosphérique, le COV va subir un ensemble de processus réactionnels impliquant sa dégradation.

Les principales étapes réactionnelles de dégradation des COV sont :

Réaction initiale des COV avec les photooxydants atmosphérique (OH, Cl, NO₃, O₃) ou photolyse.

Les radicaux OH, Cl et NO₃, symbolisé par X, peuvent réagir de deux mécanismes, par transfert d'hydrogène et/ou par addition sur une double liaison.

Transfert: $COV + X \rightarrow R + HX$

Addition: $X + R_1R_2C = CR_3R_4 \rightarrow R_1R_2C - C(X)R_3R_4$

Dans le cas des alcènes la réaction d'addition est généralement considérée comme étant prépondérante par rapport à la réaction de transfert [Atkinson et Arey, 2003b]. Par ailleurs l'addition la plus favorable est celle qui mène au radical le plus substitué. A ces processus thermiques s'ajoutent les processus de photolyse directe des COV sous l'action des rayons UV-Vis solaires. En effet, les COV présentant une forte absorption du rayonnement dans le domaine spectral 290-800 nm s'initient principalement par photolyse (le jour), c'est le cas d'un grand nombre de composés organiques carbonylés. Dans la plupart des cas, le mécanisme de réaction conduit à la formation d'un radical alkyl (R). Comme indiqué dans la Figure I. 6, dans la troposphère, ces radicaux réagissent très rapidement avec l'oxygène, pour former des radicaux peroxydes (RO_2) et ensuite des radicaux alcoxydes (RO).

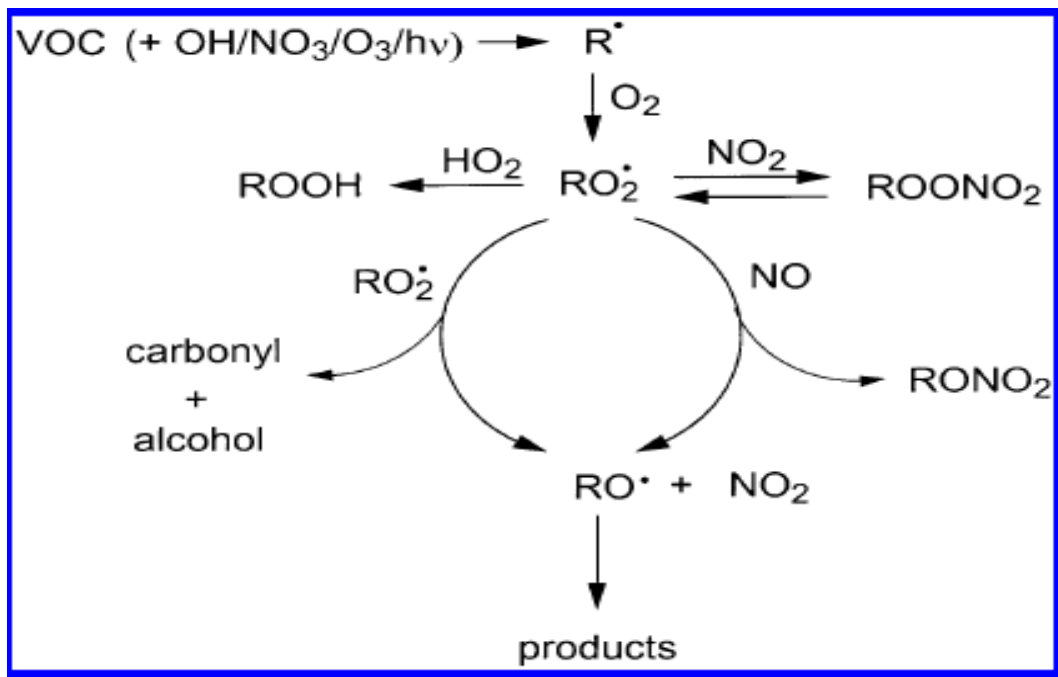
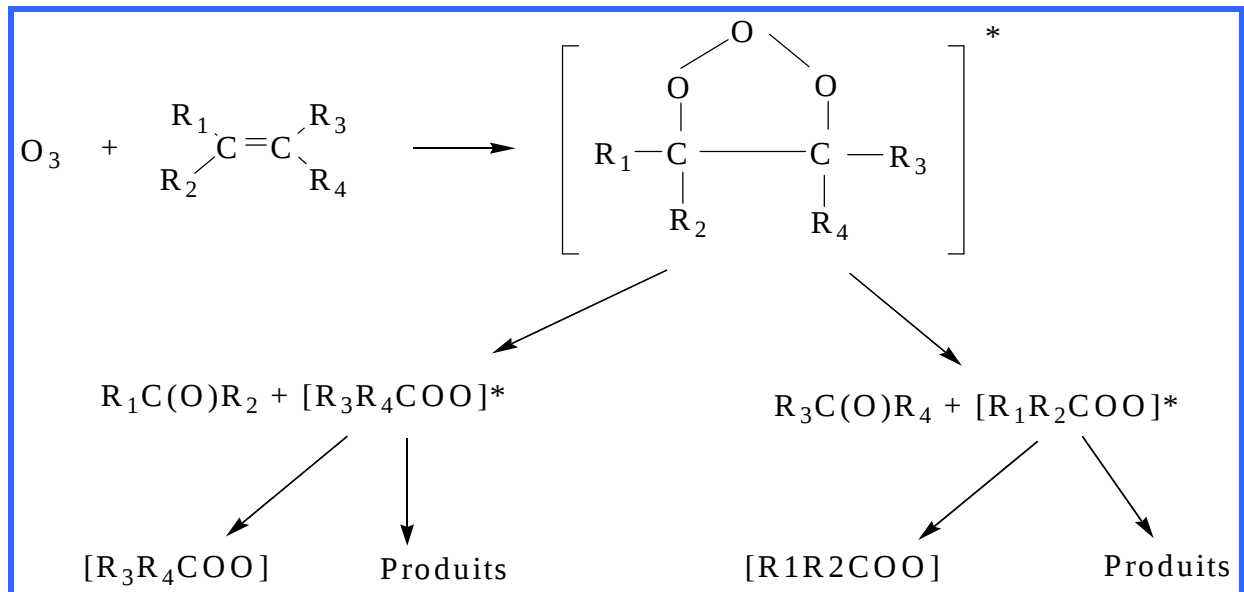


Figure I. 6 Schéma global de photooxydation des COV [Atkinson et al., 2003a]

En ce qui concerne la réaction d'initiation des COV par l'ozone, ce processus est important dans le cas des composés insaturés (composés possédant une liaison éthylénique). Cette réaction procède par addition de l'ozone sur la double liaison pour former un ozonide primaire qui se décompose rapidement pour former un composé carbonylé et un intermédiaire

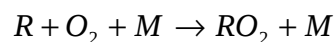
biradicalaire excité, l'intermédiaire de "Criegee" [Atkinson, 1997a]. Ce dernier se stabilise ou se décompose selon le mécanisme ci- dessus [Atkinson et al., 2003] :



I.3. 6 Devenir des radicaux peroxy

Les radicaux peroxy RO_2 jouent un rôle important dans le mécanisme de dégradation atmosphérique COV. Ils ont donc fait l'objet de nombreux travaux depuis plusieurs décennies. Les références suivantes: Lightfoot et al. (1992); Wallington et al. (1992); Atkinson, (1994), Lesclaux (1997) et Tyndall et al, (1997) compilent les principaux travaux effectués sur les radicaux peroxy dans des conditions atmosphériques.

Dans la troposphère RO_2 est formé principalement par :



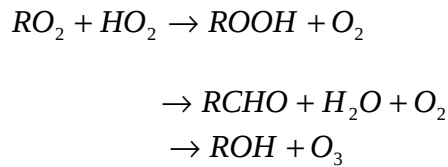
Une fois le radical peroxy RO_2 est formé par la conversion du radical alkyl réagissant avec O_2 . RO_2 formé réagit à son tour, sous les conditions troposphériques, avec NO , NO_2 , HO_2 et avec lui-même ou avec un autre radical peroxy. Ces réactions aboutissent à la formation d'autres produits qui influent sur la chimie de la troposphère. Dans une atmosphère relativement riche en NO_x (zones urbaines) les radicaux RO_2 réagissent principalement avec les NO_x selon les voies réactionnelles:



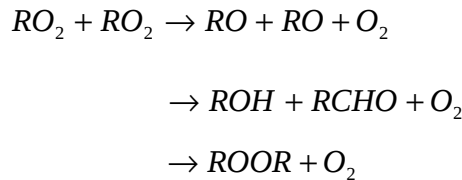


La réaction (a) implique l'oxydation de NO en NO₂ par le radical peroxy est un processus atmosphérique important qui perturbe l'équilibre photochimique de l'ozone troposphérique et conduit à son accumulation [Lightfoot et al., 1992]. Les réactions (b) et (c) forment des polluants secondaires, les peroxyhydrate par exemple.

Dans les atmosphères pauvres en NO_x, peu polluées, telles que les atmosphères marines et celles des forêts tropicales riches en hydrocarbures d'origine naturelle. Les radicaux peroxy peuvent réagir tout d'abord avec HO₂ selon les voies réactionnelles suivantes :



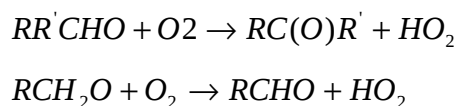
La réaction de RO₂ avec lui-même, ou bien avec d'autres radicaux peroxy RO₂ est aussi envisagée :



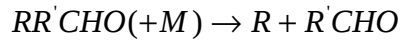
I.3. 7 Evolution des radicaux alcoyles

Ces radicaux sont formés par réaction des radicaux peroxy RO₂ avec NO et RO₂. Ces radicaux alcoyles peuvent évoluer selon trois voies réactionnelles différentes dont l'importance relative dépend de la nature du radical alkyle.

- La réaction avec l'oxygène, Cette réaction forme un aldéhyde ou une cétone par transfert d'un atome d'hydrogène en position α.



- Décomposition unimoléculaire: conduit à la formation d'un radical alkyle et d'un composé carbonyle



- Isomérisation: Si le radical RO possède une longue chaîne carbonée, il a également la possibilité de s'isomériser, par l'intermédiaire d'un cycle à 5 ou 6 atomes et conduit à la formation d'un radical hydroxyperoxy [Atkinson et al., 1983].

I.4. Les composés organiques multifonctionnels

La photooxydation atmosphérique des COV est un ensemble de processus réactionnels très complexe. Elle produit plusieurs centaines voire des milliers d'intermédiaires, les polluants secondaires. Par ailleurs, de nombreux polluants secondaires sont des composés organiques multifonctionnels. Ces derniers jouent un rôle clé dans la chimie de la troposphère. En effet :

- Leurs transformations photochimiques en phase gazeuse sont directement impliquées dans la production d'ozone troposphérique et de dans les bilans des HOx (OH + HO₂) et des NOx (NO et NO₂) à l'échelle régionale et globale.
- La plupart de ces composés sont semi volatils. Leur pression de vapeur est relativement faible. De ce fait ce composés peuvent conduire à la production des aérosols organiques secondaires (SOA) par nucléation et / ou condensation sur les aérosols préexistants [Pankow et al., 2001 ; Hoffmann et al., 1997; Odum et al, 1997; Bowman et al, 1997] et / ou de polymérisation [Kalberer et al, 2004; Tolocka et al., 2004].
- Ces composés, COSV secondaires sont solubles dans l'eau, et possédant une constante Henry élevée. Ainsi une fraction importante de la matière organique secondaire issue de ces composés se dissout dans les gouttelettes aqueuses lors de la formation des nuages et subissent une photooxydation en phase aqueuse (réaction avec différents oxydants, avec des ions métalliques, et) [Faust, 1994; Ervens et al., 2003]. Cette chimie en phase aqueuse peut donc modifier le bilan des différents oxydants atmosphériques dans les phases aqueuse et de gazeuse [Monod et al., 1999].

De toute évidence, tous ces processus cités ci-dessus, impliquant ces intermédiaires organiques multifonctionnels, peuvent avoir des effets importants sur la réactivité atmosphérique, la composition, et les budgets radiatifs sur une large échelle géographique. Cependant, l'ampleur de ces effets demeure mal comprise, cela est dû à un manque des données et d'information concernant la réactivité et la composition des matières organiques fonctionnalisés dans les phases gazeuse et condensée.

La réactivité de la phase gazeuse atmosphérique est relativement bien explorée par la communauté scientifique. Mais des mesures pointues et complémentaires sont nécessaires pour affiner les modèles atmosphériques. Ces lacunes concernent principalement les composés organiques oxygénés multifonctionnels. En outre, l'évolution de la réactivité de ces espèces en température, n'a été que rarement explorée.

Les composés organiques oxygénés multifonctionnels constituent une catégorie significative de polluants troposphériques. Les sources de ces composés sont très variées et la part secondaire provenant de l'oxydation de COV primaires peut être majoritaire dans certains cas. L'impact atmosphérique de ces contaminants est fortement lié à leur structure multifonctionnelle. Leur dégradation peut être une source importante de radicaux libres (RO_2 , HO_2 et OH) et de NO_x . Cela conditionne en partie le bilan global des HO_x et donc, in fine, la production photochimique d'ozone. Par ailleurs quelques études très récentes montrent que les COVO pourraient jouer un rôle critique dans les premières étapes de formation de l'aérosol organique secondaire [Atkinson et al., 2003b; Delmas et al., 2005]. Cependant notre compréhension de la chimie atmosphérique des COVO reste malgré tout lacunaire [Finlayson-Pitts et al 2000; Hein et al., 1997] et les relations structure-activité sont très peu développées pour ce type de composés. Ceci est dû à la complexité et la diversité de ces molécules d'une part et d'autre part aux difficultés techniques liées à leurs modes d'analyse.

Afin d'apporter des éléments de réponse à cette méconnaissance du devenir environnemental de ces produits et d'évaluer leur impact atmosphérique, il est nécessaire d'avoir des informations cinétiques (constante de vitesse, mécanismes réactionnels, études de photolyse) et spectroscopiques (spectres d'absorption) de ces composés. C'est dans ce cadre que situe le présent travail. Il porte sur l'étude de la réactivité, en phase gazeuse, de certains composés oxygénés multifonctionnels à savoir les composés hydroxycarbonyles et les diones.

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux Et méthodologie

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé les dispositifs expérimentaux suivant:

- Ø La chambre de simulation Atmosphérique (CSA-GSMA-Reims) pour effectuer des mesures relatives des constantes de vitesse des réactions OH avec les composés hydroxycarbonylés et les diones à différentes températures.
- Ø La chambre de simulation atmosphérique (ICARE-Orléans) pour les mesures relatives des constantes de vitesse des réactions Cl avec les composés 3HB et 4HB à 298 K et à la pression atmosphérique.
- Ø La spectrométrie d'absorption UV-Visible pour la mesure des sections efficaces d'absorption (GSMA-Reims).

II.1 Etudes spectroscopiques

L'objectif de ces études est d'acquérir les spectres d'absorption UV-Visible des COV. Ces études sont importantes puisqu'elles doivent compléter les bases de données spectroscopiques utilisées pour mesurer la concentration de ces composés in-situ. Par ailleurs, ces mêmes données, couplées aux mesures de rendement quantique, nous permettent de calculer leur constante de photodissociation atmosphérique et ainsi d'évaluer si la photolyse atmosphérique des composés étudiés est susceptible de se produire.

II.2 Le montage expérimental

Les déterminations des sections efficaces d'absorption d'un composé gazeux sont réalisées à partir de la mesure d'un flux lumineux avant et après absorption par un échantillon de gaz de concentration bien connue. Le montage expérimental utilisé pour réaliser nos travaux est décrit par le schéma général représenté par la Figure II.1. On distingue les parties suivantes :

- Ø **Le compartiment échantillon**, dans le présent travail différentes cellules ont été utilisées afin de faire varier le trajet optique. Soient des cellules en pyrex à simple passage de diamètre 2 cm et de longueur 1 m 58 et 50 cm. Sur toute sa longueur la cellule est entourée par des éléments chauffants pour réguler la température de 25 °C à 100°C. Aux extrémités de cette cellule sont collées des fenêtres optiques en quartz transparentes aux rayonnements UV qui proviennent d'une lampe à deutérium. Pour les COV dont la pression de vapeur est très faible nous avons utilisé une cellule à réflexions multiples, de longueur 1 m et de diamètre 20 cm, conçue pour mesurer de très faibles absorption grâce à une longueur de trajet optique qui peut atteindre 40 m. La cuve est en inox constituée par un cylindre à double parois entre lesquelles circule un fluide

thermostaté. Une épaisse couche de mousse recouvre la cellule et l'isole du milieu extérieur. A chaque extrémité du cylindre des miroirs distants de 1 mètre sont placés en position confocal. Ces miroirs sont conçus pour travailler dans l'UV et protégés par une couche de MgF₂, leur pouvoir réflecteur est supérieur à 80% pour des longueurs d'onde supérieures à 200 nm. Les supports de ces miroirs sont manœuvrables à l'aide des vis micrométrique permettant ainsi le réglage du trajet optique.

- Ø **Une source de fond continu** : Le flux lumineux est produit par une source continue, constituée soit d'une lampe classique à deutérium (30W) pour des longueurs d'onde inférieures à 380 nm, soit une lampe à filament de tungstène pour les longueurs d'onde supérieures à 380 nm. Un système optique composé de lentilles permet de focaliser le faisceau lumineux fourni par la source de fond continu à l'entrée du monochromateur.
- Ø **Un monochromateur du type Czerny – Tuner** (Jobin-Yvon HR 640) muni de deux réseaux holographiques 1200 ou 2400 traits/mm avec une dispersion 0.26 nm mm^{-1} est placé entre la source et la cellule. Cette technique, qui consiste à travailler en lumière monochromatique permet de limiter le flux lumineux qui traverse la cellule et par conséquent, la photolyse du composé étudié. Le spectromètre est muni d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie réglables et qui permettent d'ajuster l'intensité lumineuse et la résolution effective. La calibration du monochromateur en longueur d'onde est effectuée à l'aide d'une lampe de mercure à basse pression. La précision du spectrophotomètre est estimée à $\pm 0.02 \text{ nm}$. La fente du monochromateur peut varier de 80 à 180 μm ce qui donne une résolution spectrale variant de 0.05 à 0.2 nm.
- Ø **Le système de détection** : La détection des signaux lumineux est assurée par deux photomultiplicateurs (Hamamatsu R928 ou R955). Un PM axial, situé en sortie de la cellule, pour mesurer $I(\lambda)_{\text{axiale}}$, intensité transmise après absorption par une concentration connue du composé à étudier et $I_0(\lambda)_{\text{axiale}}$, intensité traversant la cellule vide. Un PM latéral situé derrière une lampe semi réfléchissante pour mesurer $I_0(\lambda)_{\text{latérale}}$ cela permet de corriger la fluctuation de la source et de minimiser les effets de décalage de la ligne de base.
- Ø **Système de contrôle de température et de pression** : Dans le cas des cellules à simple passage nous avons des résistances chauffantes, qui entourent la cellule, pour réguler la température entre 25 °C et 100°C. Dans le cas de la cellule à réflexions multiples un

fluide régulateur (éthanol ou eau) circule entre la première et la deuxième paroi et maintient l'ensemble du montage à la température fixée. Cette circulation est régulée par un cryostat Julabo FPW 90. Cela nous permet de travailler dans un domaine de température compris entre -60°C et $+100^{\circ}\text{C}$. La température de la cellule est contrôlée par des sondes de température platine (Pt 100-DIN 43760). La mesure et le contrôle de pression sont effectués par un manomètre capacitif MKS Baratron muni de tête haute de 10 Torr.

- Ø **Le système d'introduction des réactifs :** Une ampoule contenant l'échantillon préalablement purifié est connectée à la cellule. La température de cette ampoule est régulée par des éléments chauffants ou par une circulation de fluide entre les deux parois de l'ampoule.
- Ø **Système de pilotage et de commande :** Un ordinateur est relié, à l'aide d'une interface électronique SPECTRALINK, au spectromètre et aux PM. Cette carte d'interface permet le pilotage pas à pas du moteur du spectromètre et l'acquisition des signaux. Toutes ces commandes sont réalisées par le logiciel PRISM de Jobin-Yvon.

II.3 Protocole expérimental

Pré manipulation : Avant chaque manipulation, la cellule est nettoyée plusieurs fois par l'azote et par pompage. Le bruit de fond du spectromètre est mesuré. La source de fond continu est allumée à l'avance pour qu'elle atteigne son maximum de stabilité.

Manipulation : lorsque le vide est satisfaisant, le flux lumineux incident, $I_0(\lambda)$ latéral et le flux lumineux traversant la cuve vide, $I_0(\lambda)$ axial sont mesurés. On introduit ensuite le composé dans la cellule sous forme gazeuse à une pression inférieure à sa pression de vapeur. Le flux lumineux, issu directement de la source, dévié par la séparatrice $I(\lambda)_{\text{latéral}}$ et le flux lumineux transmis, $I(\lambda)_{\text{axial}}$, sortant de la cellule sont mesurés.

La détermination des sections efficaces d'absorption est réalisée à l'aide de la relation de Beer Lambert:

$$s_l = -\ln\left(\frac{I_0(l)_{\text{axial}}/I_0(l)_{\text{latéral}}}{I(l)_{\text{axial}}/I(l)_{\text{latéral}}}\right) \frac{1}{L} \cdot \frac{R}{P} \cdot \frac{T}{N} \quad (\text{II. 1})$$

Où σ_λ est la section efficace absolue d'absorption ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$), L : le trajet optique (cm), R la constante des gaz parfaits ($\text{cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (K), P la pression (atm) et N : nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

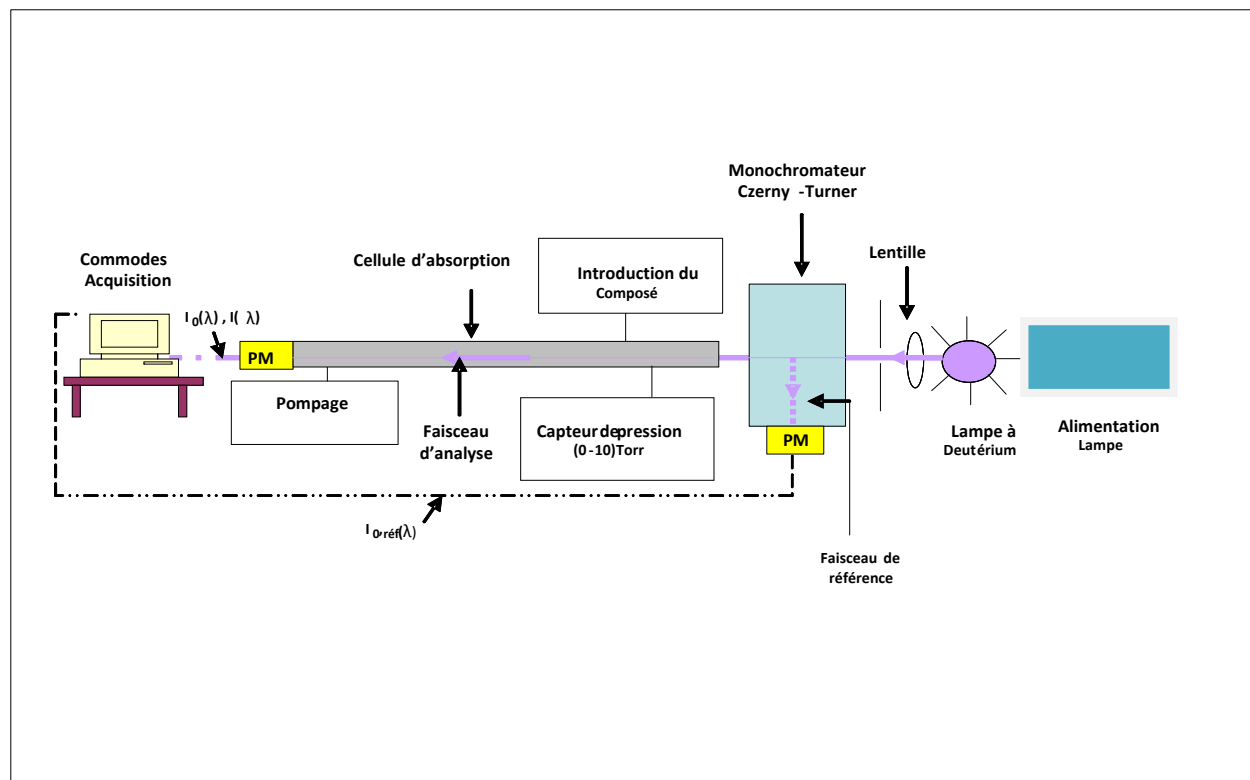


Figure II. 1 Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie d'absorption UV-visible au GSMA Reims

Un certain nombre de précautions s'imposent pour minimiser les sources d'erreur sur la détermination des sections efficaces à savoir:

- La calibration en longueur d'onde λ du monochromateur à l'aide des raies atomiques de référence (Hg) proches du domaine spectral étudié.
- L'élimination des impuretés (pour les COV en particulier) par distillation des produits sous vide.
- L'optimisation des conditions expérimentales (pression et longueur optique) pour obtenir une densité optique comprise entre 0.1 et 2.5, domaine où l'erreur sur la section efficace est minimale.
- L'enregistrement, pour un même domaine spectral, de 5 à 8 expériences. La valeur moyenne de ces différentes déterminations fournit alors la valeur de la section efficace

pour la longueur d'onde considérée.

II.4 Etudes cinétiques

Les études cinétiques des réactions des composés multifonctionnels vis-à-vis les radicaux Oxydants atmosphériques (radicaux OH, atomes de chlore, nitrate) consistent à déterminer les paramètres cinétiques de ces réactions. Les expériences ont été réalisées dans des conditions simplifiées proches des conditions atmosphériques. L'évolution du milieu réactionnel est suivie soit par analyse optique dans le moyen Infra Rouge, soit par chromatographe en phase gazeuse.

II.4.1 La chambre de simulation Atmosphérique (CSA) au (GSMA- Reims)

La chambre de simulation Atmosphérique rigide CSA, GSMA-REIMS a été utilisée pour réaliser les travaux suivants :

- Etudes cinétiques des réactions entre l'hydroxyacétone et les radicaux nitrates et le chlore à température ambiante.
- Etudes cinétiques des réactions entre les radicaux OH et les composés COV suivante: 3-méthyle-3-hydroxy-2-butanone, 2,4-pentanedione, 2,3-pentanedione, 4-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-2-butanone.

Le dispositif expérimental utilisé est décrit par le schéma général représenté par la Figure II. 2. Il s'agit d'une chambre de simulation atmosphérique rigide couplée avec un spectromètre IRTF. Le montage expérimental peut être décomposé en 4 grandes parties différentes reliées entre elles :

Le réacteur ; Système d'introduction, d'évacuation des gaz et de contrôle des conditions expérimentales ; Système de photolyse ; Spectromètre FTIR. Chaque partie est composée de plusieurs appareils que nous allons décrire et développer leurs fonctions et les conditions opératoires.

II.4.2 Le réacteur photochimique :

Cette partie est composée par une cellule cylindrique à réflexions multiples, de 20 cm de diamètre et 2m de longueur, conçue pour mesurer une très faible absorption grâce à une longueur de trajet optique importante qui peut atteindre 80 m. cette cuve est réalisée en pyrex. Ce matériau a été retenu à cause de sa transparence aux rayonnements lumineux photolytiques supérieures à

290 nm et de son inertie chimique leur permettant de résister à l'action corrosive des oxydants utilisé dans ce travail et de minimiser l'effet des réactions hétérogènes au niveau des parois. Par ailleurs cette cellule est à double paroi entre lesquelles circule un fluide thermostaté. Son volume total est de 63 L et présente un rapport surface/volume de 21 m^{-1} . A chaque extrémité du cylindre, des miroirs (pour assurer la réflexion multiples) sont fixés sur des supports manœuvrables à l'aide des vis micrométriques permettant ainsi de régler facilement le trajet optique. Ces miroir, de diamètre 18 cm, ont un rayon de courbure de 2 m. Ils sont conçus pour travailler dans le domaine spectral Infra Rouge. Des revêtements en or ont été utilisés afin d'avoir un bon pouvoir réfléchissant (supérieur à 90%) et ce dans une gamme spectral étendue. Cette cellule est contenue dans une enceinte en pyrex dans laquelle on fait le vide, lors des expériences de basse température, pour éviter les phénomènes de condensation sur les fenêtres optiques et les parois. L'ensemble est enfermé dans un caisson en bois recouvert intérieurement d'aluminium pour uniformiser le rayonnement. Les extrémités du réacteur sont fermées par deux flasques en inox qui supportent:

- Les différentes lignes d'introduction des composés dans le milieu réactionnel.
- Les supports des miroirs et les vis micrométriques.
- Deux fenêtres optiques type ZnSe dont les caractéristiques physiques et optiques permettent l'acquisition de spectres dans la région comprise entre $(700-4000 \text{ cm}^{-1})$.

II.4.3 Système d'introduction, d'évacuation des gaz et de contrôle des conditions expérimentales :

L'introduction des gaz est assurée par un ensemble de tuyaux et de vannes réalisés dans des matériaux résistants à l'action corrosive des gaz utilisés (verre, Teflon, Tygon...). L'évacuation des mélanges gazeux s'effectue par une pompe primaire à deux étages. Cette dernière nous permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} Torr.

Pendant le déroulement de l'expérience, la température et la pression dans le réacteur sont contrôlées régulièrement. La température est régulée par une circulation continue de fluide entre les deux parois de la cellule et le réservoir du cryostat. La circulation du fluide est commandée par un thermostat Julabo FPW 90 qui nous permet d'atteindre des basses ou des hautes températures (éthanol, eau). Le domaine de travail du thermostat est entre $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Il maintient l'ensemble de montage à la température retenue pendant toute la durée de la manipulation. La température de la cellule est mesurée par deux sondes, platine (Pt 100-

DIN 43760), de sensibilité 1/10 de degré. Ces deux sondes sont placées aux extrémités du réacteur. Le gradient de température n'excède pas 3 °C d'un bout à l'autre de la cellule. Le contrôle de pression est assuré par un manomètre capacitif MKS Baratron muni de tête haute précision de 1000 Torr.

II.4.4 Système de photolyse

Afin de générer les radicaux OH ou Cl atomique à partir respectivement à partir de l'acide nitreux et la molécule de chlore une série de 24 lampes fluorescentes (Philips, TL 40W/05) à lumière noire, réparties horizontalement à l'intérieur du caisson et entourent le réacteur de manière symétrique pour produire une photolyse homogène du milieu réactionnel. Ces lampes de 120 cm de longueur émettant entre 300 et 460 nm avec un maximum au voisinage de 365 nm, (voir spectres en annexe II). Chaque lampe est commandée individuellement par un interrupteur ce qui permet de varier l'intensité lumineuse totale.

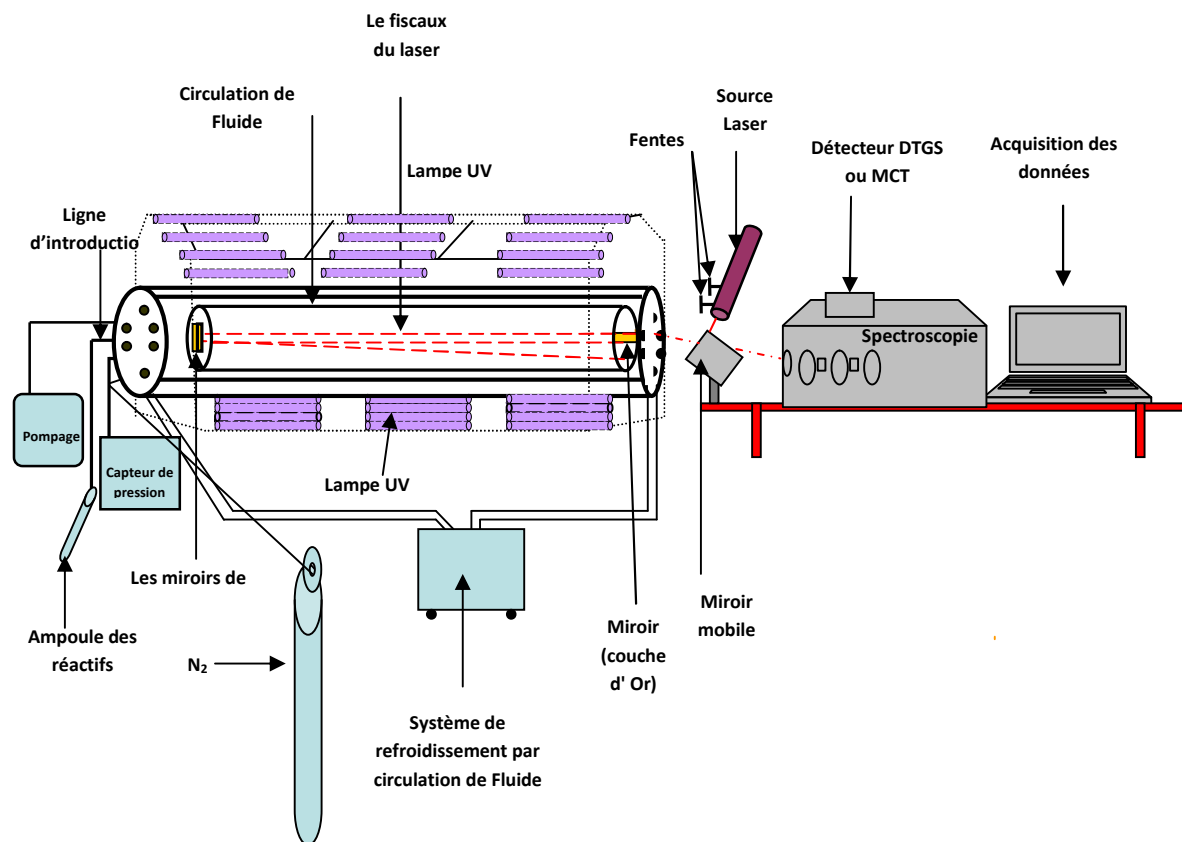


Figure II. 2 Chambre de simulation atmosphérique à GSMA-Reims

II.4.5 Spectromètre FTIR

Plusieurs facteurs ont fait que notre choix s'est porté sur la technique analytique Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour suivre l'évolution du milieu réactionnel en fonction de temps. Ces facteurs sont :

- Ø Tous les composés organiques présentent une structure d'absorption caractéristique en infrarouge.
- Ø Grâce à l'IRTF on peut suivre l'évolution de la réactivité in situ du milieu réactionnel en temps réel.
- La technique IRTF est une technique d'analyse non destructrice, rapide, multicomposant.

Dans ce travail le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier utilisé est le modèle type Equinox 55 (Bruker, Wissembourg, France) dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Domaine spectral explorable : 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}
- Résolution maximale: 0.5 cm^{-1}
- Source: filament de type global qui correspond à une baguette de carbure de silicium SiC. Ce filament est chauffé à des températures de l'ordre de 1500 °C afin qu'il rayonne dans un domaine spectral entre 10000 et 250 cm^{-1} avec une émission maximale à 5300 cm^{-1} . Son intensité est ajustée par l'utilisation d'un diaphragme dont l'ouverture permet de modifier l'intensité de la lumière entrant dans l'interféromètre.
- L'interféromètre : est un interféromètre de Michelson. Il est composé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux de même énergie, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Les deux faisceaux retours issus des deux miroirs vont s'interférer sur la séparatrice (mélangeuse) pour générer des interférences constructives (la différence de chemin optique entre les deux faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde du faisceau) ou destructives (la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde des deux faisceaux). L'ensemble de ces interférences produit un interférogramme. Ce dernier représente l'intensité globale du faisceau en fonction de la différence de marche optique et contient les informations sur le spectre de la source. Le spectre est

calculé à partir de l'interférogramme grâce à l'algorithme de transformation de Fourier rapide (FFT).

- Séparatrice: lame multicouche de KBr
- Laser d'asservissement: Helium-Néon qui émet à $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Celui-ci sert à mesurer la position du miroir mobile afin de calibrer les fréquences du spectromètre avec une précision supérieure à $0,0005 \text{ cm}^{-1}$ pour une résolution de 2 cm^{-1}
- Détecteurs: L'appareil est muni de deux détecteurs : (i) Un détecteur DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate) c'est un détecteur de pyroélectrique qui génère un courant proportionnel au différentiel de température entre ses 2 faces. (ii) Un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) celui-ci est constitué d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons). Ce détecteur nécessite un refroidissement à l'azote liquide.
- 6 ports d'entrée-sortie permettant de coupler l'appareil avec d'autres dispositifs qui peuvent être des compartiments échantillons (milieu réactionnel ou autres...) ou d'autres moyens analytiques.
- Un ordinateur, en interface permet le pilotage du spectromètre IRTF. Tous les paramètres d'acquisition (résolution domaine spectral, choix de détecteur, ouverture de diaphragme,...) et les traitements des spectres sont gérés par le logiciel OPUS (Bruker Optics, version 3.1).

II.4.6 Couplage IRTF chambre de simulation atmosphérique:

Nous avons conçu un système optique (Figure II. 3) composé de quatre miroirs plans et des vis micrométriques afin d'extraire le faisceau Infrarouge en provenance du spectromètre Equinox 55 et l'envoyer vers la chambre de simulation. Ce système optique est placé dans le compartiment échantillon du spectromètre. Après plusieurs réflexions dans la cellule le faisceau est focalisé, par un jeu de miroirs vers le détecteur (MCT ou DTGS). Le réglage et l'alignement du spectromètre IR et de la chambre de simulation atmosphérique sont réalisés au moyen d'un laser d'alignement He-Ne.

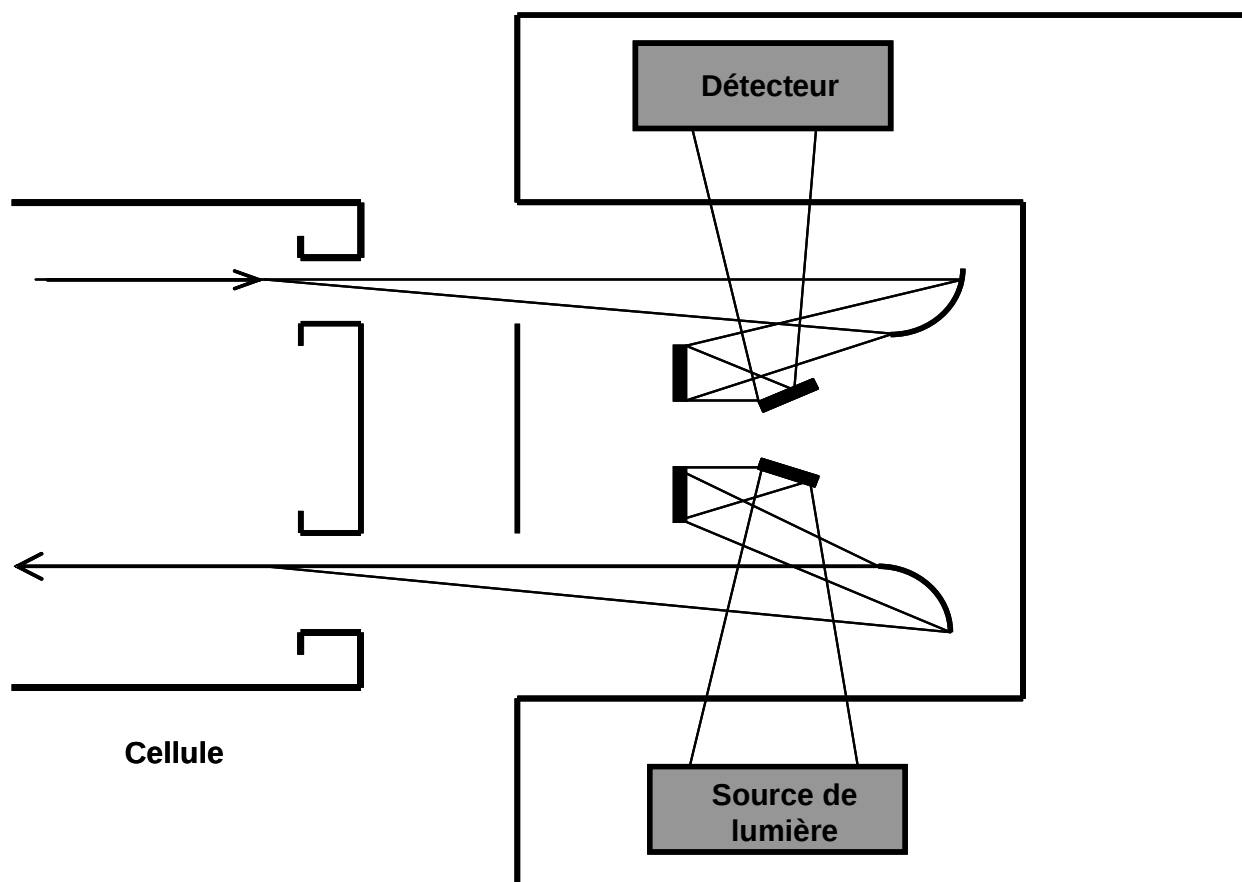


Figure II. 3 Schéma du système optique de l'IRTF

II.4.7 Conditions expérimentales

Dans cette chambre de simulation rigide on peut travailler dans un large domaine de conditions expérimentales. La température peut être variée de (-60 à 100) °C ; La pression varie de quelques Torr à 760 Torr. De même on peut utiliser des trajets optiques allant jusqu'à 80 m pour pouvoir détecter des composés à l'état de trace. Le suivi de l'évolution du milieu réactionnel se fait en régime statique, en temps réel et in situ.

II.4.8 Procédure Expérimentale

Les expériences ont été réalisées selon le protocole suivant:

- Avant chaque expérience, la cellule et le système d'introduction des réactifs sont nettoyés par de l'air purifié.

- Conditionnement de la chambre atmosphérique à la température de l'expérience.
- Réglage du trajet optique. Les multiréflexions dans la cellule sont obtenues en croisant les faisceaux en 'Z' (Figure II. 2) sur le miroir du fond deux alignements de spot se superposent. Chaque spot sur ce miroir correspond un trajet optique de 4 mètres. Le trajet optique total est déterminé selon la relation $2 \times l \times (n_s + 1)$, n_s est le nombre de spot sur le miroir du fond et l la longueur de la cellule.
- Connexion des ampoules contenant les réactifs liquides, préalablement purifiés. C'est le composé qui possède la plus faible pression de vapeur qui est introduit le premier.
- On introduit de l'air à quelques centaines de Torr. Ce mélange est resté dans le noir pendant 1 heure afin de contrôler s'il y a perte de réactifs par des réactions secondaires (en particulier les réactions aux parois).
- Entraînement des précurseurs des oxydants atmosphériques (HONO dans le cas d'oxydation par les radicaux OH et N_2O_5 dans le cas d'oxydation par le radical nitrate) par un faible débit d'air jusqu'à élévation de pression de quelques dizaines de Torr (10- 15 Torr). Dans le cas d'oxydation par le chlore atomique, on introduit quelques Torr de chlore à 1% dans l'azote. Les annexes III décrivent les procédures de synthèse de HONO et N_2O_5 .
- Introduction de l'air jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. Ensuite enregistrement de plusieurs spectres pour vérifier que les concentrations initiales du composé et de la référence sont constantes.
- Allumage des lampes photolytiques et suivi de l'évolution du milieu réactionnel en fonction de temps. Dans le cas d'oxydation par le radical NO_3 , le suivi du milieu réactionnel se fait en absence de lumière.

II.5 La chambre de simulation Atmosphérique à Orléans (140L)

Cette chambre de simulation atmosphérique a été décrite en détails lors de précédents travaux de thèse Le Calvé, 1998; Thévenet, 2000; Magneron 2001 et Thiault (2002). A l'aide de ce dispositif nous avons étudié la cinétique de deux hydroxycétones (le 4-hydroxy-2-butanone et 3-hydroxy-2-butanone) avec les atomes Cl[•] et de déterminer leurs constantes de vitesse en relative et à température ambiante. Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure II. 4

II.5.1 Descriptif de la chambre

La chambre de simulation est un sac Téflon FEP (Fluoro-Ethène-Propène) thermocollé, d'épaisseur 0,05 mm, de volume pouvant varier de 100 L à 120 L. Le sac a un rapport surface / volume de 17m^{-1} et il permet la transmission du rayonnement entre 290 et 800 nm. Il est suspendu dans un caisson de forme parallélépipédique en bois. Les dimensions de cette enceinte sont : (100 × 120 × 150 cm).

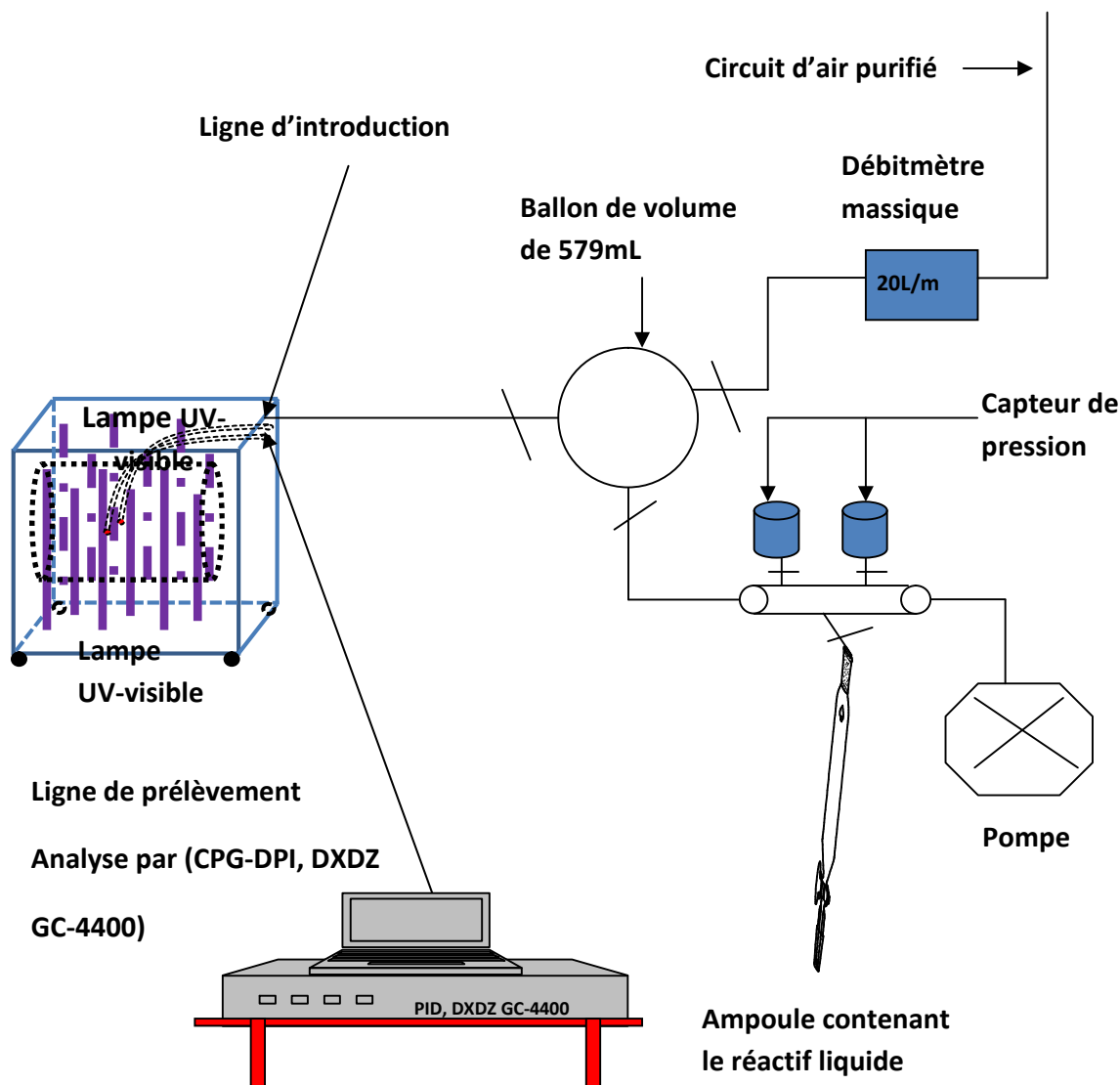


Figure II. 4 Schéma du dispositif expérimental de la Chambre de Simulation Atmosphérique

L'activation photochimique du milieu réactionnel se fait par l'intermédiaire de 12 lampes fluorescentes. Ces lampes photolysent les précurseurs pour générer les radicaux oxydants (dans notre cas il s'agit de photodissocier les molécules de chlore ($\lambda > 300\text{ nm}$) pour former les atomes de chlore). Six d'entre elles émettent à 254 nm, et les six autres entre

300 et 460 nm avec un maximum vers 365 nm. Ces lampes sont accrochées sur les deux faces horizontales de l'enceinte en bois dont l'intérieur est recouvert de plaques d'aluminium pour uniformiser les rayonnements. Chaque lampe est commandée individuellement par un interrupteur ce qui permet de fixer la quantité de lumière nécessaire ainsi que le domaine spectral de photolyse convenable.

Durant les expériences, l'intérieur de l'enceinte est balayé en permanence par un flux d'air sec permettant de stabiliser la température de la chambre autour de deux à trois degrés de la température ambiante. Deux lignes en tube Téflon sont reliées à la chambre pour l'introduction des réactifs et le prélèvement pour les analyses effectuées par chromatographe en Phase Gazeuse couplée à un Détecteur à Photoionisation portable (CPG-DPI, DXDZ GC-4400).

II.5.2 Système d'introduction des réactifs

Le montage expérimental est équipé de deux lignes en tube téflon placées au centre du sac, permettant l'introduction et le prélèvement des gaz dans le sac. Les réactifs liquides sont préalablement purifiés avant utilisation par plusieurs cycles de refroidissement et de pompage et ils sont stockés dans des ampoules à basse température. Les réactifs liquides utilisés dans ce travail présentent une pression de vapeur relativement élevée, ils sont introduits tout d'abord, par détente isotherme, dans un ballon dont le volume est connu (579 ml) et la pression introduite est mesurée par l'un des deux capteurs de pression Tylan 0-10 Torr et 0-100 Torr. Le ballon est ensuite balayé par un flux d'air purifié, dont le débit est régulé à l'aide d'un débitmètre Tylan débit d'air (0-20L/min), de manière à entraîner la totalité du réactif dans le sac. Pour les réactifs gazeux on suit la même procédure décrite ci-dessus. La concentration du réactif introduit dans le sac est déterminée par la relation :

$$[\text{Réactif}] \text{ (en ppm)} = (P_{\text{ballon}} \times V_{\text{ballon}}) \times 10^6 / (P_{\text{sac}} \times V_{\text{sac}})$$

P_{sac} : Pression du sac égale à la pression atmosphérique (760 Torr).

P_{ballon} : Pression du ballon mesurée par les capteurs de pression (en Torr).

V_{ballon} : Volume du ballon égal à 0.579L.

V_{sac} : Volume total (d'air +réactifs) introduit dans le sac (en L).

Le débit gazeux régulé par le débitmètre massique et temps d'introduction nous permettent de calculer le volume du sac.

II.5.3 Système d'analyse :

Les analyses du milieu réactionnel sont réalisées à l'aide d'un Chromatographe en Phase Gazeuse portatif (CPG) couplée à un Détecteur à Photo Ionisation (CPG-DPI, East & West Analytical Instruments, Inc. (EWAI), GC-4400). Le CPG est connecté au sac à l'aide de lignes de prélèvement en téflon.

L'évolution du milieu réactionnel est suivie par échantillonnage du système réactif à différents temps de réaction. Les échantillons prélevés sont injectés grâce à des vannes pneumatiques d'injection à voies multiples qui permettent, par un simple mouvement de rotation, d'introduire l'échantillon de gaz dans le circuit gazeux du chromatographe. Le GPC-DPI fonctionne dans les conditions suivantes : Le détecteur est équipé d'une lampe UV permettant une photoionisation des espèces à 10,6 eV. Le gaz vecteur utilisé est de l'air synthétique (air liquide, Alphagaz 1 Air 99.999%). Pour la séparation des composés, une colonne 10% SE30 PAW-HMPS a été utilisée, fonctionnant avec un débit de gaz vecteur compris entre 10-20 mL min⁻¹. Lors de ce travail, la température de la colonne variait de 37 à 40 °C. Le logiciel GC A5044 Workstation permet l'acquisition et le traitement des chromatogrammes.

II.5.4 Procédure expérimentale.

L'étude cinétique de la réaction hydroxyacétone avec les radicaux Cl en chambre de simulation atmosphérique (CSA) fonctionne dans des conditions proches de celles de l'atmosphère. L'expérience se déroule selon plusieurs étapes: La première étape consiste à introduire dans le sac le composé à étudier (hydroxyacarbonyls) et le composé référence dont la constante de vitesse avec le Cl est bien connue et proche de celle à déterminer, suivie de l'introduction du gaz Cl₂, précurseur de la tome de chlore Cl. Après l'homogénéisation du mélange, on allume les lampes pour produire les radicaux Cl, et on suit l'évolution du mélange réactionnel par des séquences de prélèvement-analyse en (CPG-DPI, DXDZ GC-4400). Il est important de noter qu'avant de mener nos études cinétiques, en chambre de simulation atmosphérique, pour un composé donné, il est important de réaliser un certain nombre de tests préliminaires dans le but est d'examiner la stabilité de ce composé dans différentes conditions. Ainsi les tests suivant ont été réalisés :

- **Test préalable de photolyse du composé étudié.** Le but de ce test est de déterminer si les composés à étudier sont susceptibles de se photolyse par la lumière. Il consiste à exposer le milieu réactionnel contenant le composé à étudier, le composé référence et l'air (absence de précurseur du photooxydant) à la lumière de photolyse pendant au moins 1 heure.

- **Test de réactivité du composé et la référence avec Cl_2 ou perte aux parois.** Ce test repose sur le suivi de l'évolution du mélange dans l'obscurité par analyse avec CPG - DPI pendant une heure au minimum. Ce test nous permet de vérifier si le Cl_2 peut réagir avec le composé à étudier et la référence.

II.6. Méthodologie

II.6.1 Cas où les réactions secondaires sont négligeables

Comme il a été déjà mentionné, nos études de réactivité consistent à déterminer les paramètres cinétiques de réaction entre un oxydant atmosphérique Ox et un COV par la méthode relative. Pour réaliser l'étude cinétique, nous introduisons successivement le composé à étudier suivi d'un composé référence et du précurseur de l'oxydant atmosphérique. Le composé référence est un composé dont la constante de vitesse avec l'oxydant est connue et de même ordre de grandeur que la constante de vitesse estimée qu'on cherche. L'activation de la réaction (par voie photochimique dans le cas des radicaux OH ou Cl atomique ou thermique dans le cas des radical NO_3) initiée les réactions compétitives suivantes :



L'évolution du milieu réactionnel (la diminution des quantités des réactifs ainsi que l'apparition des produits) est suivie grâce au CPG.

Dans le cas des hydroxyacétone, des tests préliminaires ont montrés que les pertes sur les parois et les processus de photolyse sont négligeables. De ce fait les équations de vitesse sont de la forme :

$$-d[COV]/dt = k_{cov}[Ox][COV]. \quad (1)$$

$$-d[Réf]/dt = k_{Réf}[Ox][Réf]. \quad (2)$$

L'intégration de ces deux équations permet d'aboutir à la relation suivante :

$$\ln([COV]_0/[COV]_t) = (k_{cov}/k_{Réf})\ln([Réf]_0/[Réf]_t)$$

$[\text{COV}]_0$ et $[\text{Réf}]_0$ sont les concentrations en début de la réaction, et $[\text{COV}]_t$ et $[\text{Réf}]_t$ les concentrations au temps t . La pente de la droite $\ln([\text{COV}]_t/[\text{COV}]_0)$ en fonction de $\ln([\text{réf}]_t/[\text{réf}]_0)$ correspond au rapport $k_{\text{cov}}/k_{\text{Réf}}$, ce qui permet de déterminer k_{cov}

II.6.2 Cas où les réactions secondaires ne sont pas négligeables

Ce cas correspond à la réactivité des diones avec les radicaux OH ou la photolyse de ces composés est non négligeable, de même pour les réactions entre les hydroxycarbonyls avec les radicaux OH à basse température ou probablement il y a perte aux parois. La méthodologie utilisée pour l'étude de la réactivité vis à vis des radicaux OH implique l'oxydation de COV et de la référence (Ref) par les radicaux OH. D'autres réactions secondaires comme la photolyse sont susceptibles de se dérouler. Les réactions impliquées sont donc les suivantes :



$$\text{avec } \frac{-d[\text{COV}]}{dt} = k_{\text{OH}} \cdot [\text{COV}] \cdot [\text{OH}] + k_p \cdot [\text{COV}] \quad (5)$$



$$\text{avec } \frac{-d[\text{Ref}]}{dt} = k_{\text{OH}} \cdot [\text{Ref}] \cdot [\text{OH}] + k' \cdot [\text{Ref}] \quad (8)$$

Les réactions (4) et (7ry) représentent toutes les réactions secondaires du COV et de la référence de premier ou pseudo premier ordre (photolyse, réactions avec les parois.). k_p et k_p' sont donc les sommes des constantes de pseudo premier ordre des réactions secondaires et de la constante de photolyse respectivement du COV et de la référence.

Les équations (5) et (8) peuvent être réarrangées selon (9) et (10) respectivement:

$$-k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}] \cdot dt = \frac{d[\text{COV}]}{[\text{COV}]} + k_p \cdot dt \quad (9)$$

$$-k_{\text{ref}} \cdot [\text{OH}] \cdot dt = \frac{d[\text{Ref}]}{[\text{Ref}]} + k_p' \cdot dt \quad (10)$$

Le rapport entre (9) et (10) conduit à la relation:

$$\frac{k_{OH}}{k_{ref}} = \frac{\frac{d[COV]}{[COV]} + k_p \cdot dt}{\frac{d[Ref]}{[Ref]} + k_p' \cdot dt} \quad (11)$$

Cette expression peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{d[COV]}{[COV]} = R \cdot \frac{d[Ref]}{[Ref]} + (R \cdot k_p' - k_p) \cdot dt \quad (12)$$

Avec $R = k_{OH}/k_{ref}$

L'intégration de (12) conduit à l'expression (13):

$$\frac{1}{t - t_0} \cdot \ln \left(\frac{[COV]_t}{[COV]_{t_0}} \right) = \frac{R}{t - t_0} \cdot \ln \left(\frac{[Ref]_t}{[Ref]_{t_0}} \right) + (k_p - R \cdot k_p') \quad (13)$$

où $[COV]_{t_0}$ et $[Ref]_{t_0}$ sont respectivement les concentrations initiales, à t_0 , du composé à étudier et de la référence, $[COV]_t$ et $[Ref]_t$ les concentrations au temps t de COV et de composé référence. k_{OH} et k_{ref} sont les constantes de vitesse entre les radicaux OH et respectivement de référence et du composé à étudier. Le tracé de $(\ln[COV]_{t_0}/[COV]_t)/(t-t_0)$ en fonction de $(\ln[Ref]_{t_0}/[Ref]_t)/(t-t_0)$ est une droite dont la pente est égale à k_{OH}/k_{ref} . Connaissant k_{ref} , il est donc possible de déterminer la constante de vitesse recherchée k_{OH} , caractérisant la réactivité du COV avec les radicaux OH en phase homogène.

Chapitre III

Hydroxyacétones : Spectre d'absorption UV-Visible Et études cinétiques de leurs réactions atmosphériques (OH, Cl et NO₃)

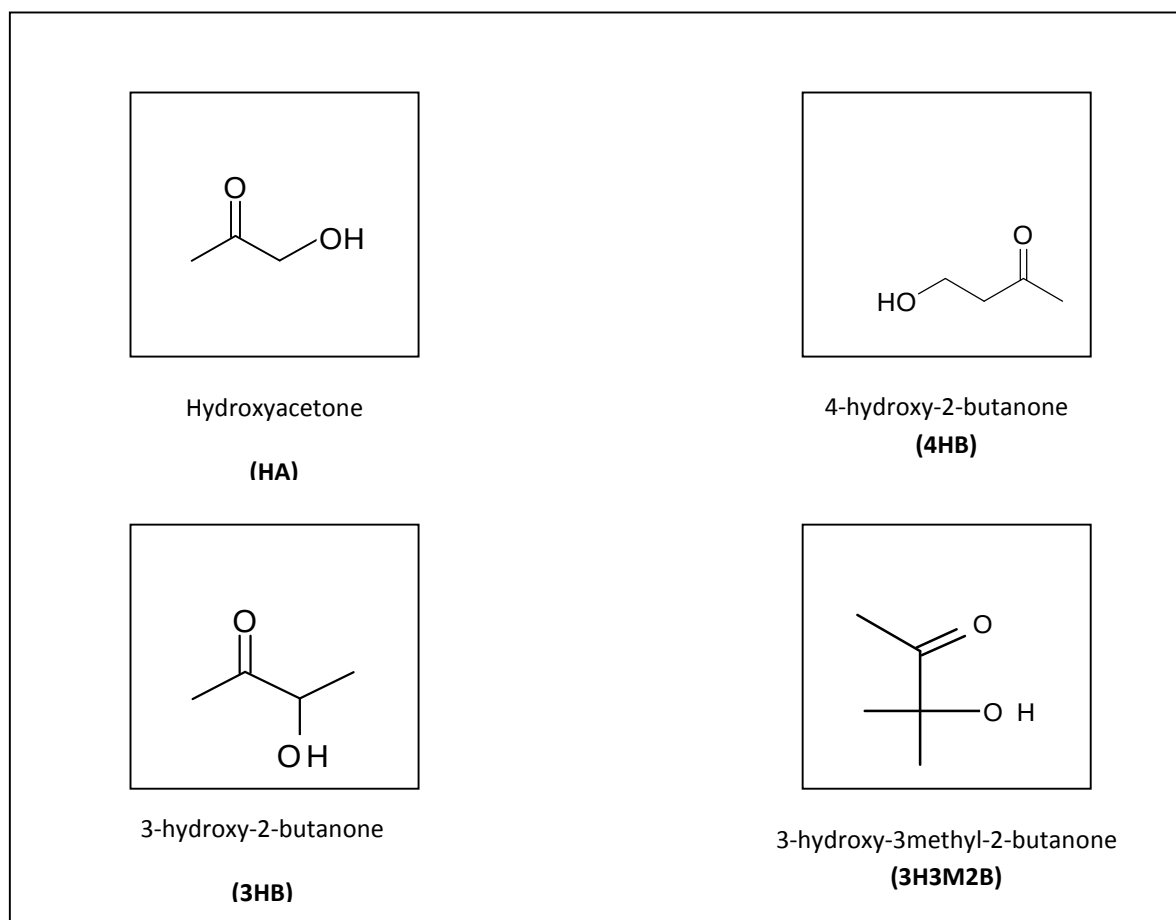
III.1. Etude bibliographique des composés hydroxycétones

III.1.1 Généralité sur les hydroxycétones

Les hydroxycétones est une catégorie des composés organiques multifonctionnels. Ces composés sont utilisés dans un certain nombre de secteurs industriels à savoir l'agroalimentaire [Rivas et al., 2003] et la synthèse d'autres composés chimiques et pharmaceutiques [Ichikawa et al., 2005]. Ils sont présents dans l'atmosphère principalement en raison de la dégradation atmosphérique des composés organiques volatils primaires (alcane, alcène, alcynes, et autres composés carbonylés, etc) qu'il soit d'origine naturelle ou anthropique. En effet l'hydroxyacétone HA ($\text{HOCH}_2\text{CO-CH}_3$) est connu comme étant un produit de second génération qui se forme lors de la photooxydation de l'isoprène [Carter et al., 1996 ; Tuazon et al., 1989, 1990]. Ce dernier est le composé organique volatil d'origine naturel le plus abondant dans l'atmosphère. Les composés 1,4 hydroxy-carbonylés se forment lors de la photo-oxydation des alcanes [Aschmann et al., 2000 ; Atkinson, 2008] les composés β -hydroxycétones (1,2 ; 3,2 ; ... hydroxycétones) [Atkinson, 1997] se produisent principalement à partir de la photo-oxydation des alcènes. Par ailleurs, la dégradation atmosphérique de certains composés oxygénés peut conduire à la formation des composés hydroxycétones. A titre d'exemples la photooxydation des diols [Bethel et al., 2001, 2003] forme à plus de 60% la 2-hydroxybutanone et la dégradation d'alcools ramifiés forme à plus de 20% des composés hydroxycétones.

La libération de ces composés dans l'atmosphère est susceptible de contribuer à la formation d'autres polluants secondaires précurseurs d'ozone troposphérique et d'autres composants du brouillard photochimique. En phase gazeuse les composés hydroxycétones se dégradent principalement dans l'atmosphère par photolyse et par voie chimique via leurs réactions avec les oxydants atmosphérique (radicaux OH, NO_3 , Cl et l'ozone). Cette photooxydation peut contribuer à la modification du pouvoir oxydant de l'atmosphère et ainsi elle peut avoir une influence sur les bilans des radicaux HOx. Bien que la dégradation de l'hydroxycétone a été décrite dans plusieurs travaux [Dagault et al., 1989], [Orlando et al., 1999], [Butkovskaya et al., 2006] et [Dillon et al., 2006] la littérature est très rare [Aschman et al., 2000a; Baker J. et al., 2004] pour les composés hydroxycarbonylés $\geq \text{C}_4$, en particulier les études en fonction de la température. En outre, les déterminations de leurs spectres d'absorption UV-visible sont également quasi inexistantes.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés l'action des photooxydants atmosphérique sur les hydroxycétones suivants :



Les propriétés physico-chimiques de ces quatre composés hydroxycarbonylés sont résumées dans le tableau III.1 ci-dessous.

Table III.1 Propriétés physico-chimiques de HA, 4HB, 3HB et 3H3M2B

	HA	4HB	3HB	3H3M2B
<i>État physique</i>	liquide incolore	liquide incolore	cristaux blancs	liquide incolore
<i>Masse molaire (g.mol⁻¹)</i>	74	88	88	102
<i>Point d'ébullition (°C)</i>	145-146	156-157	145,4	140-141
<i>Masse volumique (g.cm⁻³)</i>	1,082	1,023	1,013	0,971
<i>Pression de vapeur (Pa)</i>	666, 61 à 20 C°	139, 98 à 25 °C	255,97 à 25 C°	258,64 à 25°C

1 Torr =133, 322 Pa

III.2 Les travaux antérieurs effectués sur la photooxydation atmosphérique des composés hydroxycétone

L'hydroxyacetone est le seul composé hydroxycarbonylé qui a suscité l'intérêt des scientifiques travaillant dans le domaine de la chimie atmosphérique. En effet ce composé est un produit majoritaire de la 2^{ème} génération qui se forme lors de la photooxydation atmosphérique de l'isoprène. Ce dernier à lui seul représente 50% des émissions des composés biogéniques. Donc pour déterminer la contribution de ces composés dans la production de l'ozone, en particulier dans les régions rurales, il est nécessaire de comprendre le comportement atmosphérique de l'isoprène et donc, in fine d'avoir plus d'information sur la réactivité atmosphérique des produits issues de la dégradation de l'isoprène tel que l'hydroxycétone. Par ailleurs, des mesures sur le terrain ont montré que l'hydroxycétone contribue d'une manière significative à la formation des aérosols organiques (10 à 120) Tg par année, [Matsunaga et al., 2005]. L'ensemble des travaux qui ont été effectués pour comprendre la chimie atmosphérique de l'hydroxycarbonyl consiste à :

- Développer des techniques analytiques afin de quantifier ce composé dans l'atmosphère. Plusieurs méthodes de mesures ont été utilisées à savoir la technique de spectrométrie de masse à transfert de proton (PTR-MS) [Williams et al., 2001], des techniques d'échantillonnage d'air suivi avec une dérivation par un agent chimique comme le dinitrophenylhydrazine (DNPH) [Lee Y. et al., 1995 ; Zhou et al., 2009] et ensuite séparation par GC/MS ou HPLC. La quantité d'hydroxycétone dans la troposphère est de quelques centaines de partie par trillion en volume.
- Réaliser des expériences au laboratoire qui portent sur les études cinétiques et mécanistique de l'hydroxycétone vis-à-vis les oxydants atmosphériques. La première étude sur la cinétique de la réaction entre les radicaux OH et l'hydroxycétone a été effectuée par [Dagault et al., 1989]. Ce travail a été réalisé à température ambiante par la technique de Flash photolyse-Résonance Fluorescence. La constante de vitesse déterminée a permis de montrer que la durée de vie de l'hydroxycarbonyl relative aux radicaux OH est de quelques jours. [Orlando et al., 1999] ont réalisé des études mécanistiques et cinétique de la réaction de dégradation de l'hydroxycétone par les radicaux OH et Cl à température ambiante. La méthodologie utilisée est en relative et la détection des produits réactionnels a été effectuée par FTIR. Par ailleurs ces mêmes auteurs ont réalisé des photolyses de l'hydroxycétone en déterminant son rendement quantique et son spectre d'absorption UV-Visible, dans un domaine spectral compris

entre 220-330 nm. Ces travaux ont montré que la dégradation de l'hydroxyacétone dans l'atmosphère est dominée par la réaction avec les radicaux OH et que la photolyse est une voie minoritaire. Récemment des études en température (entre 233-298 K), concernant la réaction entre les radicaux OH et l'hydroxyacétone, ont été réalisées par [Dillon et al., 2008]. Ce travail a été réalisé à la fois sur le plan expérimental et théorique. La technique expérimentale utilisée est la photolyse laser/fluorescence induite par laser. Cette étude a montré que cette réaction a un coefficient négatif de température négative qui s'explique par la formation d'un complexe intermédiaire peu stable. Une autre étude en température a été réalisée par et [Butkovskaya et al., 2006] par la technique du réacteur à écoulement turbulent couplé à un spectromètre de masse à ionisation chimique. Ce travail est purement mécanistique et qui a montré que le mécanisme de cette réaction change avec la température.

Concernant l'étude de dégradation atmosphérique des composés hydroxycarbonylés $\geq C_4$ deux études ont été trouvées dans la littérature.

[Aschman et al., 2000] ont étudié la cinétique des réactions entre de plusieurs hydroxycétones $\geq C_4$ vis-à-vis les radicaux OH, nitrate et l'ozone. Ces études ont été effectuées en mode relative et seulement à température ambiante. Ces travaux ont montré que la réaction de ces composés avec l'ozone est négligeable et que la principale réaction puits de ces composés dans la troposphère et leur dégradation par les radicaux OH.

[Baker et al., 2004] ont étudié la cinétique des réactions entre 1,4-hydroxycarbonylés avec les radicaux OH à 296 K et en mode relative, la production des radicaux OH est réalisée par la photolyse de CH_3ONO quant aux hydroxycétones, ils ont été générés in situ par oxydation des alcanes parents.

Notre travail a été motivé par le fait que les études de devenir atmosphériques des composés hydroxycarbonylé sont très limitées. Par ailleurs à part l'hydroxyacétone, les études en température sont presque inexistantes. De même pour la détermination des spectres d'absorption UV-visible. Nous avons choisi d'étudier :

- Ø La réaction de l'hydroxyacétone avec les radicaux Cl et le radical nitrate à température ambiante afin d'apporter plus de données cinétiques sur ces réactions.
- Ø L'influence de la structure sur la réactivité des composés hydroxycétones. De ce fait nous avons choisi le 3-hydroxy-2-butanone (**3HB**) où la fonction hydroxyl est située en position α , le 4-hydroxy-2-butanone (**4HB**) où la fonction OH est située en position β .

Ces études consistent à étudier la cinétique des réactions de ces composés avec les radicaux OH à différentes températures et en relative. De même des cinétiques des réactions des composés **3HB** et **4HB** avec le chlore atomique à température ambiante et en relative ont été effectuées.

Ø Les spectres d'absorption UV-Visible de ces composés à différentes températures.

III.2.1 Détermination des spectres d'absorption UV-Visible

L'objectif de ces travaux est de déterminer les spectres d'absorption UV Visible des composés hydroxycétone : 4-hydroxy- 2- butanone, 3- hydroxy -2- butanone, et 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone. Les mesures des sections efficaces d'absorption dans l'UV-visible de ces composés ont été faites à l'aide de dispositif expérimentale décrit au chapitre II, section I.2

Ces études sont importantes puisqu'elles doivent compléter les bases de données spectroscopiques utilisées pour mesurer la concentration de ces composés in-situ. Par ailleurs, ces mêmes données, couplées aux mesures de rendement quantique, nous permettent de calculer leur constante de photodissociation atmosphérique.

III.2.2 Condition expérimentales et résultats

Les mesures ont été effectuées dans un large domaine de conditions expérimentales. L'ensemble de ces conditions est résumé dans le tableau III.2

Avant de commencer notre mesure les composés sont purifiés plusieurs fois sous vide dans certains cas par distillation. Les mesures ont été réalisées en mode statique selon la procédure expérimentale décrite dans le chapitre II, section I.2 dans le domaine de longueur d'onde 200-360 nm.

Pour chaque composé, nous avons réalisé plusieurs mesures du spectre à différentes températures, pressions et en variant le trajet optique afin de se positionner dans des conditions où la relation de Beer Lambert est applicable. En utilisant l'équation (1), la section efficace a été calculée après chaque mesure

$$s(l) = -\ln\left(\frac{I_{0,ref}(l)/I_0(l)}{I_{ref}(l)/I(l)}\right) \cdot \frac{1}{l} \cdot \frac{R \cdot T}{P \cdot N} \quad (1)$$

Les spectres d'absorption des différents composés sont présentés sur les Figure III.1, et III.2. Les données rapportées constituent la moyenne d'un grand nombre de spectres enregistrés. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III. 3 pour des intervalles de 1 nm. Chaque valeur de section efficace indiquée dans le tableau III. 3 est la moyenne de 8-10

mesures indépendantes et obtenues à plusieurs pressions, de sorte que les incertitudes dues à des sources différentes seraient réduites au minimum. A température fixe les spectres enregistrés ont été trouvés relativement reproductibles. La variation entre plusieurs expériences ne dépasse pas 15% en dessous de 305 nm et 30 % au-dessus de 320 nm.

Tableau III.2 : Les conditions expérimentales pour les mesures des sections efficaces d'absorption

	Cellules en pyrex		Cellule en acier inoxydable	
	P (Torr)	T (K)	P (Torr)	T(K)
Hydroxycétone	1-5	298	0,1-5	253, 273, 298
3-hydroxy-2-butanone	1-5	298, 353	0,08-2	298, 353
4-hydroxy-2-butanone	0,08-2	298, 353	0,08-2	273, 298, 353
3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	0,08-2	298	0,08-2	298
Trajet optique (cm)	50, 100 et 150		100-200	

Il est important de noter que les valeurs des sections efficaces obtenues se trouvent dans une large gamme qui couvre trois ordres de grandeur. De ce fait, lors des mesures, le domaine spectral a été découpé en plusieurs régions adjacentes d'intervalle de 15 à 30 nm avec un chevauchement de 5 nm. Chaque région a été enregistrée dans des conditions spécifiques dans lesquelles la densité optique varie de 0.05 à 2. (Faibles concentrations et des longueurs de trajet optique courtes ont été utilisées pour mesurer les sections efficaces élevées. Des concentrations élevées avec des longueurs du trajet optique élevées ont été utilisés pour mesurer de faibles sections).

Table III. 3 Les sections efficaces d'absorption obtenues à 298 K pour les composés étudiés

λ (nm)	Hydroxycetone	3-hydroxy-2 butanone	4-hydroxy-2 butanone	3-hydroxy 3 methyl 2- butanone
σ (10^{-20} cm ² molecule ⁻¹)				
200	38.71	/	26.37	44.35
201	30.47	/	20.60	41.71
202	27.96	/	17.80	38.30
203	27.94	/	16.25	34.43
204	22.63	/	14.73	30.41
205	18.06	/	13.56	26.61
206	14.72	/	11.91	23.28
207	12.02	/	12.18	20.18
208	9.37	14.33	9.09	17.19
209	7.24	13.53	9.22	14.28
210	5.73	13.68	8.02	11.69
211	4.43	11.13	6.16	9.63
212	3.42	10.88	6.66	7.72
213	2.69	8.33	6.00	6.24
214	2.11	8.07	5.25	4.99
215	1.72	6.64	4.51	4.02
216	1.37	6.00	3.72	3.24
217	1.14	4.64	3.26	2.60
218	0.99	4.52	3.23	2.09
219	0.88	3.84	2.83	1.71
220	0.76	3.26	2.43	1.44
221	0.80	2.65	2.06	1.25
222	0.71	2.36	1.90	1.04
223	0.74	1.97	1.45	0.92
224	0.76	1.86	1.42	0.89
225	0.80	1.52	1.15	0.77
226	0.84	1.27	1.02	0.79
227	0.90	1.36	1.07	0.74
228	0.98	1.24	0.84	0.71
229	1.04	1.25	0.79	0.75
230	1.12	1.33	0.79	0.77
231	1.25	1.40	0.74	0.83
232	1.38	1.57	0.75	0.85
233	1.47	1.55	0.81	0.92
234	1.60	1.74	0.92	0.95
235	1.75	1.92	0.88	0.98
236	1.89	2.11	0.95	1.13
237	2.04	2.34	1.06	1.14
238	2.18	2.38	1.17	1.24
239	2.34	2.41	1.23	1.27
240	2.51	2.52	1.33	1.40
241	2.68	2.81	1.43	1.47
242	2.87	2.88	1.51	1.64
243	3.09	3.09	1.67	1.74
244	3.23	3.22	1.74	1.84
245	3.43	3.35	1.83	2.01
246	3.64	3.67	2.00	2.14
247	3.82	3.77	2.10	2.28
248	3.98	3.87	2.23	2.46
249	4.21	4.27	2.40	2.56
250	4.40	4.30	2.49	2.74
251	4.55	4.56	2.68	2.86

252	4.73	4.77	2.80	3.04
253	4.94	5.05	2.99	3.25
254	5.07	5.16	3.16	3.36
255	5.23	5.41	3.22	3.57
256	5.41	5.60	3.47	3.71
257	5.53	5.76	3.57	3.88
258	5.64	6.05	3.69	4.14
259	5.76	6.11	3.87	4.29
260	5.85	6.40	4.07	4.38
261	5.96	6.55	4.24	4.59
262	6.03	6.66	4.35	4.73
263	6.10	6.78	4.54	4.92
264	6.15	6.93	4.65	5.02
265	6.20	6.97	4.78	5.17
266	6.19	7.14	4.94	5.33
267	6.20	7.23	5.08	5.40
268	6.18	7.25	5.24	5.52
269	6.16	7.39	5.27	5.55
270	6.07	7.45	5.33	5.71
271	6.00	7.40	5.44	5.72
272	5.87	7.40	5.52	5.80
273	5.78	7.41	5.65	5.83
274	5.68	7.57	5.73	5.96
275	5.54	7.44	5.76	5.91
276	5.43	7.30	5.80	5.85
277	5.24	7.32	5.77	5.82
278	5.09	7.09	5.77	5.88
279	4.89	7.23	5.80	5.75
280	4.68	7.15	5.82	5.68
281	4.52	7.08	5.82	5.61
282	4.22	6.95	5.82	5.52
283	4.07	6.76	5.71	5.46
284	3.87	6.69	5.60	5.30
285	3.66	6.37	5.48	5.14
286	3.49	6.28	5.45	4.96
287	3.22	6.07	5.36	4.76
288	2.99	5.78	5.33	4.66
289	2.82	5.62	5.24	4.47
290	2.62	5.35	5.10	4.37
291	2.39	5.09	4.92	4.18
292	2.15	4.89	4.70	3.94
293	2.01	4.62	4.50	3.77
294	1.83	4.30	4.29	3.49
295	1.64	4.04	4.20	3.37
296	1.46	3.73	4.05	3.11
297	1.34	3.49	3.94	2.89
298	1.18	3.18	3.76	2.76
299	1.02	2.93	3.60	2.57
300	0.90	2.72	3.35	2.40
301	0.79	2.51	3.13	2.17
302	0.70	2.22	2.88	2.08
303	0.60	2.03	2.62	1.94
304	0.52	1.80	2.43	1.73
305	0.43	1.59	2.26	1.59
306	0.38	1.39	2.12	1.44
307	0.33	1.29	1.97	1.36
308	0.35	1.11	1.87	1.20
309	0.33	0.95	1.72	1.11
310	0.30	0.79	1.51	0.98
311	0.27	0.74	1.37	1.00

312	0.24	0.58	1.20	0.82
313	0.23	0.50	1.08	0.78
314	0.23	0.40	0.94	0.78
315	0.22	0.35	0.83	0.72
316	0.17	0.36	0.72	0.67
317	0.16	0.30	0.65	0.70
318	0.15	0.23	0.53	0.62
319	0.17	0.21	0.51	0.58
320	0.15	0.19	0.45	0.58
321	0.14	0.17	0.42	0.55
322	0.14	0.13	0.40	0.60
323	0.10	0.10	0.39	0.59
324	0.12	0.08	0.37	0.61
325	0.09	0.08	0.37	0.56
326	0.10	0.09	0.35	0.55
327	0.07	0.10	0.33	0.50
328	0.09	0.08	0.32	0.48
329	0.09	0.06	0.32	0.47
330	0.09	0.08	0.31	0.51
331	0.06	0.07	0.31	0.46
332	0.07	0.06	0.31	0.45
333	0.06	0.06	0.29	0.40
334	0.07	0.06	0.28	0.51
335	0.06	0.06	0.27	0.41
336	0.06	0.06	0.27	0.44
337	0.05	0.05	0.27	0.43
338	0.07	0.05	0.27	0.42
339	0.07	0.05	0.27	0.43
340	0.07	0.05	0.27	0.42
341	0.08	/	0.26	0.44
342	0.05	/	0.26	0.43
343	0.06	/	0.27	0.43
344	0.07	/	0.28	0.42
345	0.07	/	0.29	0.43
346	0.05	/	/	0.41
347	0.07	/	/	0.40
348	0.07	/	/	0.38
349	0.06	/	/	0.38
350	0.06	/	/	0.39
351	0.05	/	/	/
352	0.04	/	/	/
353	0.06	/	/	/
354	0.06	/	/	/
355	0.04	/	/	/
356	0.05	/	/	/
357	0.07	/	/	/
358	0.05	/	/	/
359	0.08	/	/	/
360	0.04	/	/	/

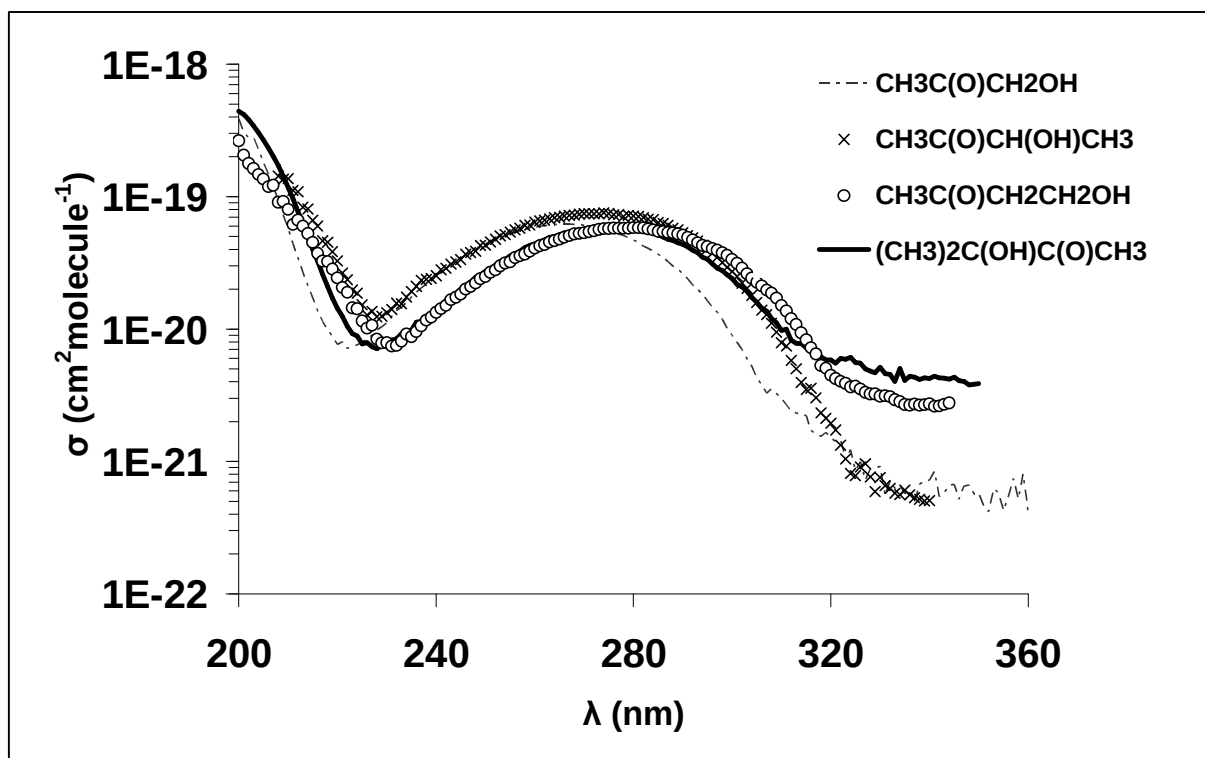


Figure III.1 Comparaison des spectres UV obtenus à 298 K pour les quatre composés étudiés

II.2 Caractéristiques générales des spectres obtenus:

Sur les Figures III.1 et III.2 nous avons présenté les spectres d'absorption de ces composés dans la région 200-360 nm. A noter que, pour tous ces composés, les spectres d'absorption UV sont des continuums, ils ne sont pas structurés pour une résolution de 0.05 nm. Pour les quatre composés on constate la présence de deux bandes d'absorption. La première est localisée entre 265 à 290 nm. Cette bande est attribuée la transition électronique interdite $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle [Calvert et al., 1966]. La deuxième est située en dessous de 220 nm, elle est attribuée à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore carbonyle. On peut aussi remarquer que globalement l'absorption de ces composés entre 220-340 m est du même ordre de grandeur. Dans ce domaine, la position du maximum d'absorption dépend de la structure de la molécule. En outre, l'emplacement du groupe hydroxyle par rapport à la fonction carbonyle peut également influencer sur la position du maximum d'absorption comme on peut le voir dans la Figure III.1.

L'absorption maximale se situe à 265 nm, 274, 281 et 275 pour hydroxycétone, 3-hydroxy-2-butanone, 4-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone, respectivement.

III.2. 3 Effet de la température

Les mesures d'absorption ont été réalisées dans la gamme de température 250-363 K. L'effet de la température sur les spectres obtenus a été étudié pour HAC (250, 273, 298 K), 3HB (298, 353 K) et 4HB (273, 298, 353 K) comme le montre la Figure III-2. Pour chaque température au moins huit déterminations ont été effectuées à différentes pressions.

A basse température, en particulier à 250 et à 273 K, de grandes incertitudes sur les valeurs de la section efficace ont été observées au-dessus de 310 nm. Cela est dû à la faible pression de vapeur des composés étudiés à cette température. Par conséquent, à ces températures les spectres présentés dans la Figure III-2 sont limités dans le domaine spectral 200-310 nm pour HAC et 200-320 nm pour 3HB et 4HB. La Figure III.2a montre une comparaison entre les spectres obtenus à 298 K et celles mesurées à 250 K et 273 K pour HA. L'écart ne dépasse pas 15 % par rapport à la région spectrale 200-310 nm. Pour 3HB et 4HB (Figure III.2b et III.2c respectivement) la dépendance en température est inférieure à 20 %. Ces valeurs se situent dans la gamme d'incertitude, c'est-à-dire que le décalage est complètement noyé dans le domaine d'erreur. Par conséquent, aucune conclusion ne peut être extraite de ces expériences concernant la dépendance de la température.

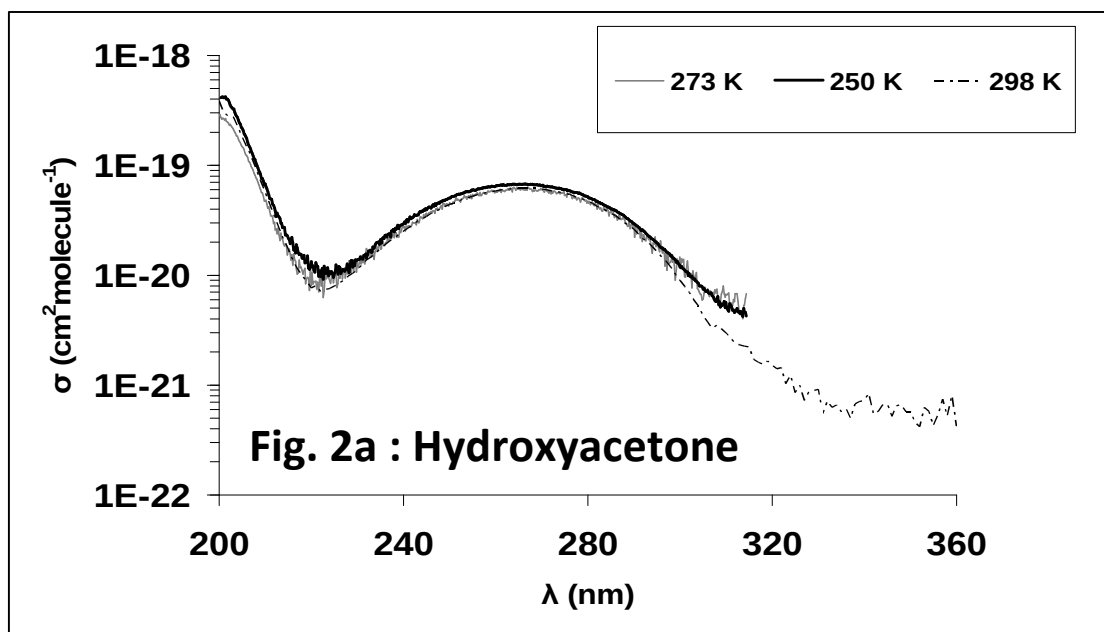


Figure III. 2a Comparaison de spectre d'absorption de l' hydroxycétone obtenue à différentes températures

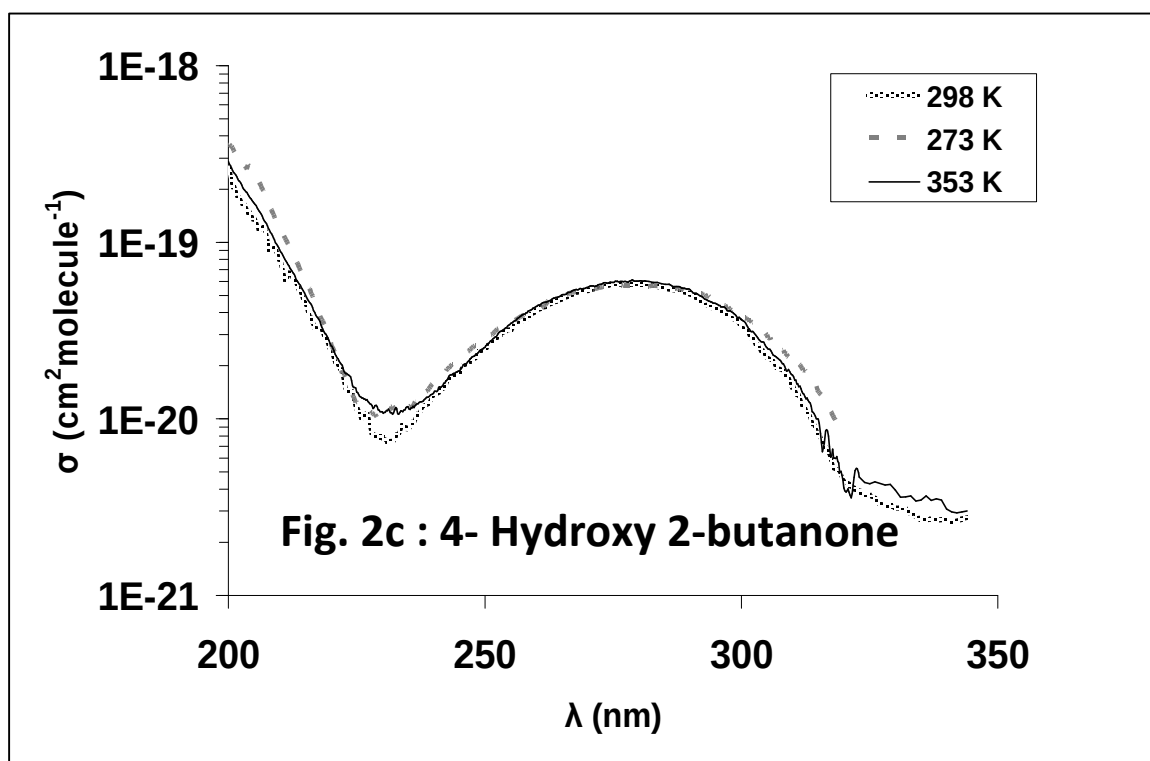
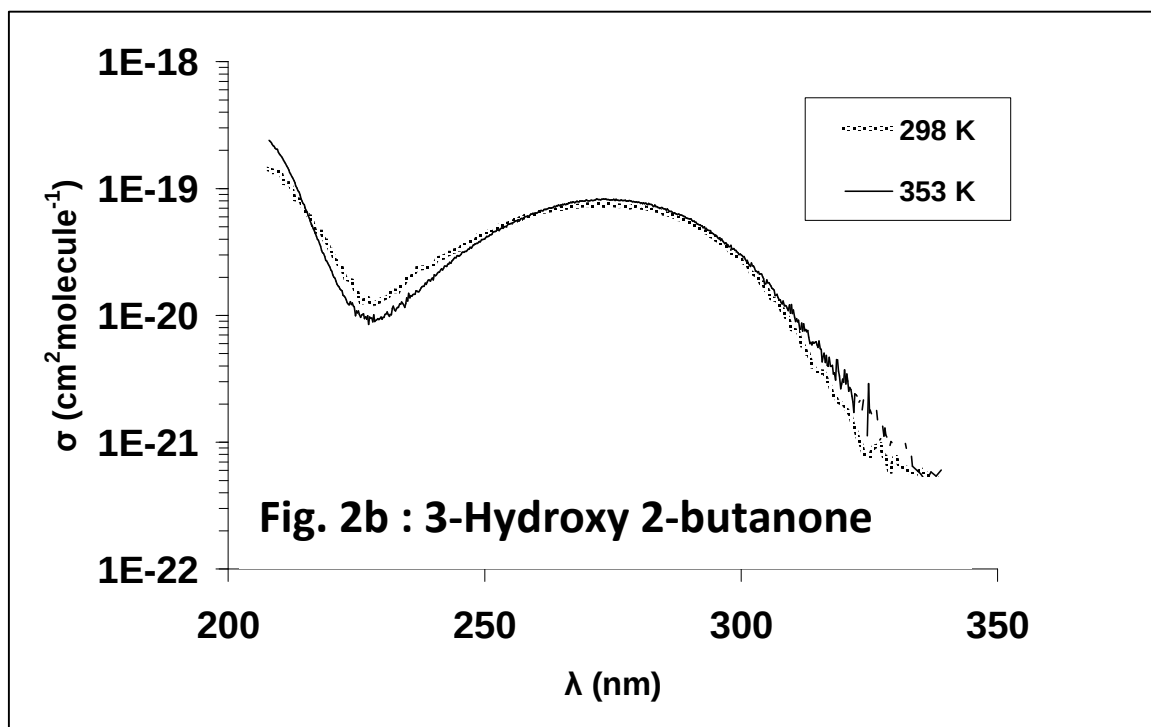


Figure III. 2b. 2c Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible obtenue a différentes températures

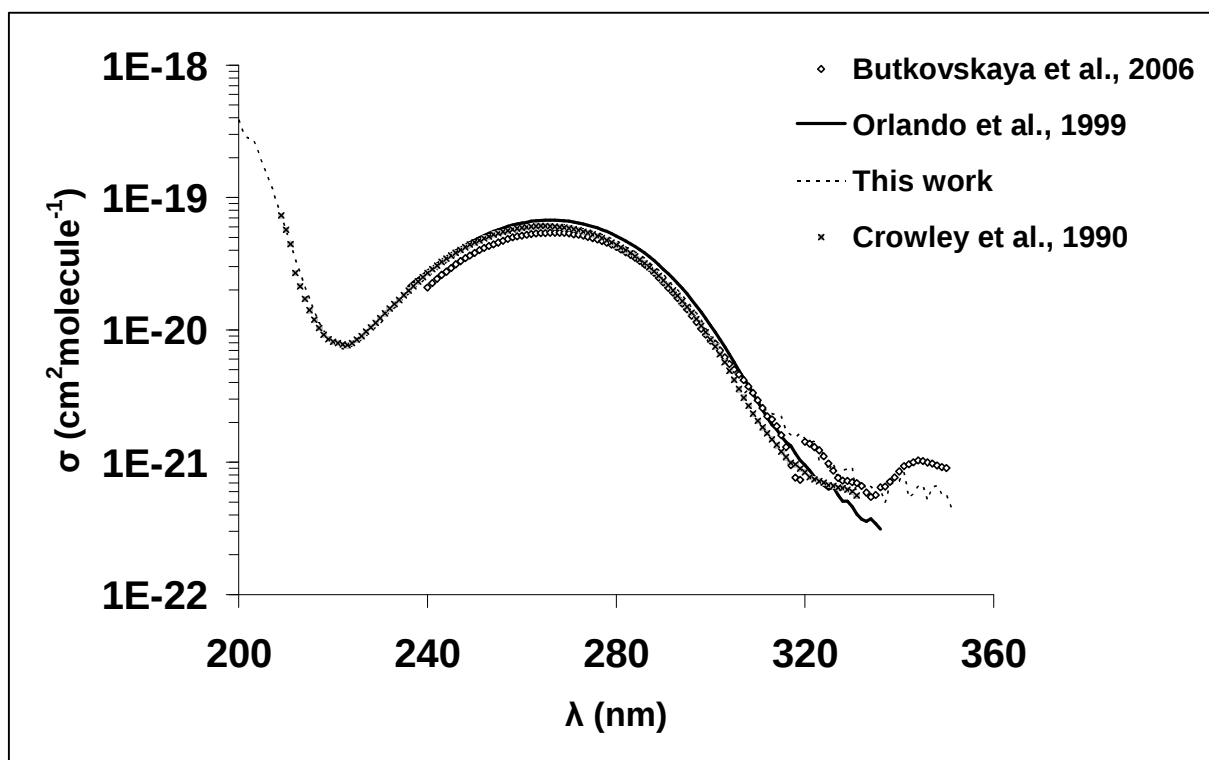


Figure III. 3 Comparaison de spectre d'absorption de l'hydroxycétone obtenus dans ce travail à 298 K avec ceux trouvés dans littérature.

III.2.4 Source d'erreurs:

Les composés étudiés présentent de faibles pressions de vapeur et montrent une tendance à coller sur les parois de la cellule d'absorption. Cela fausse les mesures de pression et entraîne une erreur qui peut être estimée de moins de 10 % sur le calcul de la concentration. D'autres sources d'erreurs sur les mesures spectrales peuvent provenir de la calibration de la longueur d'onde, l'instabilité de la température et la longueur du chemin optique. L'incertitude liée à ces différents paramètres ne dépasse pas 1 %. Globalement, l'écart type calculé pour les valeurs de la section efficace des quatre composés est situé entre 10 et 25 % en dessous de 240 nm. Dans la région de 240-305 nm, l'incertitude ne dépasse pas 15 %. A grande longueur d'onde, au-delà de 290 nm (domaine spectral où le flux actinique solaire dans la troposphère est important) plusieurs mesures répétitives ont été effectuées à la pression (2-5 Torr) et plus de 20 m de trajet optique, afin de réduire l'incertitude sur la section efficace d'absorption. Cependant au-delà de 320, les incertitudes obtenues sur les déterminations sont de l'ordre de d'environ 30 %, cela pourrait être attribué aux phénomènes suivants :

(i) Les difficultés de manipulation et de mesure des concentrations des composés étudiés avec une bonne précision du fait de leur faible pression de vapeur.

(ii) la faible densité optique des composés étudiés dans cette région spectrale (typiquement $\sigma \leq 4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$).

(iii) le degré de pureté du composé étudié.

III.2.5 Comparaison avec la littérature

A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur les déterminations des spectres d'absorption UV-visible de 3HB, 4HB, et 3H3M2B dans la phase gazeuse. Dans le cas de l'hydroxyacetone, trois études de détermination de son spectre UV ont été trouvées dans la littérature. [Orlando et al., 1999] ont déterminé le spectre d'absorption UV-Visible, ils ont utilisé comme moyen de détection des barrettes de diodes. Leurs déterminations ont été obtenues avec une résolution de 0.6 nm et à température ambiante. [Butkovskaya et al., 2006] ont aussi utilisé des barrettes de diodes pour déterminer le spectre d'absorption HA avec une résolution 0,4 nm. Leurs expériences ont été effectuées en mode dynamique et statique à 294 K et à 328 K. Enfin les sections efficaces de hydroxycétone ont été aussi mesurées par Meller et al. 1990. Nous n'avons aucune information sur les condition dans lesquelles les déterminations de [Meller et al., 1990] ont été obtenues. Ces valeurs sont disponibles dans MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Database. Sur la Figure III.3, nous avons présenté nos déterminations comparées à celles obtenues par les autres auteurs. L'absorption maximale de HA obtenue dans ce travail est d'environ 265 nm, qui en bon accord avec les valeurs de 265 nm, 266 nm et 267 nm rapportés par [Meller et al., 1990] ; [Orlando et al., 1999]; et [Butkovskaya et al., 2006] respectivement. La valeur de section efficace obtenue à ce maximum est d'environ 2 % et 13 % plus élevé que celles rapportées par [Meller et al., 1990] ; et [Butkovskaya et al., 2006], respectivement , et environ 9 % de moins que celle trouvée par [Orlando et al., 1999]. Ces écarts se situent dans les limites d'erreurs des mesures. Dans la Figure III.4 nous avons présenté les pourcentages d'écarts de nos valeurs par rapport à ceux rapportées par les études de [Meller et al., 1990] ; [Orlando et al., 1999]; et [Butkovskaya et al., 2006]. On constate que nos valeurs sont en bon accord avec ceux trouvées dans la littérature dans le domaine spectral situé au-dessous de 305 nm. Le maximum de différence est inférieur à 20 %. Mais au-delà de 305nm, des écarts variant de 20 % à 50 % sont observés. Il est important de souligner que si on compare les déterminations obtenues par les trois études de la littérature nous constatons que les écart sont de l'ordre de 28 % en dessous de 305 nm et au-delà de 305 nm les écarts peuvent atteindre 60 %. Les désaccords entre le présent travail et les études précédentes sont situés dans ces limites. Ces écarts peuvent résulter de la faible absorbance de hydroxycétone dans cette région.

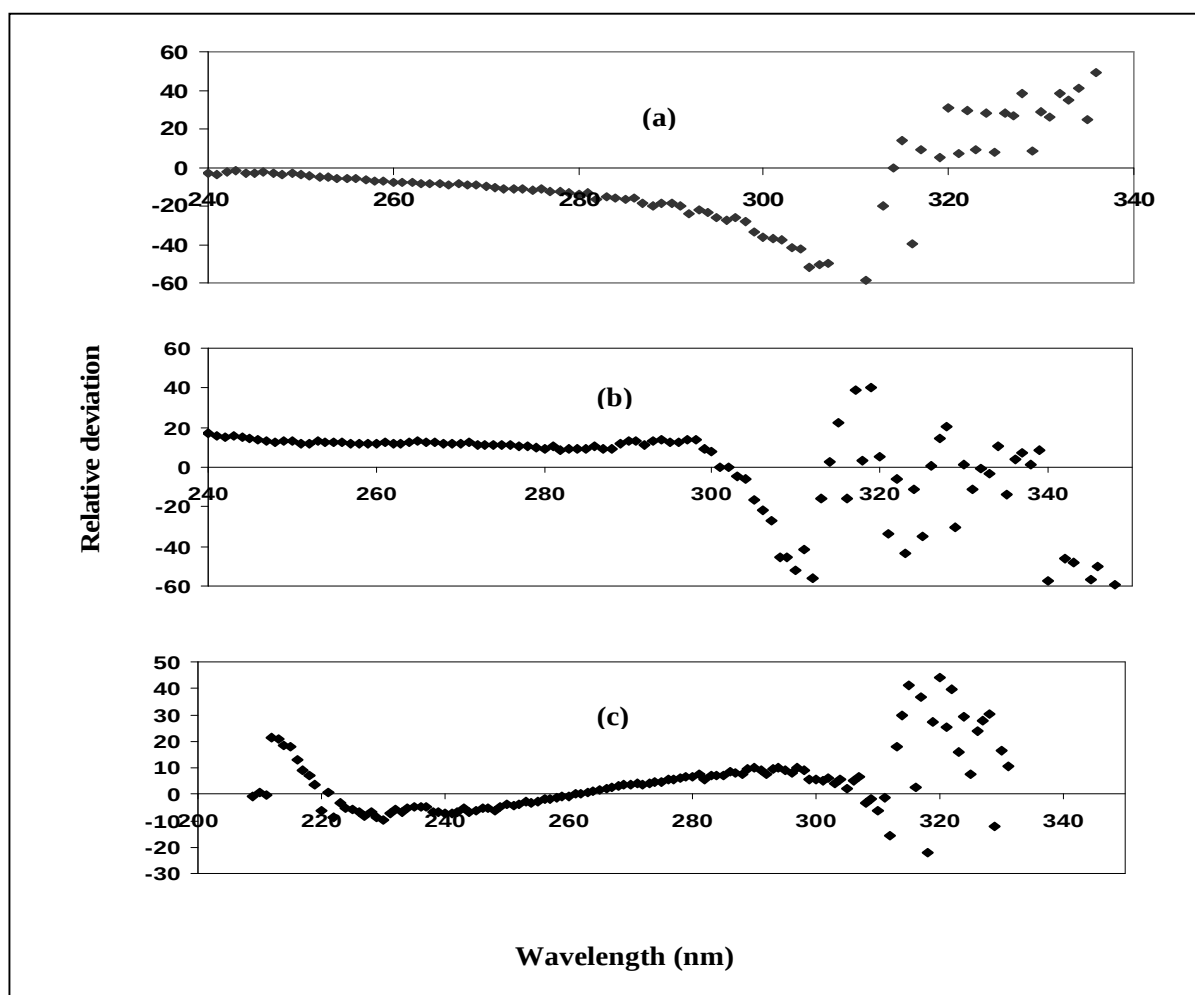


Figure III.4 La déviation relative (en %) des sections efficaces de l' hydroxycétone obtenues dans le présent travail par rapport à celles trouvées dans la littérature (a): Orlando et al., 1999; (b): Butkovskaya et al., 2006; (c) Meller et al., 1990

III.2. 6 Calcul des constantes de photodissociation

Les sections efficaces obtenues dans ce travail sont utilisées pour estimer la constante de photolyse des composés hydroxycarbonyls étudiés. Cette estimation peut être utilisée pour évaluer l'importance de la photolyse comme un processus de dégradation, même en l'absence d'études de photolyse directe dans des conditions atmosphériques.

Pour calculer la constante de photolyse (J_p) nous avons utilisé la relation suivante:

$$J_p = \int s(\lambda) f(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

Où $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde (λ) ($\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$), $\phi(\lambda)$, le rendement quantique de photodissociation et $I(\lambda)$ le flux actinique ($\text{photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Les

valeurs de flux actiniques au niveau de la mer ont été prises à partir [Dermerjian et al.,1980]. Nous avons fait le calcul pour les conditions climatiques et géographiques suivantes: le 1^{er} juillet à 10 h du matin, situation météorologique sans nuage et à différents angles zénithaux θ de 20 ° à 50°. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le tableau III. 4.

Les valeurs de la constante de photolyse J_p de hydroxycétone ont été calculées en utilisant la limite supérieure du rendement quantique pour $\lambda > 290$ nm, $\phi(\lambda) < 0.6$, déterminé par [Orlando et al., 1999]. Pour les autres composés étudiés, Nous avons effectué le calcul en supposant que le rendement quantique $\phi(\lambda) = 1$ à toutes les longueurs d'onde. Il n'existe pas de données sur le rendement quantique de ces espèces. De ce fait, les valeurs calculées J_p représentent une limite supérieure des constantes de vitesse de photodissociation. En outre, l'impact d'erreur, obtenu sur les déterminations des sections efficaces d'absorption, sur la constante de photodissociation J_p est de l'ordre de ± 20 %. Il convient de noter que, la photodissociation atmosphérique des composés étudiés peut se produire dans le domaine spectral 290-350 nm. Au-delà de 350 nm ce processus est peu probable en raison de la faible absorption de ces composés dans ce domaine spectral ainsi que la diminution de l'intensité du rayonnement solaire à des longueurs d'onde supérieures à 360 nm.

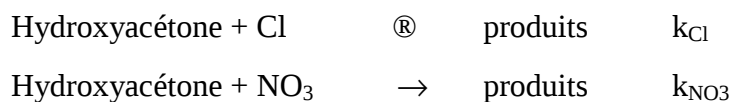
Table III. 4 Constantes de photodissociation J_p (limite supérieure) calculées en fonction de l'angle zénithale

Composés	Constantes de photodissociation $J_p(s^{-1})$			
	$\theta = 20^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 40^\circ$	$\theta = 50^\circ$
$CH_3C(O)CH_2OH$	3.76×10^{-6}	3.47×10^{-6}	3.01×10^{-6}	2.45×10^{-6}
$CH_3C(O)CH(OH)CH_3$	6.73×10^{-6}	5.95×10^{-6}	4.88×10^{-6}	3.59×10^{-6}
$CH_3C(O)CH_2CH_2OH$	1.96×10^{-5}	1.78×10^{-5}	1.53×10^{-5}	1.20×10^{-5}
$(CH_3)_2COHC(O)CH_3$	2.73×10^{-5}	2.52×10^{-5}	2.21×10^{-5}	1.80×10^{-5}

III.3 Réaction de l'hydroxycétone avec les radicaux Cl et NO₃

Ce travail a été motivé par le fait que les études cinétiques de la réaction de ce composé avec le radical chlore sont rares par comparaison avec les études cinétiques de la réaction de ce composé avec les radicaux OH. Jusqu'à présent une seule étude cinétique a été réalisée par [Orlando et al., 1999]. En outre et à notre connaissance aucune étude cinétique sur la réaction de

ce composé avec les radicaux nitrates n'a été effectuée. Pour compléter les études cinétiques sur le devenir atmosphérique de l'hydroxyacétone, plus particulièrement, de préciser l'importance relative des différentes voies réactionnelles de sa dégradation nous avons étudié, à température ambiante la cinétique des réactions :



Nos expériences ont été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique décrite dans le chapitre II section II.1.1. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau III.5. Les constantes de vitesse des réactions ont été déterminées en utilisant la méthode relative. La génération du chlore atomique est réalisée par la photolyse de chlore moléculaire autour de 365 nm à l'aide des lampes à lumière noire. Le radical nitrate est généré par la décomposition thermique de l'hémipentaoxyde d'azote (l'annexe III détaille la procédure expérimentale utilisée pour la synthèse de N_2O_5) via la réaction suivante:



L'évolution du milieu réactionnel a été contrôlée par analyses FTIR, en suivant simultanément la décroissance de l'hydroxyacétone et du composé de référence. Les quantités initiales des différents réactifs sont déterminées par les mesures de leurs pressions partielles introduites dans la chambre réactionnelles. La cinétique commence à l'allumage des lampes dans le cas de la réaction avec le chlore atomique. Dans le cas de la réaction avec les radicaux nitrates on travaille dans l'obscurité pour éviter la photolyse du radical nitrate et la cinétique démarre dès l'introduction de l'hémipentaoxyde d'azote. Il est important de noter qu'avant chaque expérience des tests de stabilité de la composition du mélange réactionnel (stabilité de la concentration de l'hydroxyacétone et la référence utilisée) ont été réalisés. Ces tests montrent que les réactions de photolyse et ainsi que celles aux parois sont négligeables.

Tableau III.5 Conditions expérimentales

	Reference	Temperature (°C)	Pression (Torr)	[CH ₃ COCH ₂ OH] (ppm)	[reference] (ppm)	[Cl ₂] (ppm)	[N ₂ O ₅] (ppm)	Integrated Band (cm ⁻¹)
Hydroxyacetone + Cl	CH ₃ OH	25 ± 2	760 ± 5	10-300	10-500	10-1200	/	CH ₃ COCH ₂ OH 3480-3570 CH ₃ OH 3600-3800
Heptyne +NO₃	Benzaldehyde	25 ± 2	760 ± 5	10-300 (heptyne)	50-300	/	100-600	Heptyne 3280-3360 Benzaldehyde 2710-2760
Hydroxyacetone + NO₃	heptyne	25 ± 2	760 ± 5	10-300	10-300	/	100-600	CH ₃ COCH ₂ OH 1040-1140 Heptyne 3280-3360

Le choix du référence doit être basé sur le fait que la cinétique de sa réaction avec l'oxydant (Cl et/ou NO₃) doit être bien connue et du même ordre de grandeur que celle de la réaction avec le composé à étudier. Par ailleurs cette référence utilisée ne doit pas gêner les analyses du milieu réactionnel (pas d'interférence). Dans notre cas le choix de référence a été relativement difficile à faire puisque la technique d'analyse utilisée dans cette étude est la FTIR. Ainsi nous avons dû choisir des références dont le spectre FTIR est suffisamment différent de celui du composé à analyser. Dans le cas de la réaction avec le chlore atomique nous avons choisi le méthanol, la Figure III.5a précise les bandes spectrales qui ont été exploitées pour suivre la variation de la concentration de l'hydroxycétone et la référence (CH₃OH). Dans le cas de la réaction avec le radical nitrate nous avons tenté plusieurs références et notre choix s'est porté sur l'héptyne dont la constante avec le radical nitrate n'est pas connue. De ce fait des expériences ont été réalisées à part pour déterminer la cinétique de cette réaction relativement au benzaldéhyde. Les Figures III.5a à III.5c présentent les différentes bandes spectrales qui ont été exploitées pour réaliser ces études. Les constantes de vitesse de réaction de Cl et NO₃ avec les composés de référence utilisés sont :

$$k_{(\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH})} = (5,50 \pm 0,30) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Atkinson et al., 2001]}$$

$$k_{(\text{NO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})} = (2,20 \pm 0,60) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Bossmeier et al., 2006]}$$

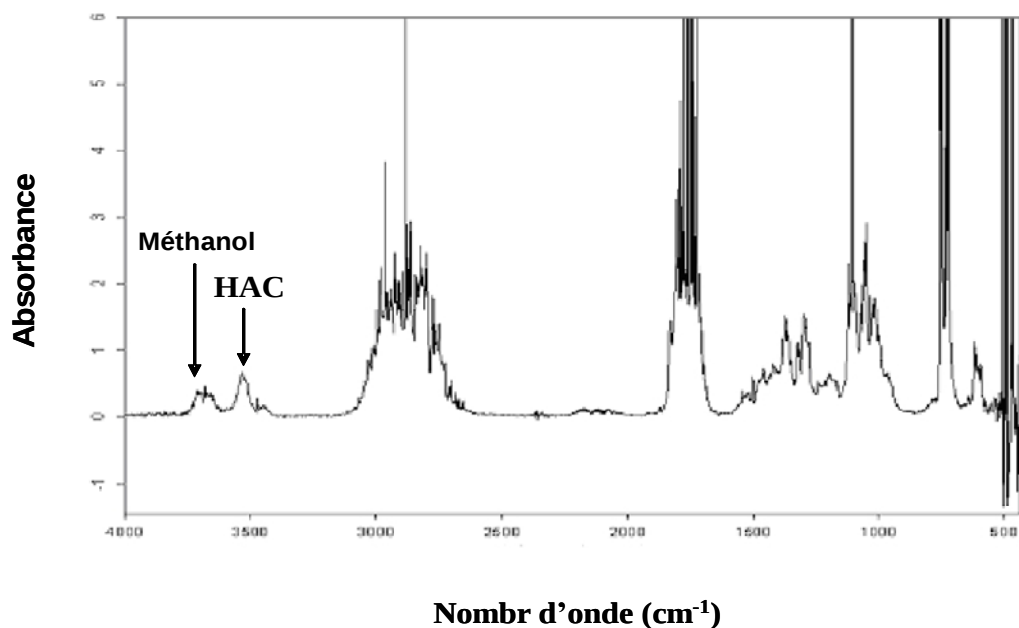


Figure III.5a Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction de l'hydroxyacétone avec le chlore atomique, le composé référence utilisé étant le méthanol.

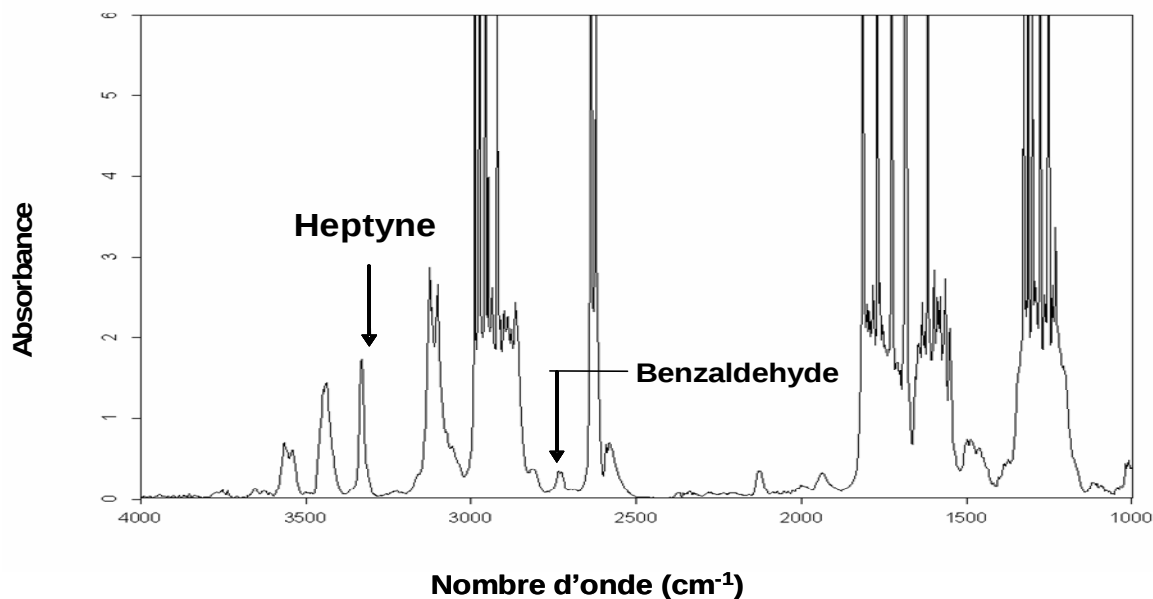


Figure III.5b Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction de l'heptyne avec le radical nitrate, le composé référence utilisé est le benzaldéhyde.

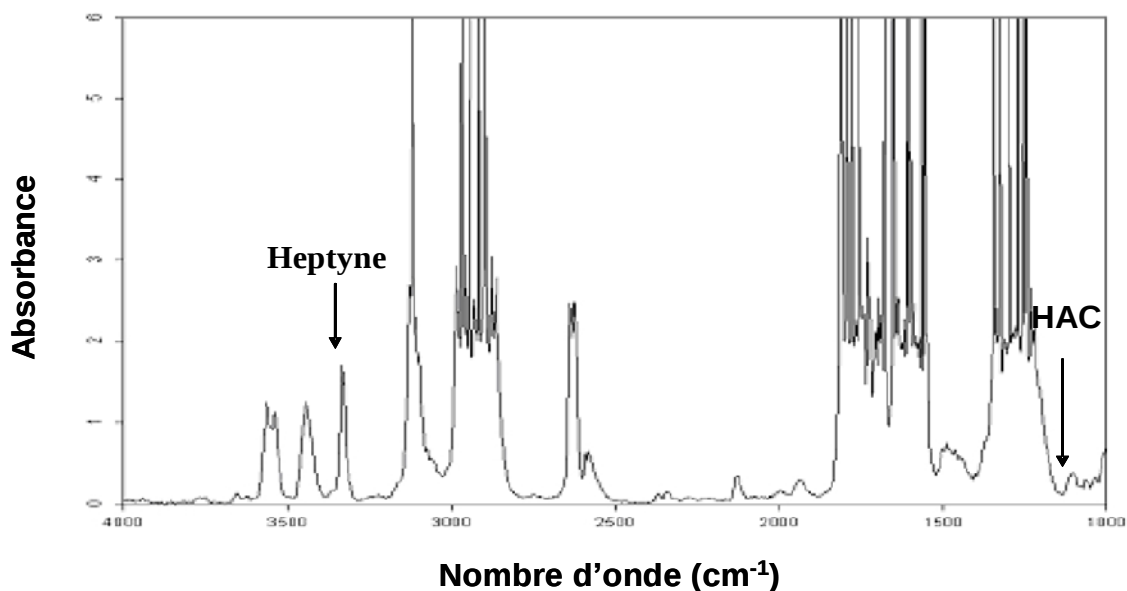


Figure III.5c Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction de l'hydroxyacétone avec le radical nitrate, le composé référence utilisé est l'heptyne.

III. 3.1 Résultats:

Les représentations graphiques de $\ln([HA]_0/[HA]_t)$ en fonction de $\ln([Réf]_0/[Réf]_t)$ (Figures III.6a à III.6c) présentent toutes une bonne linéarité avec une coefficient de corrélation supérieure à 0.95 . La tangente de la droite de régression linéaire forcée par zéro donne le rapport des deux constantes de vitesse. Connaissant la constante de vitesse $k_{Réf}$ on peut extraire les constantes de vitesse des réactions recherchées. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.6 ci-dessous :

Tableau III.6 Réaction (Cl / NO₃) + hydroxyacétone : référence utilisé, rapport $K/K_{Réf}$ et constante de vitesse à 298 ± 2 K.

	Référence	Rapport k/k_{ref}	k (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
Hydroxyacetone + Cl	CH ₃ OH	$0,80 \pm 0,07$	$(4,40 \pm 0,5) \times 10^{-11}$
Heptyne +NO₃	Benzaldehyde	$0,83 \pm 0,10$	$(1,87 \pm 0,33) \times 10^{-15}$
Hydroxyacetone + NO₃	Heptyne	$1,40 \pm 0,15$	$(2,56 \pm 0,38) \times 10^{-15}$

L'incertitude globale sur la valeur de la constante de vitesse a été déterminée par la méthode de propagation : $\Delta k = k \cdot [(\Delta k_{ref} / k_{ref})^2 + (\Delta R / R)^2]^{1/2}$

Les origines de cette incertitude sont:

Ø **La détermination de $k_{réf}$** : Cette erreur varie entre 1 et 14 % selon le composé référence utilisé.

Ø **La détermination de la pente $k/k_{réf}$** : La pente $k/k_{réf}$ est déterminée directement à partir des points expérimentaux. L'incertitude sur ce paramètre est liée aux aires des bandes d'absorption correspondantes à l'hydroxyacétone et au composé référence. Pour minimiser cette incertitude nous avons travaillé avec des quantités relativement observables de l'hydroxyacétone et des références et cela dans le but d'intégrer correctement les bandes d'absorption suivies. Par ailleurs lors des expériences nous avons collectés un grand nombre de spectres (de 30 à 70 spectres) afin de minimiser cette incertitude.

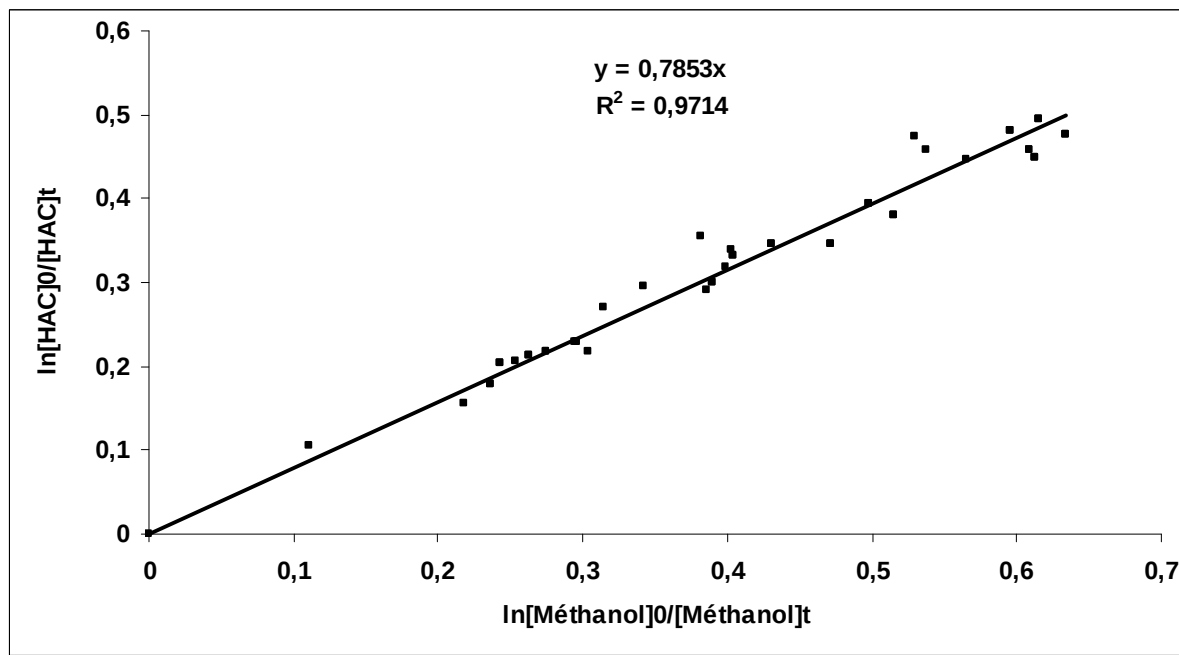


Figure III.6a Cinétique relative de la réaction de l'hydroxyacétone avec Cl à 298 K.

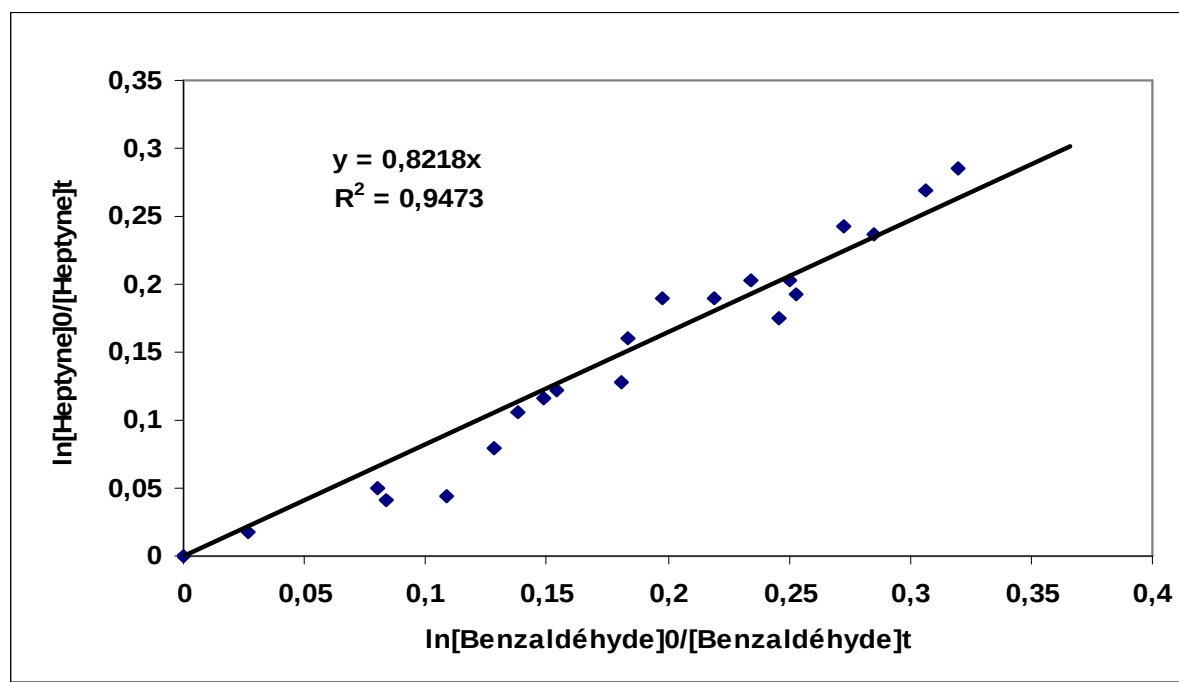


Figure III.6b Cinétique relative de la réaction de l'heptyne avec NO_3 à 298 K.

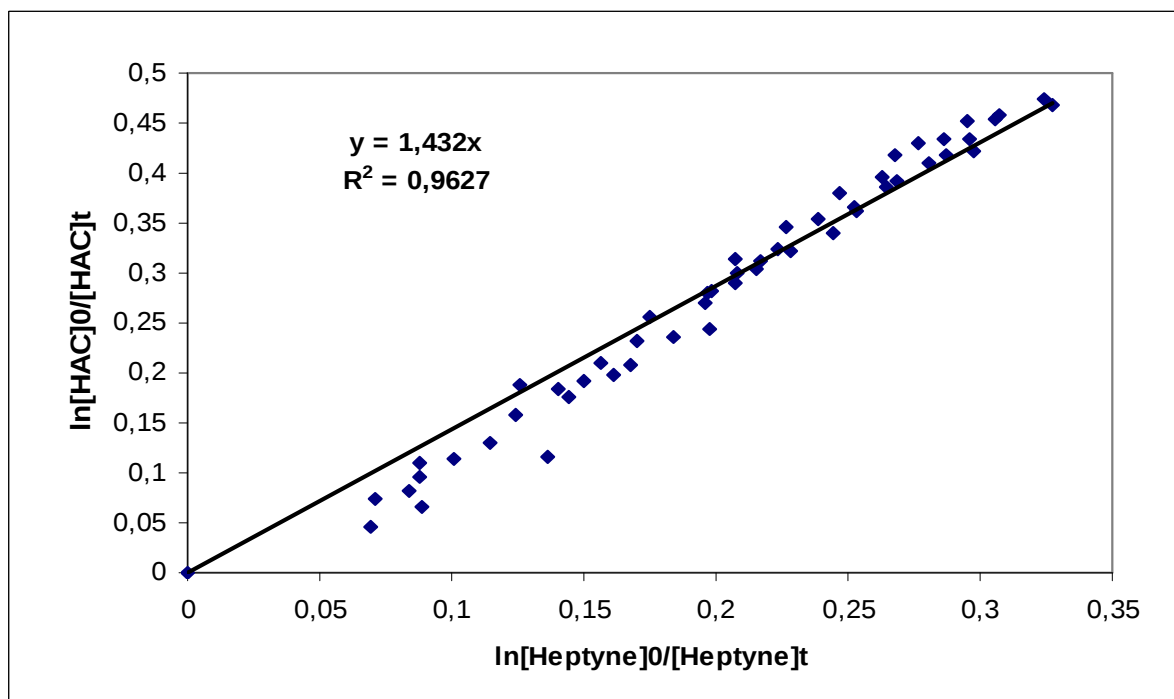


Figure III.6c Cinétique relative de la réaction de l'hydroxyacétone avec NO_3 à 298 K.

III. 3. 2 Discussion

La réactivité de l'hydroxyacétone avec le chlore atomique n'a fait l'objet que d'une seule étude [Orlando et al., 1999]. Ces auteurs ont utilisé plusieurs références pour déterminer, en relative, la constante de vitesse, la valeur moyenne obtenue est : k_{Cl} ($\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) = $(5,6 \pm 0,7) \times 10^{-11}$. Parmi les références utilisées par ces auteurs le méthanol. Ces auteurs trouvent un rapport k/k_{ref} de l'ordre de 0,98. Notre mesure de la constante de vitesse est en bon accord avec cette détermination. Elle présente un écart inférieur à 22 %. Par ailleurs le rapport k/k_{ref} déterminé dans ce travail ne présente qu'un écart de l'ordre de 18% par rapport à celui de la référence [Orlando et al., 1999].

Ce travail représente la première étude cinétique de l'hydroxyacétone et l'heptyne avec le radical nitrate. Dans le cas de l'heptyne, la constante de vitesse obtenue est similaire à celles obtenues pour d'autres alcynes et par d'autres auteurs [Canosa et al., 1988]

Dans le cas de l'hydroxycétone si on compare la constante cinétique obtenue dans ce travail à celles obtenues pour d'autres composés hydroxycarbonylés [Ashman et al., 2001] les valeurs obtenues sont comprises entre $(2,8 \text{ et } 15) \times 10^{-15}$, elles dépendent la structure du composés étudié. Notre valeur est du même ordre de grandeur que celles d'autres composés hydroxycabonylés publiées par la référence [Ashman et al., 2001], et elle est relativement élevée, elle se trouve dans la limite supérieure des valeurs publiées par [Ashman et al., 2001].

L'importance atmosphérique de ces différents processus de dégradation de l'hydroxyacétone est discutée dans la suite (Chapitre III paragraphe VI) où les durées de vie de ce composé relatif aux différents oxydants atmosphériques (photolyse, OH, Cl, nitrate) sont calculées et comparées.

III.4. Réactions de 4-hydroxy -2 butanone et de 3-hydroxy-2-butanone avec les radicaux OH et le chlore atomique

Ce travail est la continuité de nos études concernant la réactivité de l'hydroxyacétone vis-à-vis les oxydants atmosphériques. Pour enrichir les bases des données cinétiques sur la réactivité des hydroxycarbonyls, déterminer l'influence de la structure sur la réactivité de ces composés, nous avons mesuré la constante de vitesse de deux isomères 4 hydroxy -2 butanone et de 3-hydroxy-2-butanone avec les radicaux OH et avec le chlore atomique. Ces déterminations nous permettent aussi de préciser l'importance relative des différentes voies de dégradation atmosphériques de ces espèces.

III.4.1 Réaction avec les radicaux OH

Ces études cinétiques ont été effectuées au moyen de la chambre de simulation atmosphérique rigide au GSMA-Reims. Le tableau III.7 résume les conditions expérimentales utilisées pour réaliser ces études. Elles ont été effectuées à différentes températures. Pour le 3-hydroxy-2-butanone la plus basse température explorée est de 30°C car ce dernier à une pression de vapeur très faible. Pour 4-hydroxy -2-butanone on a pu descendre à des températures de l'ordre de 5°C. Les constantes de vitesse des réactions ont été déterminées en utilisant la méthode relative. La génération des radicaux OH est réalisée par la photolyse de l'acide nitreux. Les Figures III.7 montrent les domaines spectraux explorés par FTIR, pour suivre en parallèle la décroissance de l'hydroxycarbonyle et du composé de référence.

Le benzaldéhyde est le composé de référence. Ce choix se justifie par le fait que son spectre d'absorption ne perturbe pas les analyses cinétiques du milieu réactionnel (Figures III.7a-III.7b). Par ailleurs la cinétique de sa réaction avec les radicaux OH est connue en fonction de la température.

$$k_{(\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})} = (1,30 \pm 0,32) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Baulch et al., 1994]}$$

$$k_{(\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})}(\text{T}) = (5.33 \times 10^{-12} \exp((2020 \pm 710)/\text{RT}) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Semadeni et al., 1995]}$$

Tableau III.7 Conditions expérimentales

		4HB + OH[®] produits	3HB + OH[®] produits
Température (K)		278-333	303-338
Pression (Torr)		600-760	600-760
Référence		Benzaldéhyde	Benzaldéhyde
Trajet optique (m)		24	24
[Hydroxycarbonyl] (molecule/cm ³)		0,28-0,6	0,1-0,3
[Référence] (molecule/cm ³)		0,28-0,35	0,2-0,4
Bande spectrale (cm ⁻¹)	Hydroxycarbonyl	(968-880) (1096-1040)	(1073,6-1009,2) (997,48-927,23)
	Référence	(2833-2760) (2760-2700)	(2833-2760) (2760-2700)

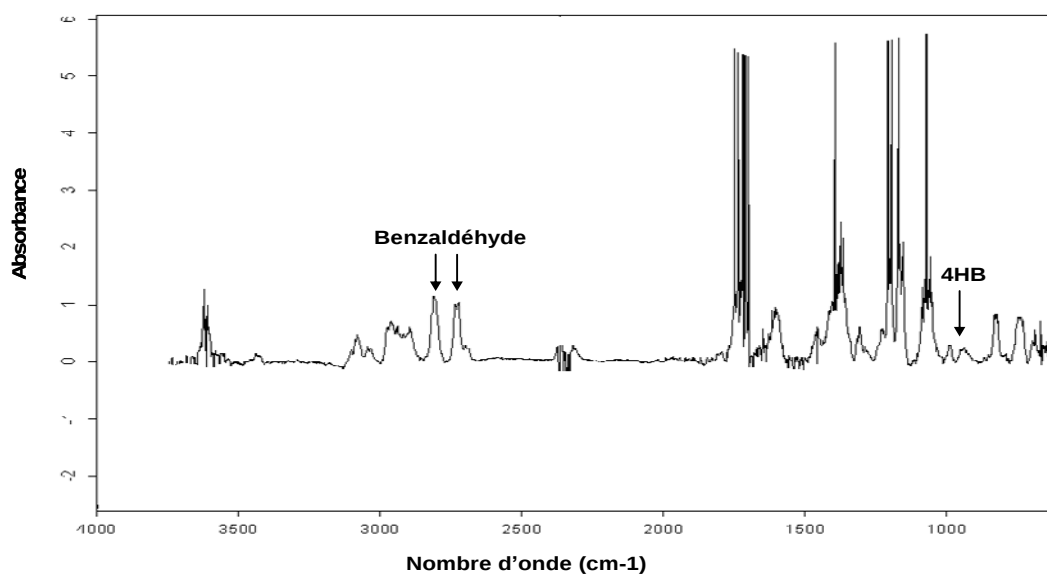


Figure III.7a Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction entre le 4-hydroxy-2-butanone avec les radicaux OH, le composé référence utilisé étant le benzaldéhyde.

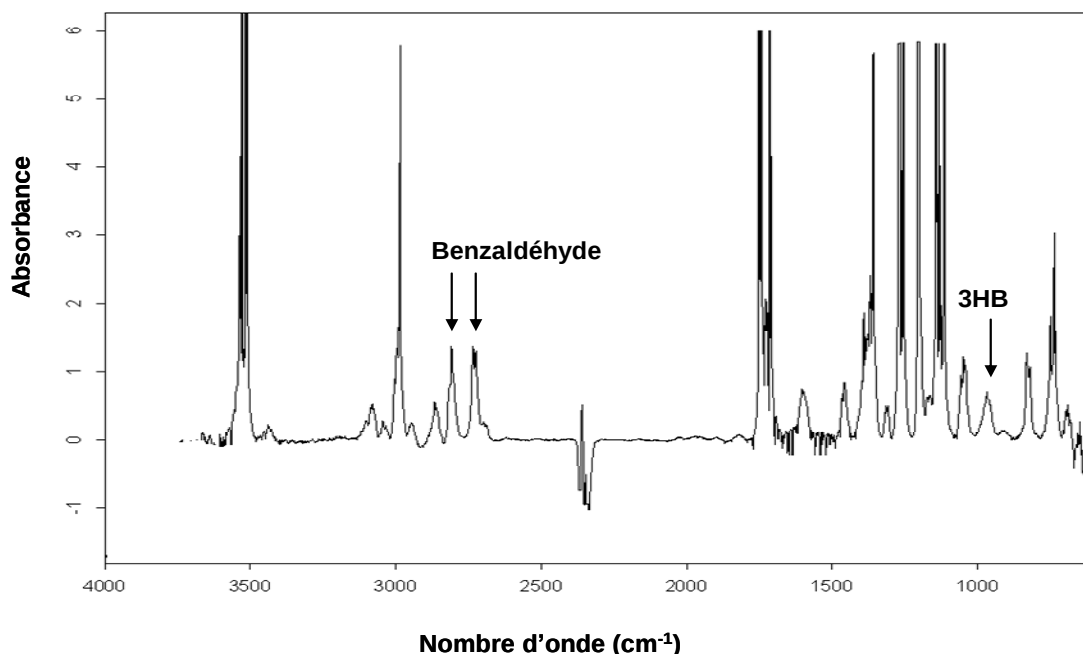


Figure III.7b Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction entre le 3-hydroxy-2-butanone avec les radicaux OH, le composé référence utilisé étant le benzaldéhyde.

III.4.1.1 Résultats

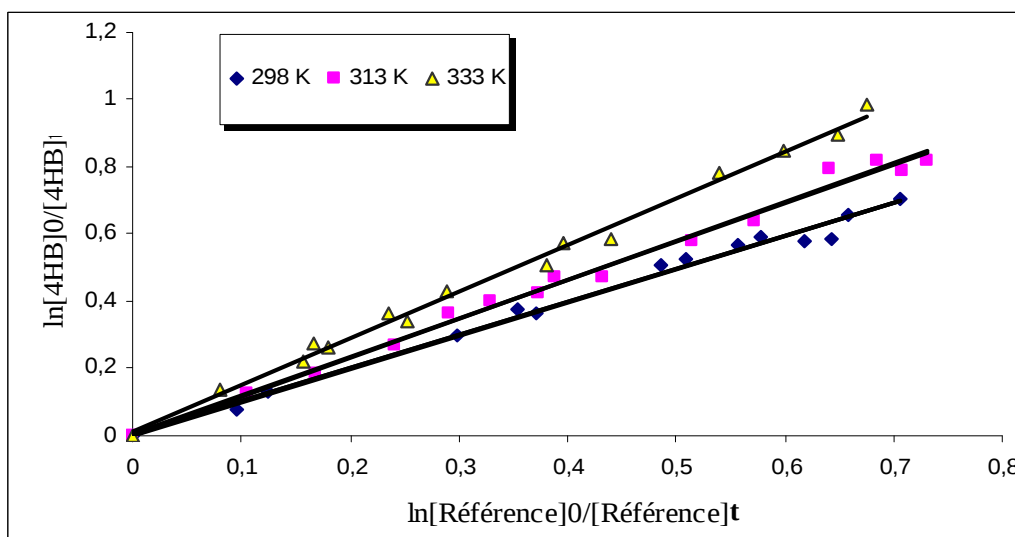
Comme dans le cas de l'hydroxyacétone, avant chaque expérience des tests de stabilité de la composition du mélange réactionnel ont été réalisés. Ces tests montrent que les réactions de photolyse et ainsi que celles aux parois sont négligeables. Cependant dans le cas de la réaction entre le 4HB et les radicaux OH à $T = 278$ K, lors de ces tests de stabilités nous avons constaté une faible décroissance de la concentration de 4HB et cela provient probablement du collage du composé aux parois.

Dans le domaine de température compris entre 298-338 K nous avons utilisé les graphiques $\ln([Hydroxycarbonyl]_0/[Hydroxycarbonyl]_t)$ en fonction de $\ln([Réf]_0/[Réf]_t)$ (Figures III.8a-III.8b) pour déterminer les constantes cinétiques. A 278 K nous avons utilisé la représentation $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[4HB]_0}{[4HB]_t}\right)$ en fonction de $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[ref]_0}{[ref]_t}\right)$ qui tient compte de la consommation des réactifs aux parois (Figure III.8c), pour extraire la constante cinétique. Les différentes graphiques sont des droites dont la pente correspond au rapport k_{OH}/k_{ref} . Une bonne linéarité est observée avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,92. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.8 ci-dessous :

Tableau III.8 Constantes de vitesse et le rapport $k_{\text{OH}}/k_{\text{réf}}$ obtenues pour les réactions de OH avec le 4HB et le 3HB à différentes températures.

	Référence	Température (K)	Rapport $k_{\text{OH}}/k_{\text{réf}}$	k ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
4HB + OH	Benzaldehyde	278	$1,18 \pm 0,1$	$(1,52 \pm 0,4) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Semadeni et al 1995)
		298	$1,10 \pm 0,08$	$(1,43 \pm 0,4) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Baulch et al 1994)
		313	$1,20 \pm 0,1$	$(1,31 \pm 0,3) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Semadeni et al 1995)
		338	$1,24 \pm 0,15$	$(1,39 \pm 0,3) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Semadeni et al 1995)
				$(1,34 \pm 0,4) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Semadeni et al 1995)
3HB + OH	Benzaldehyde	298	$0,8 \pm 0,05$	$(1,04 \pm 0,3) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Baulch et al 1994)
				$(0,96 \pm 0,3) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Semadeni et al 1995)
		313	$0,70 \pm 0,03$	$(0,82 \pm 0,2) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Semadeni et al 1995)
		338	$0,72 \pm 0,06$	$(0,79 \pm 0,2) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Semadeni et al 1995)

L'erreur relative sur le rapport $k_{\text{OH}}/k_{\text{réf}}$ correspond à l'écart type de plusieurs déterminations (au minimum 3 expériences par température). Comme dans le cas de l'hydroxyacétone, l'incertitude globale sur la valeur de la constante de vitesse a été déterminée par la méthode de propagation d'erreur. Ces déterminations sont obtenues avec une incertitude relative de 20% à 30%.

**Figure III. 8a** Cinétique relative (par rapport au benzaldehyde) de la réaction 4-hydroxy-2-butanone + OH à 298-333 K.

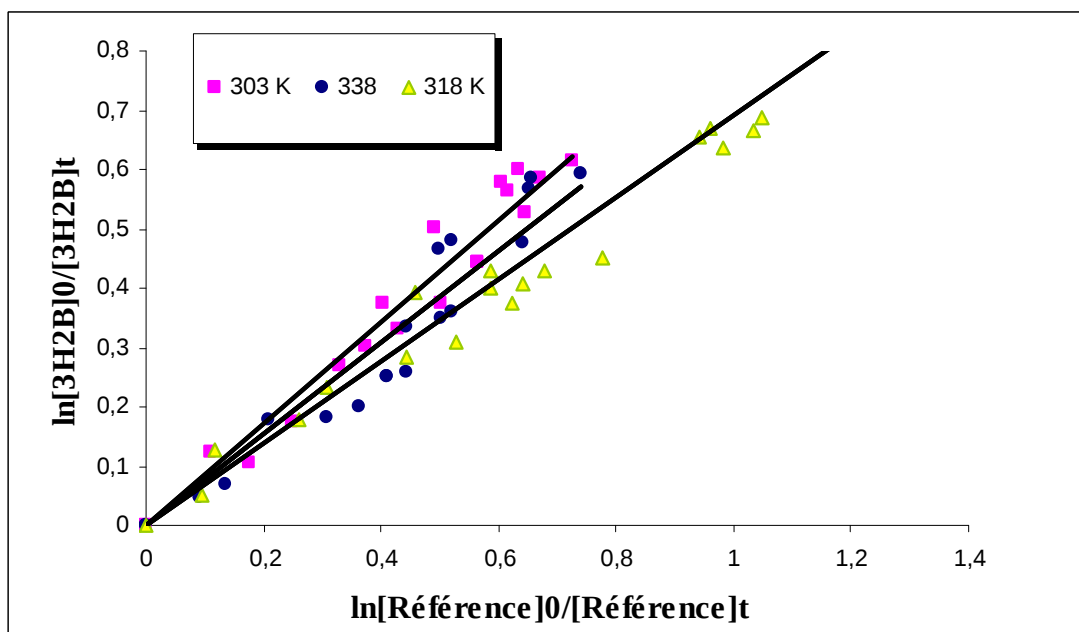


Figure III. 8b Cinétique relative (par rapport au benzaldehyde) de la réaction 3-hydroxy-2-butanone + OH à 298-338 K.

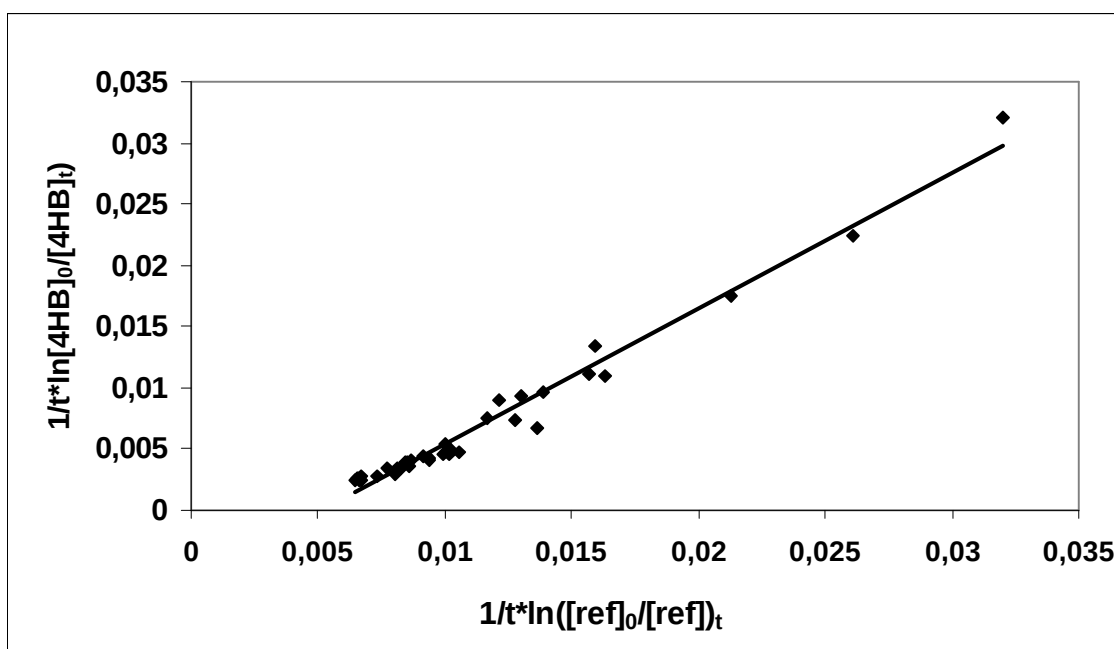


Figure III. 8c Cinétique relative (par rapport au benzaldehyde) de la réaction 4-hydroxy-2-butanone + OH à 278 K.

III.4.1.2 Discussion

III.4.1.3 Comparaison avec les données de la littérature

Pour le 3HB, à notre connaissance l'étude cinétique de la réaction entre ce composé et les radicaux OH, n'a fait l'objet que d'une seule étude et uniquement à température ambiante, [Aschman et al., 2001]. Ces auteurs trouvent $k_{OH} = (1,03 \pm 2,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, utilisant comme référence le n-octane. Notre valeur est en parfait accord avec cette détermination avec une différence inférieure à 5%. Par ailleurs d'après les données de AOPWIN v.1.92 basées sur les relations structure/réactivité d'Atkinson, cette constante de vitesse est estimée à $5,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ soit un écart de 45% par rapport à notre détermination.

Quant à l'étude cinétique de la réaction entre le 4HB et les radicaux OH, deux déterminations réalisées à température ambiante ont été trouvées dans la littérature. [Aschman et al., 2001], ont réalisé des études en relatif utilisant le n-Octane comme référence. Ils ont trouvé une constante de vitesse $k_{OH} = (8,10 \pm 1,8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur présente une différence de l'ordre de 43% à la nôtre. Par ailleurs en tenant compte des barres d'erreurs sur ces données les deux déterminations ne se recouvrent pas (la limite supérieure de la détermination de [Ashman et al., 2000] est presque égale à la limite inférieure de la nôtre). La deuxième détermination a été réalisée par [Baker et al., 2004]. Dans ses expériences, ce groupe a utilisé le 1,3-butanediol comme référence. Ils trouvent $k = (1,39 \pm 0,28) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, cette valeur est en parfaite accord avec notre détermination, soit un écart de l'ordre de 5%. Il est intéressant de noter que d'après le modèle AOPWIN, basé sur les relations structure/réactivité, la constante de vitesse calculée est $k_{\text{calc.}} = 1,39 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est en très bon accord avec notre mesure.

III.4.1.4 Effet de la température

Dans le domaine de température exploité dans ce travail, nous avons constaté que pour les deux composés 4HB et 3HB, la constante de vitesse de leur réaction avec les radicaux OH varie très peu avec la température. Par ailleurs, l'ensemble de ces données se recouvrent dans l'intervalle d'erreurs. Une analyse par minimisation de moindre carrée des différentes valeurs moyennes des constantes de vitesse obtenues à différentes températures, conduit à l'établissement de l'expression d'Arrhenius et ainsi à la détermination de l'énergie d'activation des réactions étudiées. Dans le domaine de température exploré la forme Arrhenius est :

$$k_{4HB + OH}(T) = (7,50 \pm 2,0) \times 10^{-12} \exp(196 \pm 6/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3HB + OH}(T) = (1,16 \pm 0,20) \times 10^{-12} \exp(637 \pm 30/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les réactions des deux composés étudiées ont une constante de vitesse à coefficient négatif de température. Cela montre que cette réaction s'effectue initialement sans barrière d'énergie d'activation. Cette tendance montre que les processus impliqués dans cette réaction sont une succession d'étapes élémentaires faisant intervenir des intermédiaires complexes peu stables.

III.4.2 Réaction avec le chlore atomique

Les expériences ont été réalisées au moyen de la chambre de simulation atmosphérique souple en Téflon (C.S.A) à ICARE-Orléans. Des tests préliminaires ont été conduits sur les composés à étudier et les composés de référence seuls dans la chambre. On a vérifié la stabilité du mélange gazeux en l'absence des lampes. Puis on a vérifié séparément la stabilité du composé hydroxycarbonylé en présence de la référence utilisé puis Cl_2 utilisé comme précurseur des radicaux Cl. Enfin, on s'assure que l'hydroxycarbonyl ne se photolyse pas à la longueur d'onde de 365 nm utilisée pour produire les radicaux Cl. Les composés ont été suivis pendant une durée d'une heure dans le but d'observer leur perte totale. Ces tests ont montré que les concentrations étaient bien stables et que les pertes sur les parois et/ou par photolyse étaient négligeables. Les mesures cinétiques ont été suivies par analyse CPG-DPI (Déecteur à Photo ionisation). Le protocole expérimental, la méthode de mesure et les conditions d'analyse par GC-PID sont décrits en détail dans le chapitre II. Le tableau III-9 résume les conditions expérimentales utilisées pour réaliser ces études.

Nous avons utilisé différentes références. Leur choix se justifié par le fait que leur cinétique avec le chlore atomique est bien déterminée d'une part et d'autre par leur analyse par GC-PID n'interfère pas avec celui du composé étudié. Les constantes de vitesse des réactions de Cl avec les composés de référence utilisés dans cette étude sont:

$$k_{(\text{ethane})} = (4,80 \pm 1,00) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Anderson et al., 2007]}$$

$$k_{(\text{cyclohexane})} = (3,83 \pm 0,12) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Anderson et al., 2007]}$$

$$k_{(\text{dioxalane})} = (1,67 \pm 0,09) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Sauer et al., 1999]}$$

$$k_{(\text{ethyl-formate})} = (1,34 \pm 0,15) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ [Notario et al., 1998]}$$

Tableau III.9 Conditions expérimentales

Pression (Torr)		760
Température (K)		298
Volume du sac (L)		120-180
Nombre de lampes de photolyse		2 à 6
λ de photolyse (nm)		300-400
Quantités initiales (p.p.m)		
[Cl ₂]		10-30
[4HB]		8-16
[3HB]		8-10
Références	Ethane	10-15
	cyclohexane	8-20
	Dioxalane	8-14
	Ethyl formate	20-30

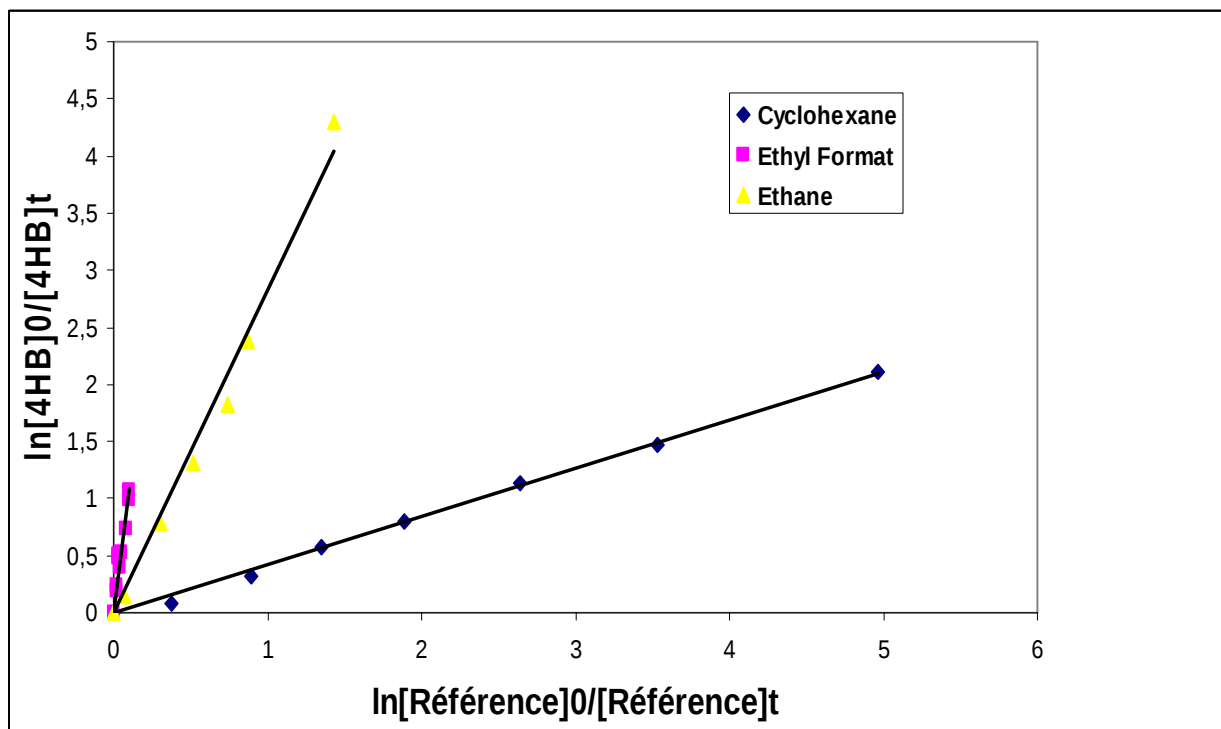
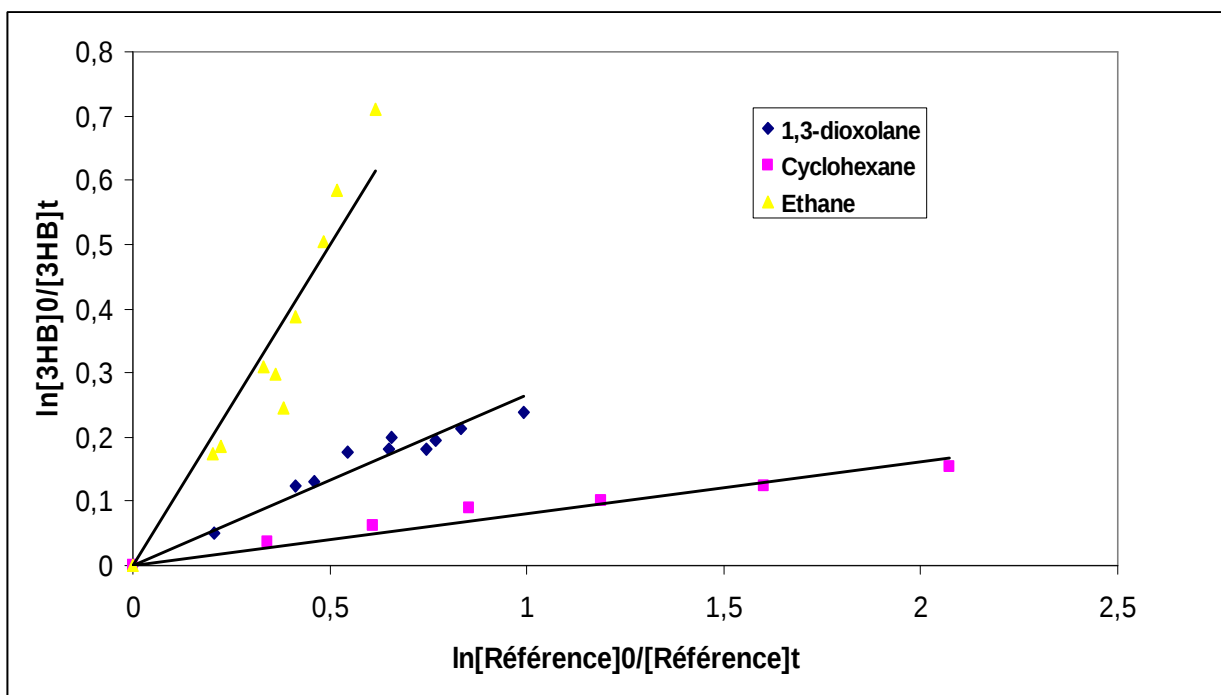
III.4.2. 1 Résultats

Les Figures III.9a et III.9b représentent les droites de la consommation relative des composés hydroxycabonylés par rapport aux différentes références lors de leurs réactions avec le chlore atomique. Comme nous constatons les différentes graphiques obtenues $\ln([hydroxycarbonyl]_o/[hydroxycarbonyl]_t)$ en fonction de $\ln([Réf]_o/[Réf]_t)$ présentent toutes une bonne linéarité dont la coefficient de corrélation est supérieure à 0.95. La constante de vitesse est déduite de la pente de ces droites et la constante de vitesse du composé référence $k_{Réf}$. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.10 ci-dessous :

Tableau III.10 Réaction Cl+ hydroxycarbonyls : Rapport $K/K_{Réf}$ et constantes de vitesse à

	Référence	Rapport k/kref	k (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
4HB + Cl	Ethane	2,80 ± 0,20	(1,35± 0,30) x10 ⁻¹⁰
	Cyclohexane	0,42 ± 0,08	(1,61± 0,35) x10 ⁻¹⁰
	Ethyl formate	10,40 ± 0,80	(1,39± 0,2) x10 ⁻¹⁰
			k_{moyenne}(1,45± 0,15) x10⁻¹⁰
3HB + Cl	Ethane	1,10 ± 0,05	(5,28± 1,10) x10 ⁻¹¹
	Cyclohexane	0,120± 0,006	(4,60± 0,3) x10 ⁻¹¹
	1,3 dioxalane	0,28± 0,02	(4,47± 0,4) x10 ⁻¹¹
			k_{moyenne}(4,90± 0,45) x10⁻¹¹

298 K.

**Figure III. 9a** Cinétique relative de la réaction 4-hydroxy-2-butanone + Cl à 298 K.**Figure III.9b** Cinétique relative de la réaction 3-hydroxy-2-butanone + Cl à 298 K.

III.4.2.2 Discussions

L'incertitude sur chaque constante de vitesse a été déterminée par la méthode de propagation d'erreur. L'erreur globale sur la constante de vitesse moyenne correspond à l'écart type des différentes déterminations obtenues pour chaque référence. Ces constantes cinétiques sont obtenues avec une erreur relative de 5 % à 25 %. L'origine de ces incertitudes sont l'erreurs sur la constante cinétique du composé référence k_{ref} . Cette erreur varie entre 3% et 20 % selon le composé référence utilisé. L'autre source d'erreur est liée à la détermination de la pente $k_{hydroxycarbonyl}/k_{ref}$. L'incertitude relative à ce paramètre dépend principalement aux erreurs liées aux aires des pics chromatographiques correspondants au composé hydroxycarbonyl et au composé référence. Pour minimiser cette incertitude, nous avons introduit des quantités suffisantes de réactifs afin d'avoir des pics relativement intenses d'une part et d'autre part bien optimiser les conditions expérimentales (température, choix des références) afin d'éliminer toute sorte d'interférence. L'erreur relative sur ce paramètre varie entre 5% à 20 %. (tableau III.10).

Ce travail représente la première étude cinétique de ces composés avec l'atome Cl. Nous constatons que le chlore atomique est hautement plus réactif (environ un facteur 10) que les radicaux OH vis-à-vis à ces composés. En outre, la réactivité de 3HB relativement au chlore atomique est similaire à celle de l'hydroxyacétone. La réactivité de 4HB vis-vis au chlore atomique est trois fois plus élevée que les autres composés (le 3HB et HA).

La comparaison (tableau III.11) de la réactivité des composés hydroxycarbonylés relativement au chlore atomique, à leurs homologues les alcools, montre que les composés alcooliques sont plus réactifs que leurs homologues hydroxycarbonylés (un facteur 1,5 à 3). On peut déduire que la présence du groupement carbonyle exerce un effet désactivant. Dans le cas des réactions avec les radicaux OH on constate, si on tient compte des barres d'erreurs des différentes constantes de vitesse, que la réactivité de ces deux familles est similaire.

III.4.2.3 Réactivité comparée

En se basant sur nos résultats cinétiques et ceux trouvés dans la littérature on peut déduire que la structure des hydroxy-cétones a un d'effet sur leur réactivité vis à vis du radical OH et le chlore atomique. Si on compare la réactivité de HA avec celui de 4HB on constate que l'augmentation de la chaîne carbonée augmente les constantes de vitesse (k_{OH} et k_{Cl}). En outre la position de la fonction alcool par rapport au groupement carbonyle présente aussi un effet sur la cinétique de ces réactions. En effet la comparaison de la réactivité de 4HB

(fonction alcool est en position β par rapport à la fonction carbonyle) avec celle de 3HB (fonction alcool est en position α par rapport à la fonction carbonyle) montre que :

$$k_{4HB+ (OH \text{ ou } Cl)} > k_{3HB+ (OH \text{ ou } Cl)}$$

Cela confirme que le groupement carbonyle a tendance à désactiver l'arrachement de l'atome d'hydrogène situé en position α et activer ceux qui sont en position β par rapport à la fonction cétone.

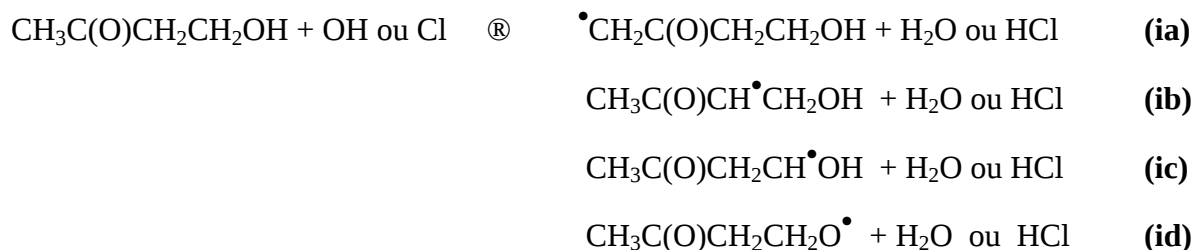
Tableau III.11 Comparaison des constantes de vitesse obtenues à température ambiante

	Réaction avec OH ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Réaction avec Cl ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
4HB	$(1,43 \pm 0,40)^a \times 10^{-11}$	$(1,45 \pm 0,15)^a \times 10^{-10}$
n-C₄H₉OH	$(8,40 \pm 0,30)^b \times 10^{-12}$	$(2,04 \pm 0,143)^c \times 10^{-10}$
3HB	$(1,04 \pm 0,30)^a \times 10^{-11}$	$(4,90 \pm 0,45)^a \times 10^{-11}$
s-C₄H₉OH	$8,70^b \times 10^{-12}$	$(1,10 \pm 0,8)^d \times 10^{-10}$
HAC	$3,00^a \times 10^{-11}$	$(4,40 \pm 0,50)^a \times 10^{-11}$
n-C₃H₇OH	$(5,82 \pm 2,20)^b \times 10^{-12}$	$(1,50)^b \times 10^{-10}$

(a) : (ce travail) ; (b) : Atkinson et al 2001 ; (c) : Nelson et al 1990 ; (d) : Ballesteros et al 2007; Unité :

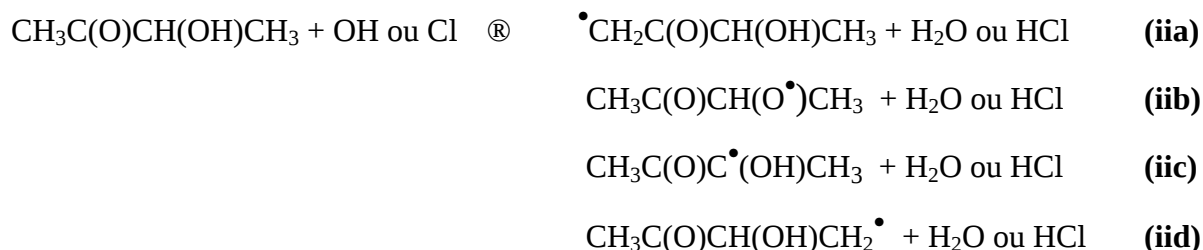
III.4.2.4 Mécanisme réactionnel

La réaction des composés 4HB et 3HB avec les radicaux OH ou le chlore atomique se fait principalement par arrachement d'un atome d'hydrogène. Les deux composés présentent 4 sites d'attaques différentes. Pour le 4HB les réactions attendues sont :



En utilisant le modèle AOPWIN, basé sur les relations structure/réactivité, on peut estimer que la contribution de chaque voie réactionnelle (ia), (ib), (ic) et (id) dans la réaction globale entre les radicaux OH et 4HB sont respectivement : 0,8% ; 1,2%, 92% et 6%

Dans le cas du composé 3HB les réactions attendues sont :



Les calculs SAR estiment que la contribution de chaque voie réactionnelle (dans la production de la réaction avec les radicaux OH) (iia), (iib), (iic) et (iid) sont respectivement : 0,5% ; 2,5%, 94% , et 3%.

Concernant la réaction avec le chlore atomique, par analogie avec les radicaux OH on peut admettre que l'étape (c) et la voie réactionnelle dominante.

Cette voie réactionnelle (c) peut conduire, principalement, à la formation des produits mono et dicarbonylés. En effet dans le cas de 4HB la voie (Ic) forme un composé β -dicarbonylé, le 3-oxobutanal, et un composé α -dicarbonylé le methylglyoxal, le formaldéhyde plus l'acide formique. Dans le cas de 3HB la voie (IIc) conduit à la formation de l'éthanal et un composé α -dicarbonylé, le 2,3-butanedione. Les mécanismes correspondants sont présentés dans les Figures III-10a et III-10b

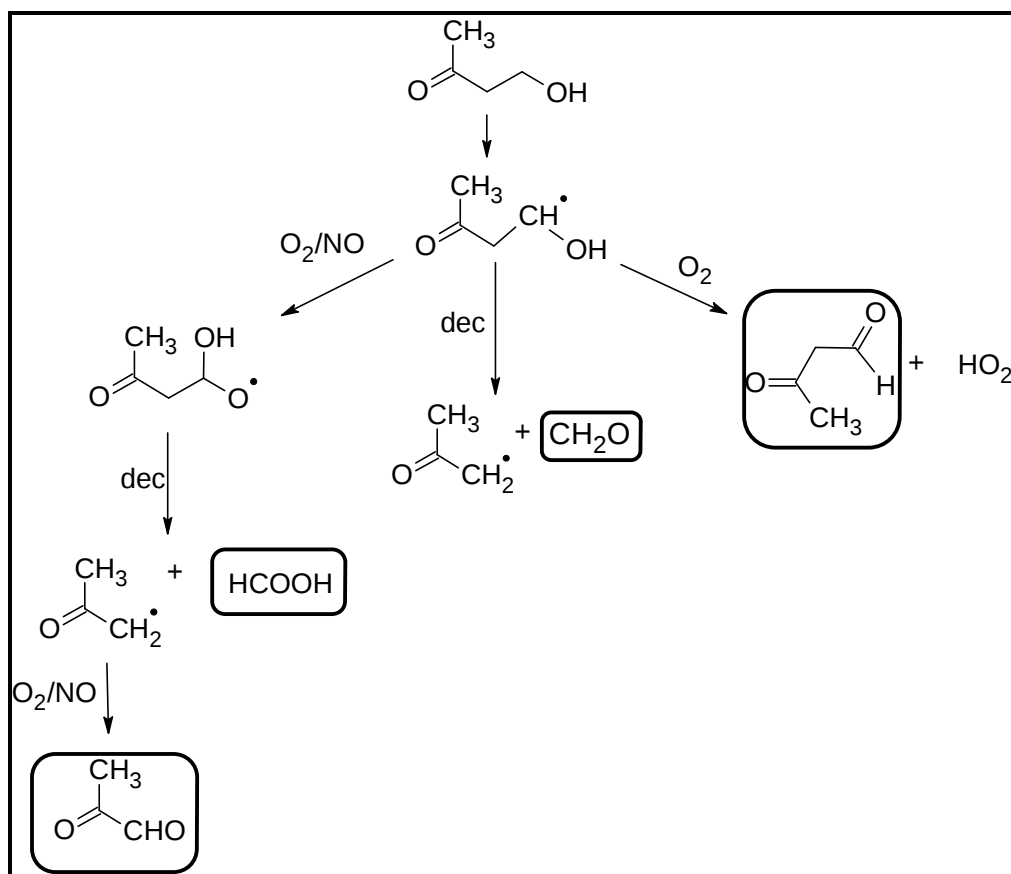


Figure III.10a Schéma probable d'oxydation de 4HB initiée par OH ou Cl en présence des NO_x .

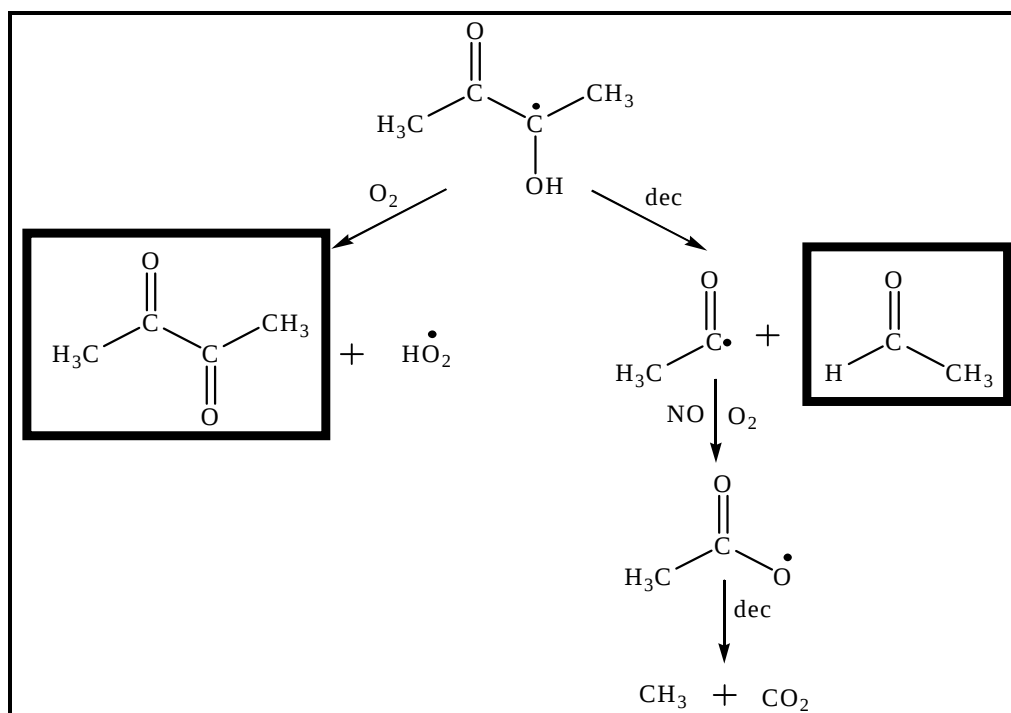


Figure III.10b Schéma probable d'oxydation de 3HB initiée par OH ou Cl en présence des NO_x .

III.5. Implications atmosphériques.

Les déterminations des spectres d'absorption UV-visible et les études cinétiques réalisées dans ce travail et celles trouvées dans la littérature, nous permettent d'extraire les durées de vie atmosphériques des composés hydroxycarbonylés relativement aux différents processus qui entraînent leur élimination dans l'atmosphère à savoir la photolyse et leurs réactions avec les principaux oxydants atmosphériques. Ce paramètre est calculée suivant les équations : $\tau = 1/J_p$ dans le cas de photolyse avec J_p est la constante de photodissociation, ou l'équation $\tau = 1/k_X[X]$ dans le cas la réaction biomoléculaire du composé avec l'oxydant atmosphérique, où $[X]$ (OH, Cl, NO₃) représente la concentration moyenne de l'oxydant atmosphérique et k_X la constante de vitesse de la réaction biomoléculaire.

Le tableau III.12 regroupe l'ensemble des durées de vie des composés hydroxycétonés étudiés dans ce travail via leur différents processus de dégradation. Dans le calcul, nous avons utilisé une concentration moyenne sur 24 h de OH égale à 1×10^6 molécule.cm⁻³ [Finlayson-Pittz et al., 2000], une concentration de Cl égale à 1×10^5 molécule.cm⁻³ correspondant à un matin dans les régions côtières. [Spicer et al., 1998], une concentration moyenne sur 24 h des radicaux nitrate NO₃ égale à $2,5 \times 10^8$ molécule.cm⁻³ [Atkinson et al., 1997] et une concentration moyenne sur 24 h d'ozone égale à 7×10^{11} molécule.cm⁻³ [Logan et al., 1985]. Par ailleurs les constantes cinétiques utilisées sont celles qui ont été déterminées à température ambiante.

Ces calculs montrent que la contribution des processus de la photolyse et les réactions avec les radicaux OH et le chlore atomique, dans l'élimination atmosphériques de HA, 4HB et 3HB sont similaires. Dans le cas du composé 3-hydroxy 3- methyl 2-butanone la photolyse est le processus dominant dans l'élimination de cette espèce. Cependant, ces durées de vie par rapport à la photolyse doivent être considérées comme des limites inférieures, puisque le rendement quantique de photolyse pourrait être beaucoup plus faible que l'unité. En outre, il est important de noter que cette analyse de temps de séjours atmosphérique ne tient pas compte des processus de l'élimination de ces composés par voie hétérogène, en particulier les dépôts secs ou humides considérés comme des processus de perte significative pour hydroxyacétone [Orlando et al., 1999].

En conclusion les durées de vie de ces composés hydroxycétonés sont relativement courtes (de quelques heures à quelques jours). Ceci montre que, si ces composés sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradés et contribuer à la pollution photochimique principalement à l'échelle régionale.

Tableau III.12 Durées de vie des composés hydroxyacétonés étudiés vis à vis de leur photolyse, leurs réactions avec OH, Cl, NO₃ et O₃.

Composé	t _{photolyse} ^(a)	t _{OH}	t _{NO3}	t _{Cl}	t _{O3}
CH ₃ C(O)CH ₂ OH	> 3.3 j	> 3.8 d ^(b)	20 j	> 2,6 j	/
CH ₃ C(O)CH(OH)CH ₃	> 1.9 j	1,10 j	71 j ^(c)	0,80 j	> 150 j ^(c)
CH ₃ C(O)CH ₂ CH ₂ OH	> 0.6 j	0,80 j	/	0,80 j	/
(CH ₃) ₂ COHC(O)CH ₃	> 0.4 j	12 j ^(c)	> 230 j ^(c)	/	> 150 j ^(c)

^a valeur calculée en utilisant la constante de photodissociation déterminée à $\theta = 30^\circ$

^b valeur calculée en utilisant la constante cinétique déterminée par la référence [Orlando et al., 1999]

^c valeurs calculées en utilisant les constantes cinétiques déterminées par la référence [Aschman et al., 2000]

III.6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté l'étude de la détermination des spectres d'absorption UV-Visible des composés hydroxycarbonylés et leurs dégradations par différents oxydants atmosphériques. Un grand nombre des résultats obtenus constituent des premières déterminations pour ces composés.

La détermination des spectres d'absorption UV des quatre composés hydroxycarbonylés a montré que la photolyse atmosphérique est un processus de dégradation possible de ces composés car leur capacité d'absorption est relativement élevée aux longueurs d'onde supérieures à 290 nm.

Les constantes de vitesse des composés 4HB et 3HB avec les radicaux OH ont été mesurées par la méthode de cinétique relative dans la chambre de simulation et à différentes températures. Les constantes cinétiques obtenues présentent un bon accord avec les données trouvées dans la littérature. En outre les deux réactions étudiées ont une constante de vitesse à coefficient négatif de température. Cela montre que ces réactions s'effectuent selon une succession d'étapes élémentaires faisant intervenir des intermédiaires complexes peu stables.

Les constantes de vitesse de HAC, 4HB et 3HB avec le chlore atomique ont été aussi mesurées par la méthode de cinétique relative dans une chambre de simulation à température ambiante. Les constantes de vitesse obtenues montrent que le chlore atomique est hautement

plus réactif que les radicaux OH vis-à-vis à ces composés. En outre, la structure moléculaire (longueur de la chaîne carbonée et la position du groupement alcool) de ces composés peut avoir un impact sur leur réactivité relativement au chlore atomique et aux radicaux OH. Par ailleurs, la comparaison de la réactivité des composés hydroxycétonés relativement au chlore atomique, à leurs homologues les alcools, montre que les composés alcooliques sont plus réactifs que leurs homologues hydroxycarbonylés. Cependant, dans le cas des réactions avec les radicaux OH nous avons constaté que la réactivité de ces deux familles est similaire.

Nos mesures nous ont permis d'estimer la durée de vie atmosphérique de ces composés vis-à-vis de leur photolyse atmosphérique et leur dégradation atmosphérique par les oxydants atmosphériques. Ces calculs montrent que la contribution des processus de la photolyse et les réactions avec les radicaux OH et le chlore atomique, dans l'élimination atmosphériques de HA, 4HB et 3HB sont similaires. Dans le cas du composé 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone la photolyse est le processus dominant dans l'élimination de cette espèce.

Globalement, la durée de vie de ces composés est relativement courte. Cela montre que, la présence de ces composés dans l'atmosphère peut engendrer d'autres polluants secondaires et ainsi contribue à une pollution principalement d'ordre local.

Chapitre IV

Détermination des spectres d'absorption UV-visible des composés dicétones

**(2,4-pentanedione et 2,3-pentanedione) et
l'étude cinétique de leurs réactions avec les
radicaux OH**

IV.1 Etude bibliographique des composés dicétones ³ C₅

Les dicétones sont une variété de composés organiques volatils qui contiennent deux groupes carbonyles cétoniques (C=O). Ces espèces sont largement utilisées par l'industrie comme solvants. Elles sont ainsi introduites directement dans l'atmosphère par de nombreuses sources anthropiques et aussi formées in situ suite à la photooxydation des polluants organiques. Dans l'atmosphère, en phase gazeuse, ces produits sont éliminés par réaction avec les oxydants atmosphériques (OH, Cl, l'ozone et O₃) ainsi que par photolyse par le rayonnement solaire. Bien que la photooxydation atmosphérique des dicarbonyls de C₂ (glyoxal) à C₄ (biacétyl) a été décrite dans plusieurs travaux [Tadic et al., 2006, Rajakumar et al., 2008], la littérature est quasi inexistante pour les α -dicarbonylés $\geq$ C₅. Les quelques articles de la littérature ainsi que des expériences préliminaires en laboratoire ont montré que ces composés présentaient un caractère photolabile extrêmement important, ce qui pourrait rendre leur photolyse majoritaire dans l'atmosphère par rapport à leur réaction avec le radical OH. Leurs réactions avec O₃ et NO₃ sont d'importance mineure. [Atkinson et al., 1994; Mellouki et al., 2003; Wayne et al., 1991].

En raison de leur tautomérisation céto-énolique (Figure IV.1), les composés β -dicétones sont utilisées d'une manière extensive dans diverses applications industrielles à savoir la préparation des composés chélates avec une large gamme de métaux de transition, des éléments de base pour la synthèse de composés hétérocycliques et aussi une matière première pour la préparation des médicaments à base sulfamides [Yoon, et al., 1999b]. La molécule 2,4-pentanedione est l'espèce la plus utilisée. De ce fait plusieurs études théoriques et expérimentales ont été élaborées afin de comprendre les propriétés structurales de ce composé. [Nakanishi et al., 1977; Iglesias, 1997; Ishada et al., 1999]. Ces études ont conclu que la présence de ces deux isomères en fonction des conditions environnementales (la nature du solvant, la phase et la température). Ils ont aussi montré que plus 90 % de l'acétylacétone existe sous forme énol en phase gazeuse par formation de liaison hydrogène intramoléculaire, et par un système conjugué d'électrons π . Les études spectroscopiques UV et de la photodissociation de la forme énolique de la molécule AcAc dans la phase gazeuse ont été rapportées par plusieurs travaux [Nakanishi et al., 1977; Yoon et al., 1999a ; Yoon et al., 1999b]. Ces études ont montrées que la forme énolique de l'AcAc possède une large bande d'absorption autour de 270 nm. Par ailleurs la photodissociation de cette molécule dans ce domaine spectral conduit à la production des radicaux OH.

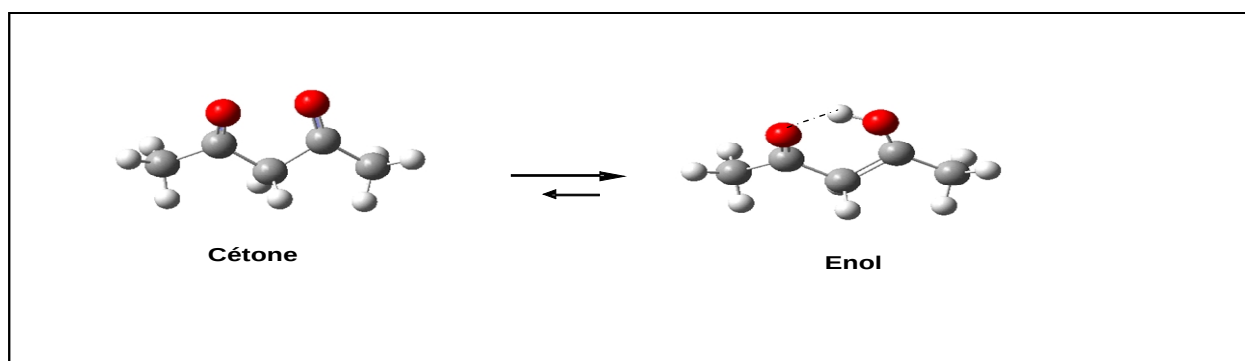


Figure IV.1 Tautomérie de l'acétylacétone (AcAc)

Concernant le devenir atmosphérique des composés dicétones $\geq C_5$, les études cinétiques de leurs réaction vis-à-vis les oxydants atmosphérique sont limitées. Ces travaux ont fait l'objet de quatre études trouvées dans la littérature [Zhou et al., 2008; Holloway et al., 2005; Dagaut et al., 1988; Szabo et al., 2011].

[Dagaut et al., 1988] ont réalisé des études cinétiques de réactions impliquant les radicaux hydroxyles OH avec plusieurs cétones cyclique et diones (2,3-butanedione, 2,4-pentanedione et 2,5-hexanedione) en phase gazeuse, par la méthode cinétique absolue, la technique de flash photolysis - resonance fluorescence. De leurs déterminations cinétiques ces auteurs ont estimé la réactivité des différents groupements fonctionnels, ou le mécanisme réactionnel avec les radicaux OH s'effectue par arrachement d'un atome d'hydrogène. Ce pendant ces estimations ne sont pas applicables dans le cas des dicétones ou la forme énolique est dominante comme le cas de 2,4-pentanedione.

[Holloway et al., 2005] ont étudié la cinétique des réactions des diones 2,4-pentanedione et 3-méthyl-2,4-pentanedione avec les radicaux OH. Les déterminations cinétiques ont été effectuées en mode absolue et en mode relatif. En absolue les expériences ont été réalisées par la technique la Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL). Les radicaux hydroxyles sont produits par la photolyse à 248 nm de H_2O_2 . En mode relatif, ces auteurs ont utilisé la technique des chambres en téflon couplée à la chromatographie en phase gazeuse. Toutes ces expériences ont été réalisées uniquement à température ambiante. La constante de vitesse entre les radicaux OH et le 2,4-pentanedione obtenu par [Holloway et al., 2005] est largement supérieure à celle obtenue par [Dagaut et al., 1988] environ une différence de deux ordre de grandeur. [Holloway et al., 2005] ont attribué cette différence au fait que le signal de décroissance des radicaux OH, obtenu par [Dagaut P et al., 1988] a été perturbé par la génération additionnelle de ces radicaux par la photolyse de 2,3-pentanedione.

[Zhou et al., 2008] ont aussi étudié la cinétique des réactions de OH et O₃ avec 2,4-pentanedione (AcAc) sur une gamme de température allant de 285 K à 310 K. Les mesures de la constante de vitesse de cette réaction ont été effectuées par la méthode de cinétique relative en utilisant comme référence l'isoprène et l'isobutane. Le dispositif expérimental utilisé est une chambre de simulation atmosphérique en quartz d'un volume de 1080L couplée à une détection par spectrométrie IRTF. Les déterminations cinétiques de la réaction entre les radicaux OH et le 2,4-pentanedione obtenues par [Zhou et al., 2008] sont proches de celles obtenues par [Holloway et al., 2005]. Par ailleurs [Zhou et al., 2008] ont constaté que cette réaction a une dépendance de température négative, à savoir, la réaction devient plus rapide lorsque la température diminue. Ils rapportent un paramètre d'activation (E_a / R) de l'ordre de 983 K.

Récemment [Szabo et al., 2011] ont étudié la photolyse et la cinétique de la réaction entre les radicaux OH et 2,3-pentanedione. Les paramètres cinétiques ont été déterminés à la fois en mode absolu, en utilisant le réacteur à écoulement rapide et décharge micro-onde couplé à la détection par résonance de fluorescence des radicaux OH, et en mode relatif en utilisant une chambre de Téflon et un réacteur en Pyrex couplés à différentes techniques analytiques. Les expériences ont été effectuées uniquement à température ambiante. En outre dans cette étude le spectre d'absorption UV-visible de la molécule 2,3-pentanedione a été déterminé. Ces auteurs ont trouvé que la constante cinétique entre les radicaux OH et le 2,3-pentanedione est 10 fois plus élevée que celle trouvée pour le 2,3-butanedione. Les deux composés sont des α -dicétones, [Szabo et al., 2011] ont attribué cette augmentation de réactivité à la présence du groupement fonctionnel $-\text{CH}_2-$ dans la molécule de 2,3-pentanedione.

Ce travail a été motivé par le fait que les études de devenir atmosphériques des composés dicétones $\geq C_5$ sont très limitées. En effet, le nombre d'étude sur la réactivité atmosphérique des composés β dicétones est peu, une seule étude en fonction de température concernant la réaction d'AcAc avec les radicaux OH. En outre, aucune donnée sur les sections efficaces d'absorption de ce composé. Pour les composés α -dicétones la réactivité de ces composés est assez peu connue, une seule étude [Szabo et al., 2011] a été trouvée concernant la réaction entre les radicaux OH et le 2,3-pentanedione et deux déterminations spectroscopiques dans l'UV-Visible de ce composé et qui sont relativement divergents [Szabo et al., 2011; Jackson et al., 1972]. Afin d'améliorer les bases des données pour la chimie atmosphérique de ces composés, nous avons choisi d'étudier :

- Ø La réaction de l'acétylacétone avec les radicaux OH à différentes températures et en mode relative. Ce composé est représentatif des composés β dicétones
- Ø La réaction du composé 2,3-pentanedione avec les radicaux OH à différentes températures et en mode relative. Ce composé est représentatif des composés α -dicétones
- Ø Les spectres d'absorption UV-Visible de ces composés.

Les structures moléculaires des composés étudiés dans ce chapitre sont présentées ci-dessous :

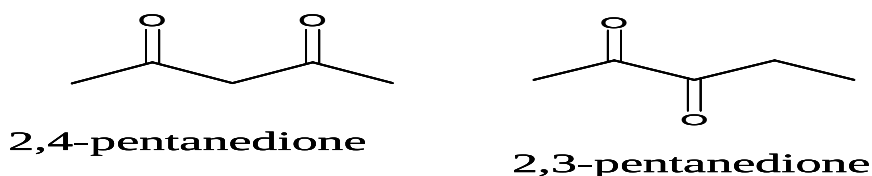


Figure IV. 2 Structure moléculaire

IV.2 Les propriétés physico-chimiques des dicétones étudiés

Les propriétés physico-chimiques des deux composés étudiés sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Table IV.1 Propriétés physico-chimiques des deux dicétones étudiés

	2,4-pentanedione (AcAc)	2,3-pentanedione
Etat physique à température ambiante	Liquide incolore	Liquide incolore
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	100,12	100,12
Point d'ébullition (C°)	140,4	110 - 112
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,98	0,957 à 25 °C
Pression de vapeur (kPa)	0,93 KPa (6 mmHg à 20°C)	2,85 KPa (21 mmHg)

IV.3. Détermination des spectres d'absorption UV-Visible

IV.3. 1 Conditions expérimentales et résultats

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ces travaux est le même que celui qui a été utilisé pour déterminer les spectres d'absorption des composés hydroxycétones. Ce montage est décrit au chapitre II, (section I.2). Les mesures ont été effectuées dans un large domaine de conditions expérimentales. L'ensemble de ces conditions est résumé dans le tableau IV.4

Tableau IV.2 Conditions utilisées dans la mesure des spectres de 2,4-pentanedione et 2,3-pentanedione.

	2,4-Pentanedione	2,3-pentanedione
Pression (torr)	0,09-2	2,1-4
Température (K)	298	298
Domaine spectral (nm)	210-400	210-500
Trajet optique (cm)	50, 158	50, 158

Pour chaque expérience, les composés sont purifiés plusieurs fois sous vide dans certains cas par distillation. Les mesures ont été réalisées en mode statique selon la procédure expérimentale décrite dans le chapitre II, (section I. 2). Les expériences ont été réalisées dans les conditions de la linéarité de la loi de Beer-Lambert. Pour chaque domaine spectral choisi, nous avons réalisé plusieurs mesures. De la relation (II.1) on extrait la section efficace d'absorption. A noter que ces composés sont relativement plus volatils que les composés hydroxycétones. Leur tendance à coller sur les parois de la cellule d'absorption est relativement faible à condition de travailler à des pressions largement inférieures à leur pression de vapeur saturante. Les mesures de pression entraînent une erreur de l'ordre de 5 % sur le calcul de la concentration. Les autres sources d'erreurs, calibration de la longueur d'onde, l'instabilité de la température et la longueur du chemin optique entraînent une erreur ne dépassant pas 1 %. Les spectres d'absorption des différents composés sont présentés sur la Figure IV.3. Les données rapportées dans le tableau IV.3 pour des intervalles de 1 nm. Ces déterminations constituent la moyenne de plusieurs mesures afin de minimiser les incertitudes. Les spectres enregistrés ont été trouvés relativement reproductibles. Pour le 2,4-pentanedione, la variation entre plusieurs expériences ne dépasse pas 10% en dessous de 315

nm et 25% au-dessus de 330 nm. Pour le 2,3-pentanedione le pourcentage d'erreur est de l'ordre de 5 à 15% dans les domaines spectraux 200-310 nm et 270-450 nm où l'absorption est relativement élevée. Dans les autres domaines spectraux l'erreur estimée est de l'ordre de 15 à 25 %.

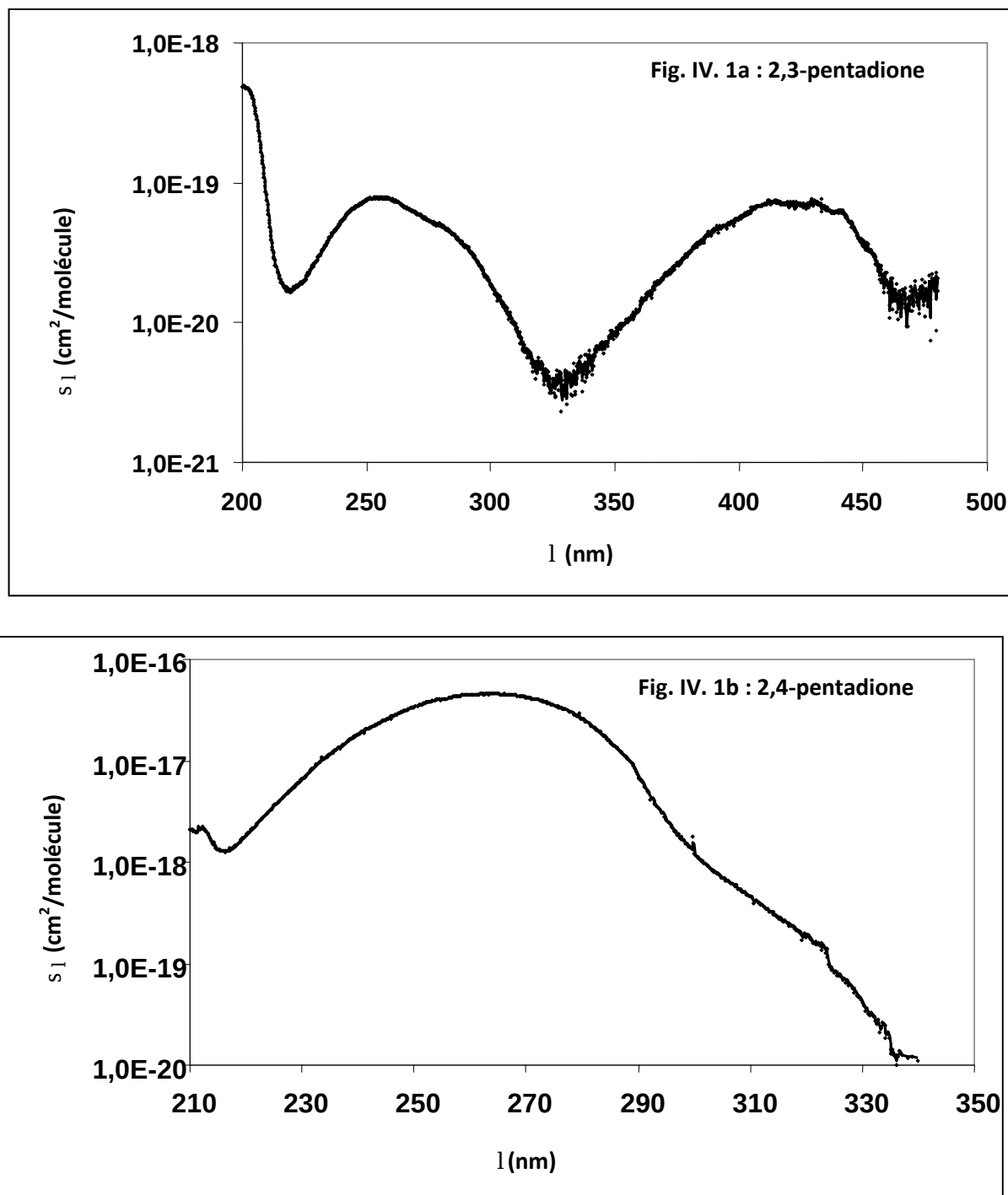


Figure IV.3 Les spectres UV-Visible obtenus à 298 K pour les deux composés étudiés.

Table IV.3 Les sections efficaces d'absorption obtenues à 298 K pour les composés étudiés.

2,4-pentanedione		2,3-pentanedione			
λ (nm)	σ (10^{-18} cm ² molecule ⁻¹)	λ (nm)	σ (10^{-20} cm ² molecule ⁻¹)	λ (nm)	σ (10^{-20} cm ² molecule ⁻¹)
210	2,13	200	48,37	354	0,98
211	1,98	201	48,35	355	1,02
212	2,15	202	47,31	356	1,09
213	1,97	203	45,50	357	1,12
214	1,54	204	41,45	358	1,17
215	1,32	205	34,49	359	1,19
216	1,28	206	26,74	360	1,22
217	1,30	207	19,86	361	1,41
218	1,41	208	14,51	362	1,50
219	1,61	209	10,23	363	1,60
220	1,85	210	6,96	364	1,59
221	2,11	211	4,84	365	1,48
222	2,42	212	3,46	366	1,73
223	2,75	213	2,80	367	1,85
224	3,13	214	2,29	368	1,99
225	3,63	215	2,06	369	2,04
226	4,06	216	1,93	370	2,15
227	4,59	217	1,75	371	2,28
228	5,16	218	1,69	372	2,36
229	5,86	219	1,70	373	2,39
230	6,58	220	1,72	374	2,42
231	7,46	221	1,74	375	2,55
232	8,41	222	1,82	376	2,57
233	9,54	223	1,83	377	2,69
234	10,57	224	1,91	378	2,89
235	11,69	225	2,03	379	2,98
236	12,86	226	2,18	380	3,19
237	14,09	227	2,28	381	3,25
238	15,48	228	2,52	382	3,40
239	16,86	229	2,69	383	3,47
240	18,22	230	2,80	384	3,72
241	18,99	231	3,03	385	3,84
242	21,05	232	3,25	386	3,75
243	22,52	233	3,47	387	4,14
244	24,11	234	3,73	388	4,17
245	25,73	235	4,06	389	
246	27,32	236	4,25	390	4,52
247	28,78	237	4,56	391	4,69
248	30,56	238	4,77	392	4,39
249	32,32	239	5,07	393	4,68
250	33,92	240	5,32	394	4,95
250,2	34,36	241	5,55	395	4,93
251	35,43	242	5,91	396	5,19
252	36,74	243	6,17	397	
253	38,33	244	6,45	398	5,37
254	39,99	245	6,62	399	5,51
255	40,18	246	6,82	400	5,46
256	41,57	247	6,90	401	
257	42,74	248	7,14	402	5,94
258	43,92	249	7,29	403	6,02

259	44,16	250	7,43	404	6,22
260	45,02	251	7,61	405	6,08
261	45,30	252	7,68	406	6,62
262	45,91	253	7,79	407	6,79
263	45,57	254	7,79	408	6,83
264	45,50	255	7,88	409	6,82
265	45,47	256	7,77	410	6,97
266	45,11	257	7,83	411	6,93
267	45,03	258	7,80	412	7,43
268	44,14	259	7,83	413	7,41
269	43,52	260	7,59	414	7,40
270	42,35	261	7,51	415	7,37
271	40,66	262	7,39	416	7,35
272	40,32	263	7,24	417	7,25
273	38,64	264	7,01	418	7,12
274	36,99	265	6,82	419	7,15
275	34,81	266	6,61	420	7,38
276	33,80	267	6,50	421	6,85
277	31,94	268	6,37	422	6,88
278	29,99	269	6,25	423	7,39
279	27,89	270	6,16	424	7,00
280	25,70	271	5,95	425	6,89
281	24,09	272	5,88	426	6,68
282	21,43	273	5,69	427	6,50
283	19,33	274	5,57	428	7,00
284	17,32	275	5,40	429	7,30
285	15,06	276	5,33	430	6,85
286	13,57	277	5,28	431	7,12
287	12,10	278	5,15	432	7,25
288	10,59	279	5,10	433	6,88
289	9,13	280	4,98	434	6,66
290	6,89	281	4,92	435	6,45
291	5,75	282	4,71	436	6,32
292	4,85	283	4,66	437	6,18
293	3,76	284	4,43	438	6,13
294	3,27	285	4,24	439	6,18
295	2,63	286	4,15	440	6,24
296	2,26	287	3,93	441	6,20
297	1,84	288	3,80	442	6,17
298	1,69	289	3,67	443	5,84
299	1,44	290	3,51	444	5,48
300	1,21	291	3,43	445	5,14
301	1,07	292	3,24	446	4,92
302	0,96	293	3,08	447	4,60
303	0,86	294	2,92	448	4,33
304	0,78	295	2,68	449	3,97
305	0,71	296	2,57	450	3,66
306	0,65	297	2,37	451	3,35
307	0,59	298	2,15	452	3,31
308	0,55	299	2,07	453	3,29
309	0,50	300	1,85	454	3,07
310	0,46	301	1,76	455	2,95
311	0,42	302	1,60	456	2,34
312	0,38	303	1,43	457	2,48

313	0,35	304	1,52	458	2,11
314	0,32	305	1,40	459	2,27
315	0,28	306	1,28	460	1,63
316	0,26	307	1,16	461	1,07
317	0,24	308	1,19	462	1,25
318	0,22	309	1,03	463	1,20
319	0,20	310	0,98	464	1,47
320	0,18	311	0,87	465	1,69
321	0,17	312	0,85	466	1,36
322	0,16	313	0,73	467	1,03
323	0,15	314	0,64	468	1,25
324	0,10	315	0,57	469	1,35
325	0,081	316	0,58	470	1,10
326	0,079	317	0,54		
327	0,065	318	0,40		
328	0,061	319	0,44		
329	0,049	320	0,51		
330	0,041	321	0,50		
331	0,031	322	0,47		
332	0,030	323	0,39		
333	0,021	324	0,36		
334	0,024	325	0,36		
335	0,014	326	0,29		
336	0,010	327	0,36		
337	0,013	328	0,38		
338	0,012	329	0,32		
339	0,012	330	0,45		
340	0,011	331	0,44		
		332	0,39		
		333	0,30		
		334	0,31		
		335	0,49		
		336	0,56		
		337	0,49		
		338	0,46		
		339	0,41		
		340	0,44		
		341	0,49		
		342	0,58		
		343	0,67		
		344	0,64		
		345	0,65		
		346	0,69		
		347	0,73		
		348	0,77		
		349	0,81		
		350	0,82		
		351	0,81		
		352	0,96		
		353	0,96		

IV.3.2 Caractéristiques générales des spectres obtenus:

Les spectres d'absorption enregistrés pour les deux diones étudiés sont des continuums, ils ne sont pas structurés pour une résolution de 0,05 nm dans le domaine spectral 200-500 nm. Dans le cas de 2,3-pentanedione $\text{CH}_3\text{COCOC}_2\text{H}_5$ (figure IV.3), un composé α -dicétone, on observe deux bandes d'absorption. Elles sont attribuées aux transitions électroniques interdites $n\text{-}\pi^*$ des deux groupements carbonyles. La première est située entre (225 et 300 nm), la deuxième est localisée entre (325 et 500 nm). Une troisième bande très intense est située en dessous de 210

nm, elle est attribuée à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore carbonyle. Dans le cas du 2,4-pentanedione (Figure IV.3), un composé β -dicétone, on observe une large bande d'absorption très intense localisée entre 210 et 340 nm avec un maximum autour de 265 nm ($\sigma_{\max} = 4,5 \times 10^{-17}$). Ce composé donne lieu à un équilibre céto-enolique. Les deux formes absorbent vers 250-290 nm. Dans la forme cétonique, il s'agit de la transition électronique interdites $n \rightarrow \pi^*$ (absorption faible). Dans la forme énolique, il s'agit à la fois d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'une cétone- $\alpha\beta$ insaturée (forte absorption) et d'une transition $n \rightarrow \pi^*$. En phase gazeuse la forme énolique est favorisée de ce fait la bande d'absorption intense observée est attribuée à la forme énolique.

IV.3. 3 Comparaison avec la littérature

Pour le 2,4-pentanedione, à notre connaissance, il n'existe aucune détermination de spectre d'absorption UV-Visible en phase gazeuse. Pour le 2,3-pentanedione deux études ont été trouvées dans la littérature concernant la détermination de son spectre UV-visible en phase gazeuse. Lors de leurs études qui portent sur les rendements de fluorescence et de phosphorescence durant la photolyse du 2,3-pentanedione Jackson et al., 1972 ont mesuré le spectre UV visible de ce composé à 297 K. Récemment Szabo et al., 2011 ont déterminé le spectre UV visible de 2,3-pentanedione à température ambiante avec une résolution de 0,6 nm. Les deux études ont utilisé un monochromateur couplé à un photomultiplicateur pour enregistrer le spectre. Par ailleurs le faisceau de mesure qui traverse la cellule est un faisceau polychromatique. La figure IV.4 présente la comparaison des spectres d'absorption de 2-3 pentanedione obtenu dans ce travail avec ceux trouvés dans la littérature.

Dans tout le domaine spectral exploré, l'allure du spectre d'absorption UV-Visible déterminé dans le présent travail est quasiment identique à celui déterminé par Jackson et al., 1972. Les maxima d'absorption pour la première bande et la deuxième bande, obtenus dans ce travail, sont localisés respectivement autour de 255 nm et entre 410-440nm, cela est en bon accord avec les déterminations rapportées par [Jackson et al., 1972]. On constate que nos valeurs, des sections efficace d'absorption, sont en bon accord avec ceux trouvés par ces auteurs dans le domaine spectral situé entre 270-460 nm. Dans ce domaine, le maximum de différence est inférieur à 20 %. Mais en dessous de 270 nm et au-delà de 460 nm, des écarts variant de 20 % à 80 % sont observés.

La comparaison de nos déterminations avec ceux obtenues par Zsabo et al., 2011 montre qu'il y a un décalage du maximum d'absorption pour la première bande, d'environ 10 nm. Par ailleurs la deuxième bande d'absorption obtenue par Zsabo et al., 2011 est moins large que

celle obtenue dans le présent travail. Concernant les sections efficaces d'absorption, la différence entre nos valeurs et celles déterminées par Zsabo et al., 2011 sont inférieures à 20% dans le domaine spectral 270-420 nm. A l'extérieur de ce domaine spectral le décalage entre les deux déterminations peut atteindre 40%. Ces écarts résultent principalement du décalage en longueur d'onde.

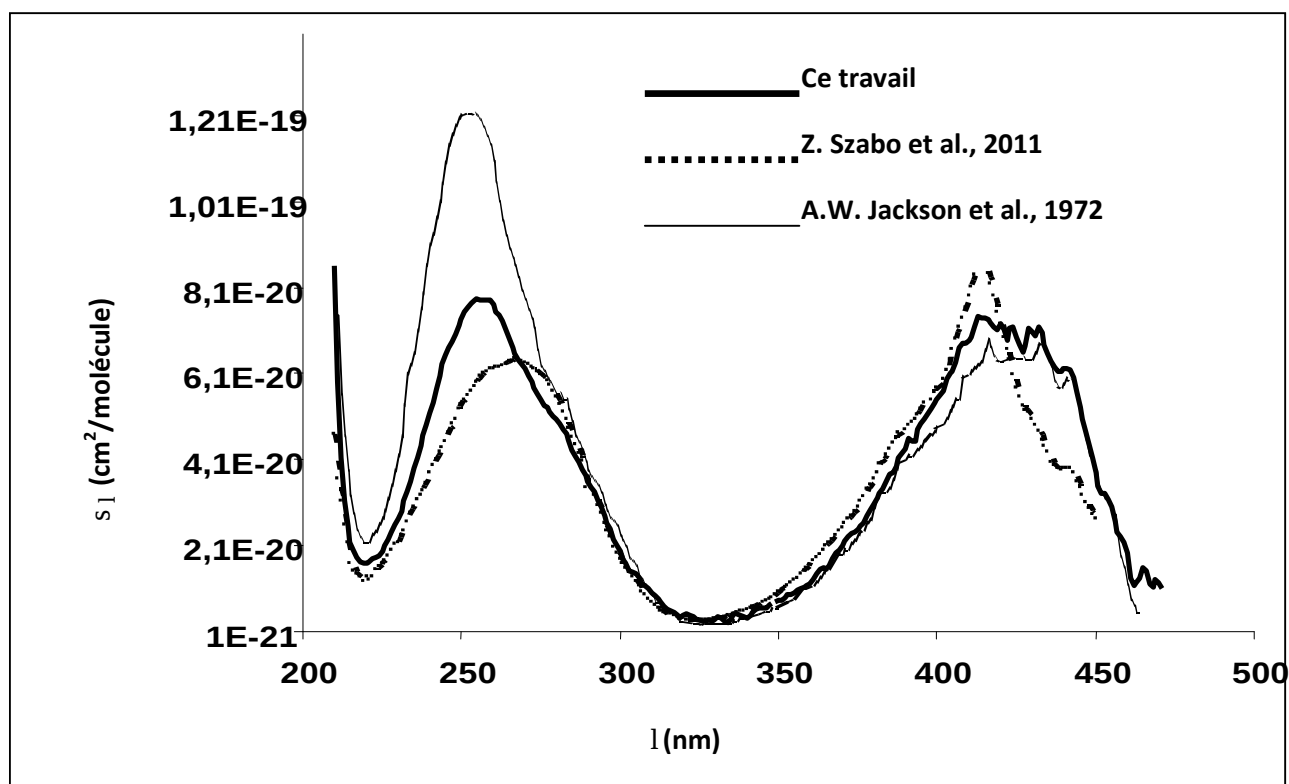


Figure IV.4 Comparaison de spectre d'absorption de 2,3-pentanedione obtenu dans ce travail à 298 K avec ceux trouvés dans littérature.

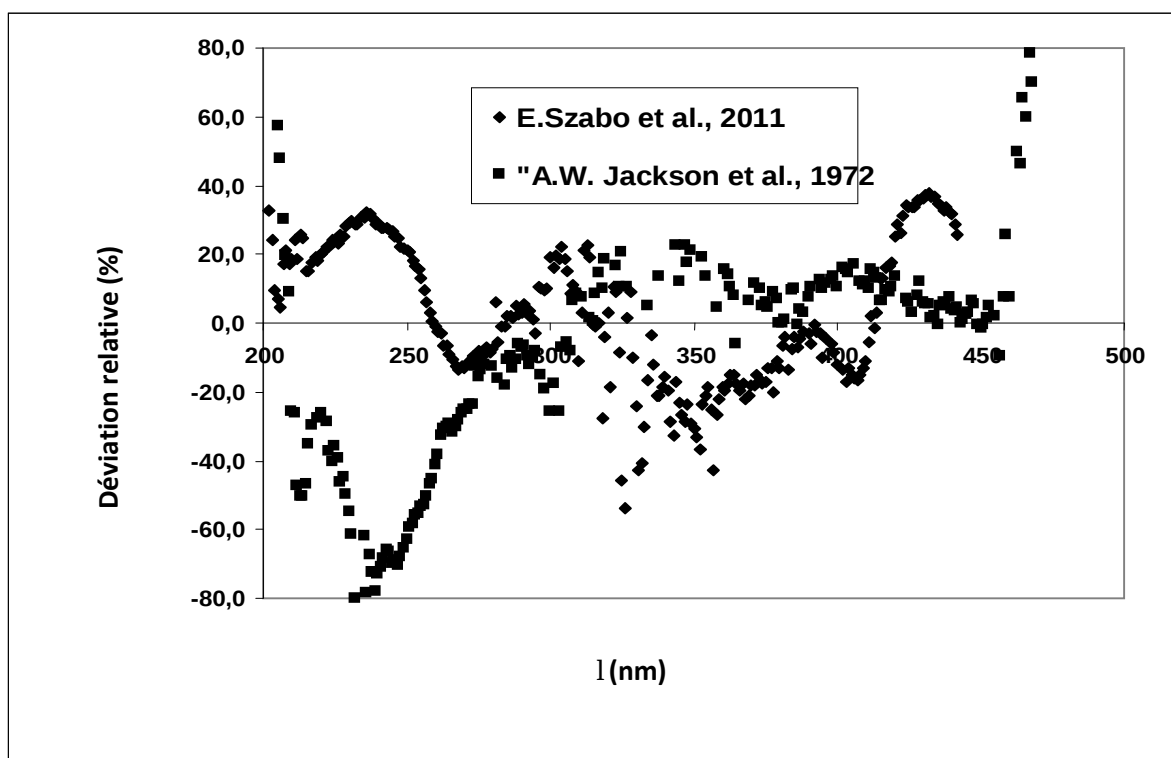


Figure IV.5 Les déviations relatives (en %) des sections efficaces de 2,3-pentanedione obtenues dans le présent travail par rapport à celles trouvées dans la littérature.

IV.3. 4 Calcul des constantes de photodissociation

Comme dans le cas des composés hydroxycétones, nous avons utilisé les spectres d'absorption UV-Visible pour estimer la constante de photolyse des dicétones. La procédure de calcul est la même que celle détaillée dans la (section I.2). Comme, il n'existe pas de données sur le rendement quantique de ces espèces, nous avons alors effectué le calcul en supposant que le rendement quantique $\phi(\lambda) = 1$ à toutes les longueurs d'onde. Les valeurs calculées J_p représentent une limite supérieure des constantes de vitesse de photodissociation. Nous avons fait le calcul pour les conditions climatiques et géographiques suivantes: le 1^{er} juillet à 10 h du matin, situation météorologique sans nuage et à différents angles zénithaux θ de 20 ° à 50°. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le tableau IV. 4.

Les constantes de photodissociation des deux composés sont très proches et elles sont relativement élevées. En effet le 2,4-pentanedione a une forte absorption entre 290-340 nm et le 2,3-pentanedione absorbe dans tout le domaine spectral 350-480 nm. Donc, il convient de noter que la photodissociation atmosphérique de ces composés est très probable en raison de

leur forte absorption au-delà de 290 nm, domaine spectral où le rayonnement solaire atteint la troposphère.

Table IV. 4 Constantes de photodissociation J_p (limite supérieure) calculées en fonction de l'angle zénithale.

Composés	Constantes de photodissociation $J_p(s^{-1})$			
	$\theta = 20^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 40^\circ$	$\theta = 50^\circ$
2,4-pentanedione	$4,33 \times 10^{-4}$	$3,86 \times 10^{-4}$	$3,21 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$
2,3-pentanedione	$2,75 \times 10^{-4}$	$2,64 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-4}$

IV.4. Réactions de 2,3-pentanedione et de 2,4-pentanedione avec les radicaux OH

Nous avons choisi de caractériser la cinétique de dégradation des composés 2,3-pentanedione, 2,4-pentanedione et 2,3-hexanedione par les radicaux OH dans un domaine de température compris entre 298-338 K. Notre choix s'est porté sur ces molécules pour déterminer l'effet de la position des groupements fonctionnels carbonyles. En outre ces mesures nous ont permis de déterminer l'importance relative de cette réaction dans la dégradation atmosphérique de ces espèces par rapport à la photolyse.

IV.4. 1 Conditions expérimentales

Comme dans le cas des composés hydroxycétones, les expériences ont été réalisées à l'aide de la chambre de simulation atmosphérique rigide au GSMA-REIMS. Le dispositif et la procédure expérimentale sont décrits en détail dans le chapitre II. Les constantes de vitesse des réactions ont été déterminées en mode relative. La génération des radicaux OH est réalisée par la photolyse de l'acide nitreux. Dans le cas de 2,3-pentanedione, nous avons utilisé le benzaldéhyde comme composé de référence. Son spectre possède certaines bandes qui n'interfèrent pas avec celles de 2,3-pentanedione. Pour les calculs nous avons utilisé les déterminations de [Semadeni et al., 1995] :

$$k(\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})(T) = (5,33 \times 10^{-12} \exp((2020 \pm 710)/RT)) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Dans le cas de 2,4-pentanedione, nous avons utilisé le benzaldéhyde comme composé de référence uniquement à température ambiante. Comme ce composé, le benzaldéhyde, est largement moins réactif que le 2,4-pentanedione notre choix s'est porté aussi sur le 2-méthyl-3-buten-2-ol dont le spectre Infrarouge ne perturbe pas les analyses cinétiques et qui

présente une réactivité similaire au composé étudié. En outre sa réaction avec les radicaux OH est connue en fonction de la température et dont l'expression est ($\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) :

$k(\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}) = (8,2 \times 10^{-12} \exp((5070 \pm 410)/RT))$ selon (Ridich et al., 1995).

Nous avons aussi utilisé la valeur $k(\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}) (298\text{K}) = (5,6 \pm 0,6) \times 10^{-11}$ recommandée par (Carrasco et al., 2007). Les Figures IV.6 montrent les domaines spectraux explorés par FTIR, pour suivre en parallèle la décroissance des composés dicétones et les références utilisées. Le tableau IV. 5 résume les conditions expérimentales utilisées pour réaliser ces études.

Tableau IV. 5 Conditions expérimentales utilisées dans la mesure des constantes de vitesse du 2,4-pentanedione et 2,3-pentanedione.

		2,4-pentanedione+OH→ Produits	2,3-pentanedione+OH→Produits
Température (K)		298-333	301-338
Pression (Torr)		600-760	600-760
Référence		2-methyl-3- Buten-2-ol et le benzaldehyde	benzaldehyde
Trajet optique (m)		24-32	24-32
[Dione] ($\text{molécule}/\text{cm}^3$)		10-100	10-100
[Référence] ($\text{molécule}/\text{cm}^3$)		10-100	10-100
Bande spectrale (cm^{-1})	Dicétone	(810,10-728,17)	(1065,74-1009,3)
	2-methyl-3-buten-2-ol	(3678,85-3602)	
	benzaldehyde	(2835-2765) (2760-2700)	(2835-2765) (2760-2700)

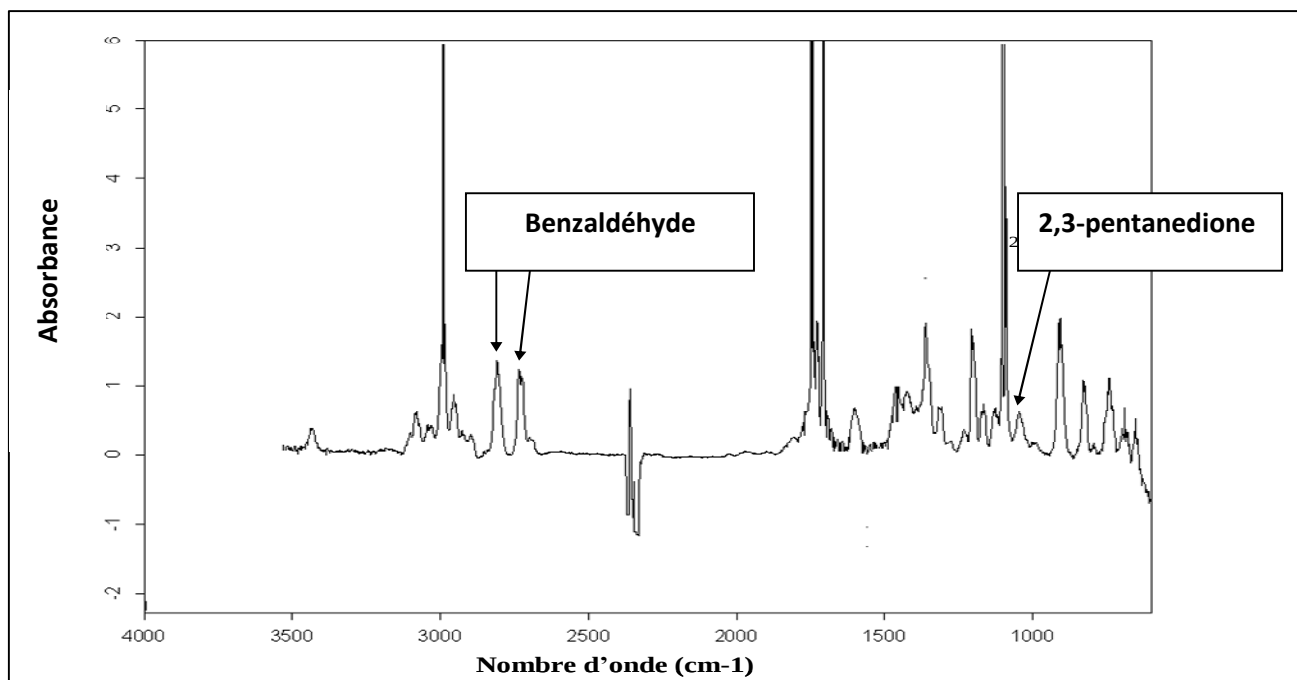


Figure IV. 6a Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction entre le 2,3-pentanedione et les radicaux OH, le composé référence utilisé étant le benzaldéhyde.

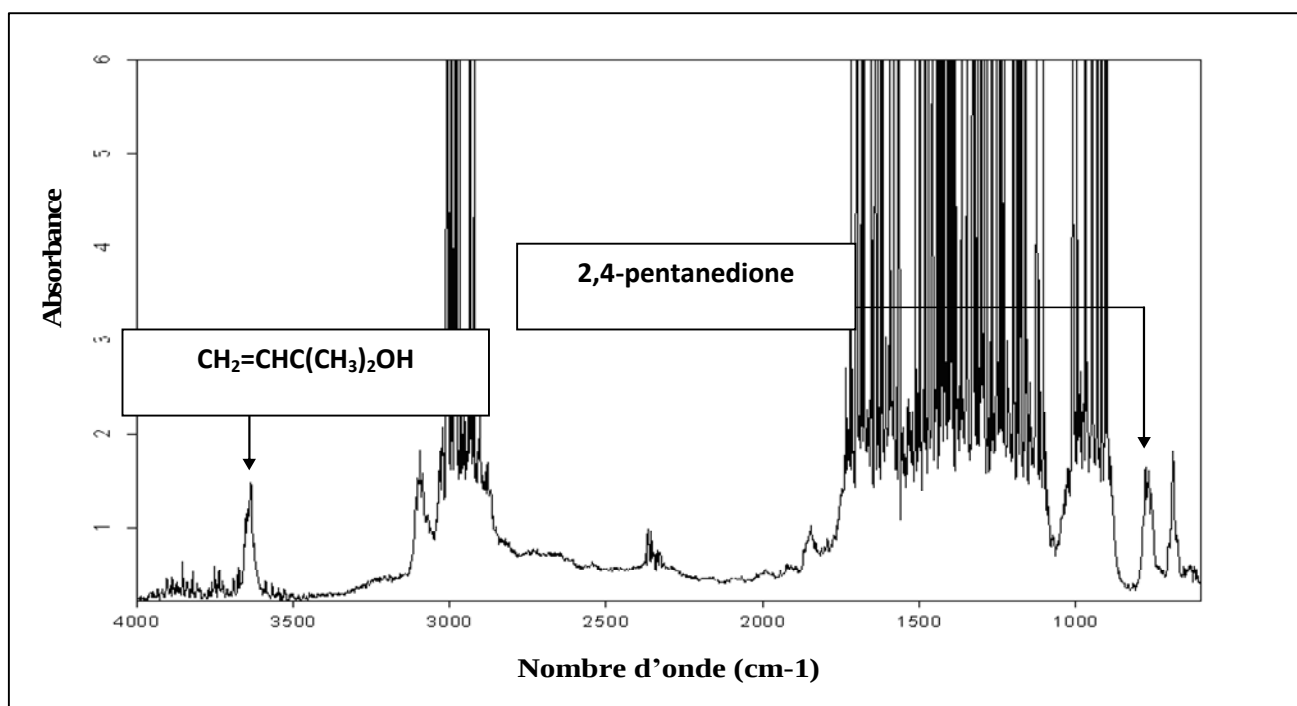


Figure IV. 6b Un exemple de spectre d'absorption infra-rouge obtenu lors de l'étude de la réaction entre le 2,4-pentanedione et les radicaux OH, le composé référence utilisé étant le 2-méthyl-3- Buten-2-ol.

IV.4.2 Résultats

Lors de ces expériences des tests de stabilité, dans l'obscurité, de la composition du mélange réactionnel ont été réalisés. Ils ont montré que les réactions aux parois sont négligeables. Cependant, en absence de l'acide nitreux, la réaction de photolyse des diones par les lampes à lumière noire est nettement observable. De ce fait, nous avons utilisé les graphiques $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[dione]_0}{[dione]_t}\right)$ en fonction de $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[ref]_0}{[ref]_t}\right)$ qui tiennent compte de la consommation des réactifs par des réactions secondaires telles que la photolyse (figure IV.7a-figure IV.7c). Les graphiques sont des droites bien corrélés avec un coefficient de corrélation dépassant 0.90, la pente correspond au rapport k/k_{ref} . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.6 ci-dessous :

Tableau IV.6 Mesures relatives de la constante de vitesse

	Composé référence	Température (K)	Rapport k/k_{ref}	k ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
2,3-pentadione + OH	Benzaldehyde	301	$0,27 \pm 0,04$	$(2,76 \pm 0,90) \times 10^{-12}$ (référence utilisée, Semadeni et al., 1995) $(3,51 \pm 0,96) \times 10^{-12}$ (référence utilisée, Baulch et al., 1994)
		318	$0,34 \pm 0,03$	$(3,89 \pm 1,11) \times 10^{-12}$ (référence utilisée, Semadeni et al., 1995)
		338	$0,42 \pm 0,04$	$(4,52 \pm 1,23) \times 10^{-12}$ (référence utilisée, Semadeni et al., 1995)
2,4-pentadione + OH	Benzaldehyde	298	$7,70 \pm 0,50$	$(10,00 \pm 2,30) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Baulch et al., 1994)
		298	$1,38 \pm 0,20$	$(7,73 \pm 0,84) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Carrasco et al., 2007) $(8,76 \pm 2,7) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Ridich et al., 1995)
	2-methyl -3-butène-2-ol	313	$1,31 \pm 0,12$	$(7,54 \pm 2,3) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Ridich et al., 1995)
		338	$1,23 \pm 0,06$	$(6,30 \pm 2,1) \times 10^{-11}$ (référence utilisée, Ridich et al., 1995)

L'erreur relative sur le rapport k/k_{ref} correspond à l'écart type de plusieurs expériences. L'incertitude globale sur la valeur de la constante de vitesse a été déterminée par la méthode de propagation d'erreur. Ces déterminations sont obtenues avec une erreur relative

de l'ordre de 30% pour les deux composés. La principale source d'erreur est l'incertitude sur la constante de vitesse du composé référence.

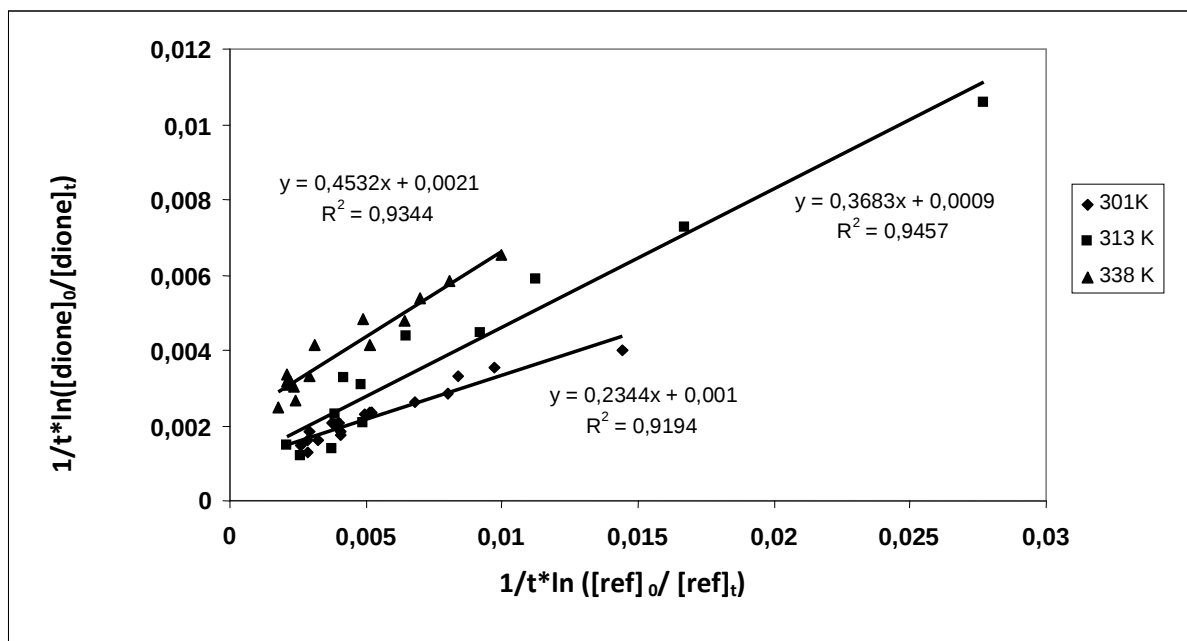


Figure IV. 7a Cinétique relative (par rapport au benzaldéhyde) de la réaction 2,3-pentanedione + OH à 301-338 K

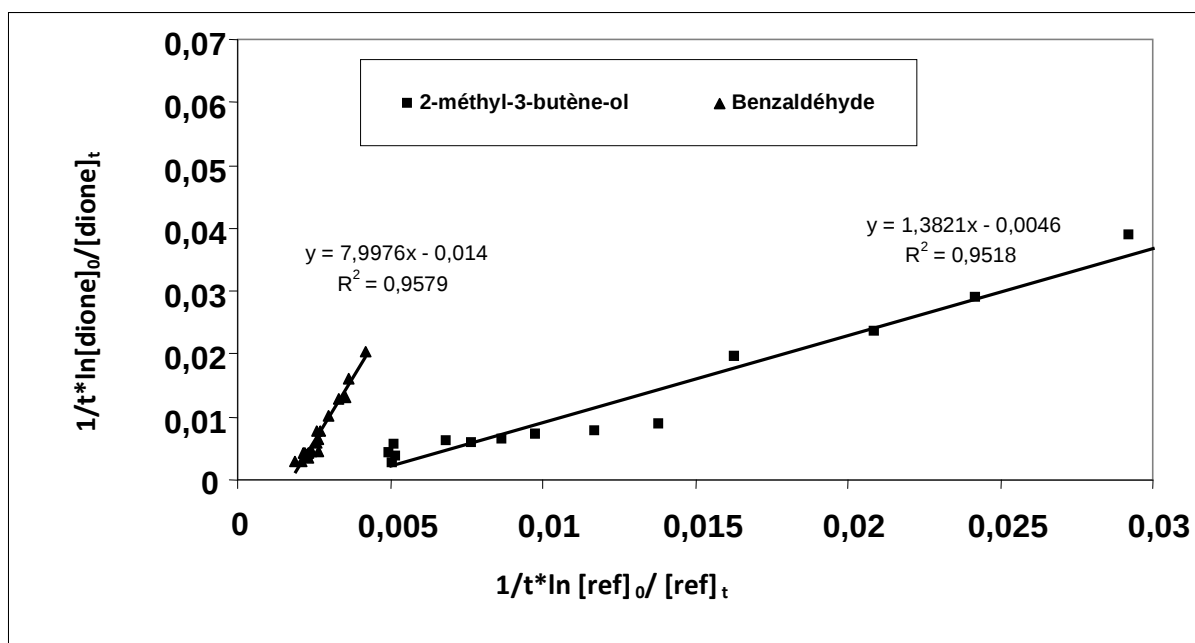


Figure IV. 7b Cinétique relative (par rapport au benzaldéhyde et le 2-méthyl-3-butène-ol) de la réaction 2,4-pentanedione + OH à 298 K.

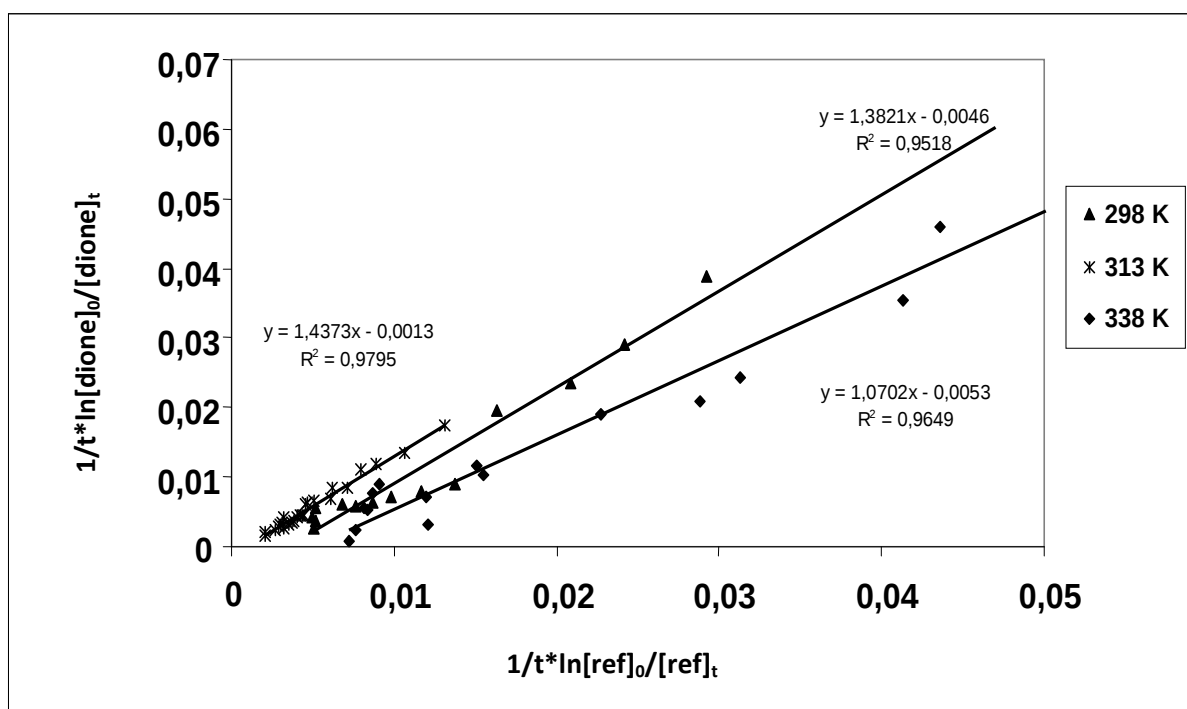


Figure IV. 7c Cinétique relative (par rapport au 2-méthyl-3-butène-ol) de la réaction 2,4-pentanedione + OH à 298-338 K.

IV.4. 3 Effet de la température

Pour les deux composés une variation de température de plus de 60% est observée. Une analyse par minimisation de moindre carrée des différentes valeurs des constantes de vitesses obtenues à différentes températures, nous a permis d'établir l'expression d'Arrhenius et ainsi à la détermination de l'énergie d'activation des différentes réactions étudiées. Dans le domaine de température 298-338 K, les relations Arrhenius obtenues sont :

$$k_{2,3\text{-pentanedione} + \text{OH}}(T) = (1,02 \pm 0,92) \times 10^{-10} e^{-((1045 \pm 160)/T)} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2,4\text{-pentanedione} + \text{OH}}(T) = (3,80 \pm 0,60) \times 10^{-12} e^{((936 \pm 30)/T)} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dans le cas de 2,3-pentanedione le coefficient de température est positif. Le mécanisme probable s'effectue par un arrachement d'atome d'hydrogène par les radicaux OH. A l'opposé, dans le cas de 2,4-pentanedione la constante de vitesse présente un coefficient de température est négatif. Dans ce cas, le mécanisme est dominé par l'addition des radicaux OH sur la double liaison C=C du composé céto-énolique majoritairement présent en phase gazeuse.

IV.4.4 Discussion

IV.4.5 Comparaison avec les données de la littérature

Les déterminations cinétiques obtenues dans ce travail sont comparées avec l'ensemble des valeurs trouvées dans la littérature (tableau IV. 6).

Le 2,3-pentanedione : Au voisinage de 300 K, les déterminations cinétiques obtenues dans ce travail présentent un écart qui varie de 18 % à 45 % de celles déterminées par [Zabou et al., 2011]. Cette différence dépend de la référence utilisée pour nos calculs et aussi de la technique expérimentale. Globalement nos déterminations sont relativement en bon accord avec celles de Zsabou et al., 2011, car l'écart reste inclus dans l'intervalle d'erreur.

L'estimation de la constante de vitesse issue de la relation structure-réactivité (SAR) (AOPwin v.1.92) est plus de 50% inférieure à la valeur déterminée par le présent travail. En effet comme il a été souligné dans l'étude de Zsabou et al., 2011, l'origine de cette grande différence est que dans ces calculs les facteurs d'influences des différents substituants utilisés ne reflètent pas l'effet activateur de la totalité du groupement –COCO- sur la liaison C-H du groupement -CH₂- qui on position β par rapport au premier carbonyle.

Le 2,4-pentanedione : A température ambiante nos déterminations sont en bon accord avec celles de Zhou et al., 2008 et Holloway et al., 2005. Le maximum d'écart ne dépasse pas 17%. Une grande différence de deux ordres de grandeur entre nos valeurs est celui qui a été déterminée par Dagault et al., 1988. Comme il a été expliqué dans le paragraphe IV.1, l'origine de ce désaccord est d'ordre expérimental. Pour les autres températures on observe un très bon accord entre nos valeurs (énergie d'activation et facteur de fréquence) et celles déterminées par Zhou et al., 2008. On note aussi un bon accord entre nos déterminations et la valeur de la constante de vitesse à température ambiante estimée par le modèle AOPwin.

IV.4.6 Réactivité comparée

La structure des dicétones a un d'effet sur leur réactivité vis à vis du radical OH. Si on compare la réactivité de 2,3-pentanedione à celle de butanedione ($k_{OH+butanedione} = 2,48 \times 10^{-13}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ Dagaut et al., 1988) on constate que l'augmentation de la chaîne carbonée augmente les constantes de vitesse (k_{OH}). Cela confirme que le groupement carbonyle a un effet activant sur l'arrachement d'atome d'hydrogène lorsque celle-ci est en position β et le contraire lorsqu'il est en position α. Cette activation est due à la formation d'un intermédiaire cyclique a six atomes. Ce complexe a tendance à réduire de manière significative la barrière d'énergie d'activation de réaction par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. On outre, la

comparaison de la réactivité de 2,3-pentanedione à celle de 2,4-pentanedione montre que la position des groupements carbonyles, l'un par rapport à l'autre à une grande influence sur la cinétique de la réaction.

Tableau IV.7 Comparaison avec la littérature.

	Référence	*Technique	T(K)	k (cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹)
2,3-pentanedione + OH	Szabo et al., 2011	RED/RF	300	$(2,09 \pm 0,38) \times 10^{-12}$
	Szabo et al., 2011	CSA	300	$(2,25 \pm 0,44) \times 10^{-12}$
	AOPwin, v.1,92a	SAR	300	$1,33 \times 10^{-12}$
	Ce travail		301	$(2,76 \pm 0,90) \times 10^{-12}$
	Ce travail		301	$(3,89 \pm 1,11) \times 10^{-12}$
	Ce travail		301-338	$(1,02 \pm 0,92) \times 10^{-10} e^{-((1045 \pm 160)/T)}$
2,4-pentanedione + OH	Dagault et al., 1988	FP/RF	298	$1,15 \times 10^{-12}$
	Holloway et al., 2005	PL/FIL	298	$8,8 \times 10^{-11}$
	Zhou et al., 2008	CSA	285-310	$3,35 \times 10^{-12} e^{((983 \pm 130)/T)}$
	AOPwin, v.1,92a	SAR	298	$7,3 \times 10^{-12}$
	Ce travail		298	$(10,0 \pm 2,30) \times 10^{-11}$
	Ce travail		298	$(7,73 \pm 0,84) \times 10^{-11}$
	Ce travail		298-333	$(3,80 \pm 0,60) \times 10^{-12} e^{((936 \pm 30)/T)}$

*) RF : Resonance fluorescence ; RED : réacteur à écoulement et décharge ; CSA : chambre de simulation atmosphérique ; FP : flash photolyse ; PL : photolyse laser ; FIL : fluorescence induite par laser ; SAR : relation structure réactivité.

IV.5 Implication atmosphérique

Nous avons utilisé, les données cinétiques et spectroscopiques pour estimer les durées de vie des diones étudiés relativement à leurs réactions de photolyse et avec les radicaux OH. Les différentes valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau IV.8. Dans ce calcul, nous avons utilisé une concentration moyenne sur 24 h de OH égale à 1×10^6 molécule.cm⁻³ [Finlayson-Pittz et al., 2000]. Les valeurs des durées de vie montrent que les deux processus de dégradation, photolyse et réaction avec les radicaux OH, contribuent efficacement à l'élimination troposphérique de ces composés et impliquant ainsi une pollution photochimique locale. Par ailleurs il est important de noter que les calculs de temps de vie par rapport au processus de photolyse supposent que le rendement quantique de photolyse est égal à l'unité. Ces temps calculés sont alors des limites inférieures.

Tableau IV.8 Durées de vie des composés dicétones étudiés vis à vis de leur photolyse, leurs réactions avec OH.

Composé	$t_{\text{photolyse}}^{(a)}$	t_{OH}
2,3- pentanedione	> 1 h	4 j
2,4- pentanedione	> 43 min	3h

^a valeur calculée en utilisant la constante de photodissociation déterminée à $\theta = 30^\circ$

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les études qui portent d'une part, sur la détermination des spectres d'absorption UV-Visible des composés dicétones et d'autre part sur la cinétique de leur réaction avec les radicaux OH.

Les spectres d'absorption obtenus pour les deux composés sont des continuums. Une seule bande d'absorption très intense a été observée pour le 2,4-pentanedione dans le domaine spectral 210-340 nm et montrant ainsi la dominance de la forme céto-énolique. Pour le 2,3-pentanedione on observe deux bandes d'absorption dans le domaine spectral 210-500 nm. Ces spectres nous ont permis de montrer que ces composés sont susceptibles de se dégrader dans la troposphère sous l'effet des radiations solaires.

Les constantes de vitesse des dicétones avec les radicaux OH ont été mesurées par la méthode de cinétique relative dans la chambre de simulation et à différentes températures. Les résultats montrent que ces déterminations varient légèrement avec la température. Un coefficient de température positif est obtenu pour le 2,3-pentanedione, pour l'autre composé le coefficient de température est négatif. Les différentes déterminations cinétiques obtenues présentent un bon accord avec les données trouvées dans la littérature. La comparaison de la réactivité de 2,3-pentanedione à celle de 2,4-pentanedione et aussi celle de butanedione montre que la structure moléculaire de ces composés peut avoir une influence sur la cinétique de cette réaction.

Nos mesures nous ont permis d'estimer la durée de vie atmosphérique de ces composés vis-à-vis de leur photolyse atmosphérique et leur dégradation atmosphérique par les radicaux OH. Ces calculs montrent que la durée de vie de ces composés est relativement courte, donc leur dégradation atmosphérique entraîne une pollution photochimique locale.

Chapitre V

Étude théorique du mécanisme de la réaction des hydroxyacetones avec Cl et OH

V.1 Introduction général

Nous présentons au niveau de ce chapitre, les méthodes de la chimie théorique qui ont été utilisées à l'étude du mécanisme et de la cinétique des réactions des hydroxycétones avec l'atome de chlore Cl et le radical OH.

La Chimie Quantique donne accès à des informations précises notamment sur les propriétés moléculaires et électroniques du système étudié. La taille du système, la problématique et les moyens de calcul disponibles imposent le choix de la méthodologie à employer.

V.2 Calcul de l'énergie potentielle (approximation de Born-Oppenheimer)

Un système constitué de N particules (ponctuelles) peut être décrit par une fonction mathématique Ψ appelée dans le langage des quanticiens : fonction d'onde, celle-ci dépend des coordonnées de chacune des particules et ne possède aucune signification physique. Par contre, la quantité $|\Psi|^2$ représente la probabilité de présence des particules dans un élément de volume. La fonction d'onde exacte est fonction propre de l'opérateur Hamiltonien complet :

$$Hy = Ey \quad (V.1)$$

Pour un système multiélectronique, la résolution de cette équation différentielle est impossible sans la prise en compte d'un certain nombre d'approximations.

V.2.1 Expression de l'Hamiltonien total

Pour une molécule quelconque constituée de M noyaux et de N électrons, l'hamiltonien s'écrit en unité atomique :

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (V.2)$$

Le premier terme de l'hamiltonien représente l'énergie cinétique des électrons, le deuxième celle des noyaux. Les autres termes représentent respectivement l'attraction coulombienne des électrons et des noyaux, la répulsion entre électrons et la répulsion noyau-noyau.

Z_A : numéro atomique du noyau A

M_A : masse du noyau A

R_{AB} : distance qui sépare le noyau A du noyau B

r_{iA} : distance du noyau A d'un point représentant la position de l'électron i

r_{ij} : distance séparant deux points représentant les positions des deux électrons i et j

V.2.2 l'approximation de Born-Oppenheimer

Le comportement des électrons dans une molécule peut s'étudier en supposant que les noyaux occupent des positions fixes, c'est-à-dire en considérant donc une énergie cinétique des noyaux nulle et une énergie de répulsion nucléaire constante. L'hamiltonien prend alors la forme :

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{V.3})$$

V.2.3 Méthode de Hartree-Fock :

L'approximation orbitale constituant la deuxième approximation de la chimie quantique, permet d'écrire la fonction d'onde multiélectronique sous la forme d'un déterminant de Slater (combinaison de plusieurs fonctions d'onde décrivant un état d'un système donné). L'application du théorème vibrationnel conduit aux équations HF (Hartree-Fock).

Généralement, dans cette méthode, les orbitales moléculaires (utilisées pour construire le déterminant de Slater) sont développées (projetées) sur une base d'orbitales atomiques (LCAO : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques).

V.2.4 Méthodes Post Hartree-Fock :

La fonction d'onde HF ne prenant pas en compte la corrélation qui existe entre le mouvement des électrons, l'énergie calculée reste supérieure à la valeur exacte recherchée. La différence d'énergie entre la valeur exacte non-relativiste et la valeur limite HF représente l'énergie de corrélation. Le but des méthodes Post HF est d'estimer cette énergie de corrélation.

La méthode Moller-Plesset (MPn) consiste à appliquer la méthode des perturbations à la fonction d'onde HF. D'autres méthodes Post HF dites "d'interactions de configuration" (MCSCF, IC) existent, parmi lesquelles on peut trouver la méthode Coupled-Cluster (CCSD(T)). Il existe également une autre famille de méthodes qui prend en compte la corrélation électronique appelées méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces méthodes sont fondées sur des équations dans lesquelles la fonctionnelle énergie est exprimée en fonction de la densité électronique totale du système moléculaire.

Dans ce travail, les méthodes Hartree-Fock, DFT, CBS-QB3 (qui fait appel aux méthodes de corrélation électronique MPn et CCSD(T)) ont été utilisées.

V. 3 Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)

Les méthodes DFT (Density Functionnal Theory), tendent à concurrencer les méthodes HF et post HF. Elles sont fondées sur des équations différentielles dans lesquelles l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique totale. La densité totale est calculée à partir d'un déterminant de Slater, ce qui nécessite une base convenable d'orbitales atomiques. Dans sa version la moins élaborée, les électrons sont considérés localement comme un gaz homogène (LDA: Local Density Approximation). Des corrections de gradient, ainsi que des méthodes d'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation ont donné plusieurs variantes.

Dans des méthodes mixtes, l'énergie d'échange du calcul HF est utilisée. Ces méthodes font souvent intervenir des paramètres empiriques dans l'expression de l'hamiltonien, de sorte que certains ne lui reconnaissent pas le qualificatif d'ab initio. Les plus classiques, selon leur mot-clé du package Gaussian (G03-G09) sont BP86 et BP91, mais surtout B3LYP, méthode mixte très utilisée par les chimistes. Ce dernier sigle signifie que l'énergie d'échange est calculée par la " méthode de Becke à 3 paramètres" et la corrélation par la méthode de Lee, Yang et Parr [Lee et al., 1988].

Les méthodes DFT permettent une qualité voisine de celle de MP2 avec une durée de calcul plus faible, mais décrivant mal certaines interactions à longue distance (liaison hydrogène). Leurs performances augmentent avec la dimension de la base d'OA mais atteignent plus vite une valeur asymptotique que les méthodes HF et post HF classique [patrick chaquin ellipses, 2000].

Leur fondement se trouve dans un théorème dû à Hohenberg et Kohn [Hohenberg, et Kohn, W.,1964] qui ont démontré que toutes les propriétés d'un système dans un états fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa densité électronique $r(\vec{r})$. Formellement, l'énergie apparait comme une fonctionnelle de la densité, fonctionnelle qui demeure inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre exactement un problème à plusieurs électrons.

Par ailleurs, Kohn et Sham [Kohn et Sham, 1965] ont étendu à la densité le principe variationnel, en montrant que la fonction $r(\vec{r})$ exacte correspond au minimum de l'énergie, ce qui permet la recherche de solutions approchées, sous réserve que l'on sache évaluer

l'énergie. Une décomposition de celle-ci en un terme d'énergie cinétique, un terme d'interaction coulombienne des électrons entre eux et avec les noyaux et un terme complémentaire rassemblant les contributions liées aux effets d'échange et de corrélation, le problème se ramène à la recherche d'une expression approchée pour évaluer le terme d'échange-corrélation à partir de la densité qui devient une fonctionnelle de la densité [Rivail, 1999].

V. 3. 1 Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (V.4)$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de Coordonnée r_1 étant $\rho(r_1)dv_1$, on a :

$$V_{Ne}[\rho] = \int \sum_{i,k} \frac{Z_k \rho(r_1)}{R_{iK}} dv_1 \quad (V.5)$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points distants

de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (V.6)$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de Probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électrons a une certaine densité en r_1 et en r_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (self interaction). Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (mono électroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham ne sont pas identiques aux orbitales HF. Ce sont celle d'un système

fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est mono électronique est:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \mathbf{j}_i / \Delta / \mathbf{j}_i \rangle \quad (V.7)$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie Est regroupé dans un terme Exch d'échange-corrélation, soit finalement, en exprimant les Densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \mathbf{j}_i / \Delta / \mathbf{j}_i \rangle + \sum_i \int \sum_{k \neq i} \frac{z_k |\mathbf{j}_i(r_1^{\rightarrow})|^2}{R_{ik}} d\mathbf{v}_1 + \sum_{i,j} \iint |\mathbf{j}_i(r_1^{\rightarrow})|^2 \frac{1}{r_{12}} |\mathbf{j}_j(r_2^{\rightarrow})|^2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 + E_{xc}[r(r^{\rightarrow})] \quad (V.8)$$

Le terme d'échange-corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à Minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée. [P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique].

V. 3. 2 L'approximation de la densité locale

Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[r] = \int r(r^{\rightarrow}) e_{xc}(r(r^{\rightarrow})) d\mathbf{v} \quad (V.9)$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD (Local Spin Density). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β Sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[r_a, r_b] = \int r(r^{\rightarrow}) e_{xc}(r_a(r^{\rightarrow}), r_b(r^{\rightarrow})) d\mathbf{v} \quad (V.10)$$

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de liaison.[P.chaquin (LCT-UPMC) patrique de la chimie théorique].

V. 3. 3 Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[r_a, r_b] = \int f(r_a, r_b, \nabla r_a, \nabla r_b) dv \quad (V.10)$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Enfin, dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

V. 4 Méthodes composites CBS-QB3

Les méthodes (en anglais complete basis set) CBS développées par Petersson et ses collaborateurs [Petersson et al., 1991]. Ces méthodes composites sont des méthodes de chimie quantique dont le but est d'obtenir avec une grande précision par combinaison des résultats de plusieurs calculs. Cette combinaison est constituée à partir de méthodes d'un haut niveau théorique avec une base restreinte et de méthodes employant des niveaux plus bas de théorie avec des bases plus étendues. Elles sont communément utilisées pour le calcul des quantités thermodynamiques telles que les enthalpies de formation, les énergies d'atomisation, les énergies d'ionisation et les affinités électroniques. Les méthodes CBS ont des similarités avec les méthodes G2 et G3 mais contiennent une étape d'extrapolation MP_n .

V. 4. 1 Description de la méthode CBS-QB3

Le but des méthodes composites est d'atteindre « la précision chimique » (~ 1 -2 kcal/mol) nécessaire aux calculs quantitatifs. En fait, l'erreur principale dans le calcul *ab-initio* des grandeurs thermodynamiques provient de l'approximation consistant à tronquer la base. Les méthodes CBS (Complete Basis Set) tirent leur principe de cette observation. Lorsque l'on augmente l'ordre de développement dans le calcul de la corrélation électronique (successivement HF, MP2, MP4, etc.) les contributions individuelles à l'énergie totale diminuent pour chaque ordre, tandis que, parallèlement, le coût de calcul augmente très rapidement. Basée sur ce comportement, la théorie CBS utilise des bases de plus en plus petites au fur et à mesure que le niveau de théorie augmente. Les modèles CBS tirent parti également du comportement convergeant asymptotique des orbitales naturelles de paire pour extrapoler les résultats obtenus avec une base finie à une base complète infinie [Ochterski et al., 1996]. La méthode CBS-QB3 combine donc plusieurs niveaux de calculs, avec une optimisation de géométrie et un calcul de fréquences obtenus au niveau de calcul DFT avec une base large, un calcul d'énergie au niveau MP2 avec une base de taille moyenne (c'est également au niveau de calcul MP2 que la base est extrapolée à la limite d'une base complète infinie) et des calculs d'ordres supérieurs (CCSD(T) et MP4SDQ) avec des bases de tailles inférieures. Les différentes étapes de la méthode CBS-QB3 ont été optimisées pour représenter le mieux possible des propriétés expérimentales de molécules connues, le détail de ces étapes de calcul est présenté ici :

- Ø Optimisation de la géométrie et calcul de fréquences au niveau B3LYP/6-311G++ (2d, pd). La notation (2d, pd) signifie que 2 fonctions de type *d* sont ajoutées à la base pour les éléments de la seconde ligne de la classification périodique des éléments (Na - Ar) et une fonction de polarisation de type *d* est ajoutée pour les éléments de la première ligne (Li -Ne). La fonction de type *p* représente les fonctions de polarisation ajoutée à la base pour les hydrogènes. La base 6-311G (2d, pd) est aussi appelée base CBSB7.

Les valeurs des fréquences sont pondérées par un facteur 0.99 permettant d'obtenir des valeurs de l'énergie de point zéro (ZPE) plus proches des valeurs expérimentales. Toutes les autres étapes de calcul sont appliquées sur la géométrie optimisée au niveau B3LYP/CBSB7 qui est fixée.

- Ø Un calcul d'énergie au niveau de calcul MP2/CBSB3. L'extrapolation CBS est appliquée à ce niveau de calcul.

- Ø Un calcul d'énergie au niveau MP4SDQ/CBSB4.
- Ø Un calcul d'énergie au niveau CCSD(T)/6-31+G(d).

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

$$E(CBS - QB3) = E(MP2) + \Delta E(CBS) + \Delta E(MP4) + \Delta E(CCSD(T)) + \Delta E(ZPE) + \Delta E(emp) + \Delta E(CBS - int) + \Delta E(spin) \quad (V.11)$$

où $\Delta E(CBS)$ est obtenu par le processus d'extrapolation CBS,

$$\Delta E(MP4) = E(MP4/6-31^+G(d(f), p)) - E[MP2/6-31^+G(d(f), p)] \quad (V.12)$$

et

$$\Delta E(CCSD(T)) = E[CCSD(T)/6-31^+G^*] - E[MP4SDQ/6-31^+G^*] \quad (V.13)$$

L'énergie de point zéro, $\Delta E(ZPE)$ est obtenue du calcul de fréquence au niveau B3LYP/CBSB7 et pondérée par un facteur de 0,99. $\Delta E(emp)$ est le terme de correction empirique d'ordre supérieur, il est défini par :

$$\Delta E(emp) = -5,79mE_H \sum_{i=1}^{n_a} \left[\sum_{m=0}^{N_{virtuelles}} \Gamma_{mii} \right] |S|_{ii}^2 \quad (V.14)$$

où $5,79mE_H$ (mE_H signifie milihartree, avec 1 Hartree = 627,5095 kcal/mol) est un paramètre empirique déterminé par [Montgomery et al., 1999]. $|S|_{ii}^2$ est la valeur absolue de l'intégrale de recouvrement entre les orbitales de type α et β similaires :

$$|S|_{ii} = \int |y_i^a y_i^b| dt \quad (V.15)$$

Et la quantité $\left[\sum_{m=0}^{N_{virtuelles}} \Gamma_{mii} \right]^2$ est appelé facteur d'interférence, il est défini comme le carré de la trace de la fonction d'onde de premier ordre. Le terme de correction empirique d'ordre supérieur est introduit pour compenser les erreurs induites par l'utilisation de petites bases dans les équations (V.12) et (V.13).

Le terme $\Delta E(CBS-int)$ est une correction à $\Delta E(MP4)$ et $\Delta E(CCSD(T))$. Ce terme est obtenu à partir d'une correction d'interférence pour les énergies de paire dans l'étape de calcul

MP2/6-311+G(d) / extrapolation CBS. Il corrige les termes d'ordre supérieur dans la théorie des perturbations pour des états quasi dégénérés. Le dernier terme de l'équation (V.11) est:

$$\Delta E(\text{spin}) = -9,54 m E_H \Delta \langle S^2 \rangle_{\text{UHF}} \quad (\text{V.16})$$

Qui représente une correction empirique proportionnelle à la déviation de la valeur de S^2 obtenue au niveau HF/6-311+G(d) (préalable au calcul MP2) par rapport à la valeur théorique de S^2 (systèmes à couche ouverte).

Toutes les grandeurs thermo-cinétiques présentées dans ce travail sont issues de calculs au niveau CBS-QB3 standard à partir du logiciel Gaussian 03 [Frisch et al., 2003]. Les fréquences de vibrations ont été calculées pour s'assurer de la nature (minimas, complexes, états de transitions) de l'espèce chimique optimisée.

Des calculs IRC (intrinsèque reaction coordinate) ont été entrepris sur les états de transition (TS) au niveau B3LYP/6-311++G (2d, pd) pour vérifier que les TS reliaient bien les réactifs et produits désirés. Le formalisme « spin non-restreint » des systèmes à couche ouverte entraîne une contamination de spin. En conséquence, la valeur de $\langle S^2 \rangle$ associée a été systématiquement calculée et la densité de spin analysée afin de vérifier la validité des résultats. Les corrections spin (en mh) pour les atomes proviennent des tables de [Moore et al., 1952] : C (-0,14) ; O (-0,36); Cl (-1,34), et pour le radical OH (-0,32) [Huber et Herzberg, 1979].

V. 5 Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques

Les grandeurs thermodynamiques sont des grandeurs macroscopiques qui concernent un ensemble de molécules. Une connexion entre le microscopique et le macroscopique est possible à l'aide de la thermodynamique statistique. En mécanique statistique il existe une fonction fondamentale appelée fonction de partition, à partir de laquelle toutes les fonctions macroscopiques (par exemple la capacité calorifique C_v , l'enthalpie H , l'entropie S) peuvent être calculées. Pour l'ensemble canonique (le nombre de particules N , le volume V , et la température T sont constants), la fonction de partition s'écrit alors :

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i(N, V) / K_B T} \quad (\text{V.17})$$

La somme porte sur tous les états possibles d'énergie E_i du système. K_B est la constante de Boltzmann ($1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Pour un système macroscopique, Q est une fonction

extrêmement complexe impliquant un nombre très important de niveaux d'énergie. Dans l'hypothèse du gaz idéal, on peut prendre en compte uniquement les niveaux énergétiques moléculaires, dont la fonction de partition Q est calculée comme le produit des fonctions de partition électronique, translationnelle, rotationnelle, et vibrationnelle, soit :

$$Q = Q_{elec} Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} \quad (V.18)$$

Chacun de ces termes doit être calculé pour obtenir la fonction de partition totale. Pour Q_{vib} , un calcul des fréquences de vibration est réalisé avec des corrections nécessaires afin obtenir des grandeurs thermodynamiques précises.

V. 5. 1 Corrections apportées à la fonction de partition

V. 5. 1. 1 Facteur d'échelle

La première correction apportée à la fonction de partition de vibration consiste à multiplier les fréquences de vibration calculées par un facteur déterminé de façon empirique variant entre 0.99 et 0.95. Il a été observé, que les valeurs des fréquences de vibration calculées différaient des valeurs expérimentales. Cette déviation est presque systématique et peut donc être corrigée en multipliant les fréquences de vibrations par un facteur constant, pour un niveau de calcul et une base donnée.

La déviation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales est principalement due aux différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ainsi un niveau de calcul décrivant l'énergie de corrélation avec une petite base entraînera des erreurs importantes sur la géométrie optimisée (par rapport à la géométrie réelle), ce qui impliquera également des erreurs sur les fréquences de vibrations calculées (dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées, donc de la géométrie).

V. 5. 2 Calcul des enthalpies de formation

Dans ce travail nous avons choisi de calculer systématiquement les enthalpies de formation standard ($\Delta_f H^\circ$) des différentes espèces à l'aide de la méthode des réactions isodesmiques. Nos résultats ont été systématiquement comparés aux valeurs expérimentales disponibles. La méthode des réactions isodesmiques permet de calculer une enthalpie de formation en considérant l'équation chimique équilibrée :



où A, B, C et D sont des espèces chimiques, et a , b , d et c sont les coefficients stœchiométriques. L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ est définie comme la différence entre l'enthalpie standard de formation des produits et l'enthalpie standard de formation des réactifs. Pour la réaction de l'équation (V.19), $\Delta_r H^\circ$ (à 298 K) est donc :

$$\Delta_r H_{298}^0 = [d\Delta_f H_{298}^0(C) + c\Delta_f H_{298}^0(D)] - [a\Delta_f H_{298}^0(A) + b\Delta_f H_{298}^0(B)] \quad (\text{V. 20})$$

Le calcul issu du package Gaussian permet d'accéder aux enthalpies de formation. Ces enthalpies « apparentes » peuvent être utilisées de la même manière pour calculer une enthalpie de réaction. On peut donc écrire :

$$\Delta_r H_{298}^0 = [dH_{298}(C) + aH_{298}(D)] - [aH_{298}(A) + bH_{298}(C)] \quad (\text{V. 21})$$

Où H_{298} est la quantité obtenue avec un calcul théorique (énergie électronique calculée au niveau CBS-QB3 et calcul de fréquence au niveau B3LYP/CBSB7 dans ce travail).

Dès lors, on peut identifier les équations (V.20) et (V.21), et si les enthalpies de formation sont connues (expérimentalement) pour toutes les espèces sauf une (par exemple B), son enthalpie de formation peut être déterminée par :

$$\Delta_f H_{298}^0(B) = -\frac{1}{b} \left([dH_{298}(C) + cH_{298}(D)] - [aH_{298}(A) + bH_{298}(B)] - [d\Delta_f H_{298}^0(C) + c\Delta_f H_{298}^0(D)] + a\Delta_f H_{298}^0(A) \right) \quad (\text{V.22})$$

Cette méthode permet d'obtenir des résultats d'une grande précision car la réaction équilibrée est construite de telle sorte que le nombre et le type de liaisons soient identiques pour les réactifs et les produits (d'où le nom isodesmique).

Dans ce cas une grande partie des erreurs systématiques dues à la méthode de calcul quantique s'annulent (compensation) dans le calcul de l'enthalpie de réaction de l'équation (V.21).

V. 6 Etude cinétique

V. 6. 1 Introduction

Cette dernière partie décrit comment les constantes de vitesse ont été calculées à partir d'une démarche systématique. Le calcul des constantes de vitesse est effectué à plusieurs

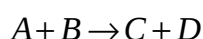
températures à partir de la Théorie de l'Etat de Transition (TST). Une loi d'Arrhenius à trois paramètres sur ces données est alors déduite. Les constantes élémentaires calculées à partir de la TST sont corrigées de deux façons :

- ✚ de façon empirique, en prenant en compte les enthalpies de réaction isodesmiques dans le calcul des énergies d'activation (E_a),
- ✚ de façon théorique en prenant en compte l'effet tunnel (caractéristique des particules quantiques) pour les réactions impliquant un atome d'hydrogène.

V. 6. 2 Théorie de l'état de transition

Cette partie constitue un rappel succinct à cette théorie, plus de détails peuvent être trouvés dans les références suivantes : [Scacchi et al.,1996] et [Laidler,1981].

Pour un processus chimique élémentaire du type



La vitesse instantanée de réaction peut être écrite comme suit:

$$V = k[A][B] \quad (V. 23)$$

Où k est la constante de vitesse, et $[X]$ la concentration de l'espèce X . La théorie de l'état de transition permet de calculer cette constante de vitesse.

Les réactions se déroulent sur une surface d'énergie potentielle (SEP) sans changement d'état électronique ce qui permet de considérer deux types de réactions élémentaires : l'une unimoléculaire ($A \rightleftharpoons B$) et l'autre bimoléculaire ($A + B \rightleftharpoons C$).

La théorie de l'état de transition postule qu'une réaction chimique s'effectue d'un minimum en énergie vers un autre minimum via un intermédiaire appelé état de transition sur la SEP (surface d'énergie potentiel). La réaction s'effectue suivant le changement opéré sur une coordonnée de la réaction, habituellement négative du côté des réactifs, positive du côté des produits et nulle pour l'état de transition. La coordonnée de réaction mène les réactifs aux produits suivant un chemin réactionnel où l'énergie est la plus basse possible, et l'état de transition est le point de la SEP où l'énergie est maximale.

La probabilité de trouver une molécule dans un état quantique donné est proportionnelle à une distribution de Boltzmann : $\exp(-\frac{\Delta E}{K_B T})$.

En considérant que les molécules à l'état de transition sont en équilibre avec les réactifs, la Constante de vitesse macroscopique S'écrit :

$$k = \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{V. 24})$$

Où $\Delta S^\ddagger$ est l'entropie d'activation définie par $(S_{TS} - S_{\text{réactif}})$ et $\Delta H^\ddagger$ est l'enthalpie d'activation définie par $(H_{TS} - H_{\text{réactif}})$.

V. 6. 3 Effet tunnel sur la constante de vitesse

L'effet tunnel est un phénomène quantique qui autorise un système quantique, possédant une énergie insuffisante pour franchir une barrière (typiquement un TS), à passer via un « tunnel » pour apparaître du côté des produits. Cet effet est pris en compte en multipliant la constante de vitesse par un coefficient $c(T)$ appelé coefficient de transmission :

$$K = c(T) \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{V. 25})$$

Le coefficient de transmission $c(T)$ dépend de la température, de la masse de la particule et de la forme de la barrière énergétique entre réactif et produits. $c(T) = 1$ si l'effet tunnel est négligé.

Une approximation simple consiste à considérer l'effet tunnel uniquement pour le degré de liberté correspondant à la coordonnée de réaction (donc pour un TS, possédant une fréquence imaginaire).

Deux formalismes sont considérés. Le formalisme le plus simple est l'approximation proposée par [Wigner, 1932] où le coefficient de transmission prend la forme suivante :

$$c(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h \text{Im}(v^\ddagger)}{K_B T} \right)^2 \quad (\text{V. 26})$$

Où $v^\ddagger$ est la fréquence imaginaire associée à la coordonnée de réaction. L'approximation de Wigner fonctionne bien si, $h \text{Im}(v^\ddagger) \ll K_B T$.

Une approximation plus précise a été proposée par [Skodje et Truhlar, 1981] et s'écrit :

$$\emptyset \quad \text{Pour} \quad a \geq b$$

$$c(T) = \frac{bp/a}{\sin(bp/a)} - \frac{b}{a-b} \exp[(b-a)(\Delta V^* - V)] \quad (\text{V. 27})$$

Ø Pour $a \leq b$

$$c(T) = \frac{b}{b-a} [e^{[(b-a)(\Delta V^* - V)]} - 1] \quad (\text{V. 28})$$

Avec $a = \frac{2p}{h \operatorname{Im}(v^\ddagger)}$, $b = \frac{1}{K_B T}$ et $v^\ddagger$ est la fréquence imaginaire associée à la coordonnée de

réaction. ΔV^* est la différence d'énergie potentielle (incluant la ZPE) entre la structure du TS et le réactif. $V = 0$ pour une réaction exothermique et pour une réaction endothermique, V correspond à la différence d'énergie (incluant la ZPE, Zéro point énergie) entre réactifs et produits. Pour ce travail l'effet tunnel est directement inclut par le package Chemrate.

V.6. 4 Constantes de vitesse : loi d'Arrhenius modifiée

Pour calculer une constante de vitesse pour un processus élémentaire à une température donnée on doit effectuer les tâches suivantes :

- 1- Optimisation l'énergie minimale du réactif, du complexe, du produit et de l'état de transition.
- 2- Calcul des fréquences (hessiennes, les fréquences multipliées par un facteur d'échelle, et traitement des rotors).
- 3- Calcul des enthalpies de formation du réactif et du produit à l'aide de réactions isodesmiques pour obtenir l'enthalpie de réaction.
- 4- Enfin, le calcul de la constante de vitesse dans le cadre de la théorie TST/RRKM Master équation.

Les données cinétiques ont été obtenues en considérant une loi Arrhenius modifiée de la forme :

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{V. 29})$$

L'étude suivante concerne l'aspect méthodologique lié au calcul cinétique, au-delà de la théorie de l'état de transition (TST).

V. 6. 5 Influence de la température sur les vitesses de réaction

L'expérience montre que pour de nombreuses réactions, la variation de la constante cinétique k en fonction de T peut être ajustée par une relation du type (relation d'Arrhenius, 1889) donnée par l'équation :

$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (\text{V. 30})$$

Où A et E_a sont des paramètres caractéristiques de la relation (R est la constante des gaz parfaits). E_a a la dimension d'une énergie appelée l'énergie d'activation d'Arrhenius. A a la dimension de k (temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 1), (concentration. temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 2...) appelé le facteur pré-exponentiels d'Arrhenius (ou facteur de fréquence).

Dans l'équation (V.30), A et E_a sont définis comme des constantes empiriques indépendantes de T . Les approches théoriques aboutissent, elle, à une expression similaire à l'expression d'Arrhenius, mais avec A est fonction de T . Lorsque $E_a \gg RT$ (ce qui est généralement le cas), l'approximation A est une constante est une approximation satisfaisante. Néanmoins, lorsque la réaction est étudiée sur une plage de températures importante (ou lorsque E_a est faible), la dépendance de A avec T doit être prise en compte. On utilise alors généralement la forme:

$$K = BT^n e^{-E_a / RT} \quad (\text{V. 31})$$

Où B , n et E_a sont des constantes indépendantes de T [Robert Delmas et al., 2005].

V. 6. 6 Influence de la pression sur les vitesses de réaction

Des corps tiers (habituellement notés M) sont parfois impliquées dans le mécanisme de certaines réactions, par exemple: $A + B + M \rightarrow C + M$

Ces corps tiers ne participent à la réaction que par transfert d'énergie lors des collisions. Pour les études atmosphériques, M représente essentiellement N_2 , O_2 , sa concentration C_M et directement liée à la pression P selon la loi des gaz parfaits : $C_M = P/RT$ [Robert Delmas et al., 2005].

V. 7 Les outils de calculs

V. 7. 1 Logiciel Gaussian [Frisch et al., 2003]

Le logiciel Gaussian est un code de modélisation dédié aux calculs théorique. Ce logiciel nous permet de modéliser :

- Ø la réactivité et des spectres de grosses molécules.
- Ø les propriétés magnétiques (déplacement chimiques, constantes de couplage RMN, ...)
- Ø des rotations optiques de molécules chirales.
- Ø les énergies grâce aux méthodes simples Hartree-Fock et Coupled Cluster, mais nous ouvre aussi la possibilité d'affiner notre analyses grâce à des méthodes de haute-précision telles que G3 et CBS-QB3.
- Ø les spectres de vibrations (Raman pré et non résonantes), les couplages vibration/rotation.

V. 7. 2 Logiciel ChemRate [Mokrushin 2006]

Logiciel ChemRate permet de calculer les propriétés thermodynamiques et des constantes de vitesse d'une réaction à différentes températures et pressions par :

- Ø les théories statistiques,
- Ø la méthodologie RRKM (du nom de ses auteurs : Rice, Ramsperger, Kassel et Marcus)Rice-Ramsperger-Kassel- Markus) ; est un modèle cinétique qui permet de rendre compte des effets de la pression et de la température sur la constante de vitesse,
- Ø transfert d'énergie par collision,
- Ø l'équation de Master pour pallier l'approximation « collision forte » du modèle RRKM,
- Ø calcul des fonctions de partition.

V. 8 Etude théorique du mécanisme de la réaction hydroxycarbonyls avec Cl et OH

V. 8. 1 Intérêt de l'étude théorique

Notre objectif est d'étudier le mécanisme de la réaction hydroxycarbonyls avec le radical OH et l'atome de Chlore. De façon général la compréhension du mécanisme d'une réaction passe par la détermination du chemin réactionnel. Connaitre la surface d'énergie

potentielle nécessite en premier lieu l'obtention de géométries optimisées de point stationnaires qui correspondent soit à des états de transition, soit à des structures stables. Nous pouvons alors en déduire que la barrière d'énergie de chaque processus est le mécanisme le plus favorable.

Les calculs théoriques sont utilisés dans le domaine de la réactivité en raison de leur capacité à explorer des voies réactionnelles inconnues et inaccessible par l'expérience et d'estimer les constantes de vitesse associées. L'utilisation des méthodes de la chimie quantique constitue donc un moyen très efficace pour étudier les hydroxycarbonyls et leurs réactions avec X(OH, Cl). Elles devraient permettre, d'une part, de déterminer de façon précise les données thermodynamiques et cinétiques associées à ces espèces et à leurs réactions et d'autre part, de Mieux comprendre la réactivité de ces systèmes.

La méthodologie employée dans le présent travail a été utilisée pour d'écrire les cinétiques et les mécanismes des réactions d'abstraction-H en phase gazeuse à partir de plusieurs composés organique volatils. [Galano et al., 2005; Galano et al., 2004; Mora-Diez et al., 2001; Alvarez-Idaboy et al., 2001; Bravo-Perez et al., 2002; Bravo-Perez et al., 2002; Alvarez-Idaboy et al., 2004]. Il a été montré que il y a d'excellent accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour un grand panel de réactions. Chaque chemin d'abstraction-H a été modélisé selon le mécanisme impliquant la formation d'un intermédiaire complexe stable et thermalysé dans la voie d'entrée de la réaction.

Des études théorique récentes [Alvarez-Idaboy et al., 2001; Alvarez-Idaboy et al., 2000; Aloisio et al., 2000; Vasvári et al., 2001; Smith et al., 2002] proposent que les composés oxygénés et les composés insaturés réagissent avec OH où il a été établi que la présence d'un puit attractive entre les réactifs sur la surface d'énergie potentielle (SEP) influence la dynamique et ainsi le cours de la réaction. Le but de ce travail est d'étudier en détail les réactions de X (OH, Cl) avec trois composés hydroxyacétone (HAC), 3-hydroxy-2-butanone (3HB), 4-hydroxy-2-butanone (4HB) en assumant la méthodologie citée ci-dessus.

Les calculs théoriques ont été effectués avec deux programmes différents: Avec logiciel Gaussian 03 [Frisch et al., 2003] nous avons réalisé une optimisation de la géométrie des minima, complexes et états de transition au niveau DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP sans restriction (unrestricted) [Becke, 1993]. La méthode composite de haut niveau CBS-QB3 [Montgomery et al., 1999] a été utilisée. L'analyse des fréquences de vibration a confirmé que toutes les structures de transition (TS) ont une fréquence imaginaire. Et avec le logiciel ChemRate [Mokrushin et al., 2006] pour les calculs cinétique, et la

détermination des constantes de vitesse en phase gazeuse des réaction étudiée en fonction de la température.

L'utilisation de logiciel ChemRate nécessite l'utilisation, au préalable logiciel Gaussian pour obtenir les paramètres cinétiques.

Dans tous les cas, l'étude d'une réaction chimique nécessite l'usage de méthodes d'évaluation de l'énergie du système prenant en compte la nature quantique de la liaison chimique. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, dans la recherche de géométries, notamment d'état de transition (TS) comme un bon accord entre précision et temps de calcul. Dans le cas des calculs des différents états de transition, nous avons utilisé la méthode QST3 par défaut qui se fonde sur l'algorithme de Berny [Bernhard et al.,1982]. Les structures moléculaires des composés hydroxycarbonyls étudiés sont regroupées dans la **(figure V. 1)**.

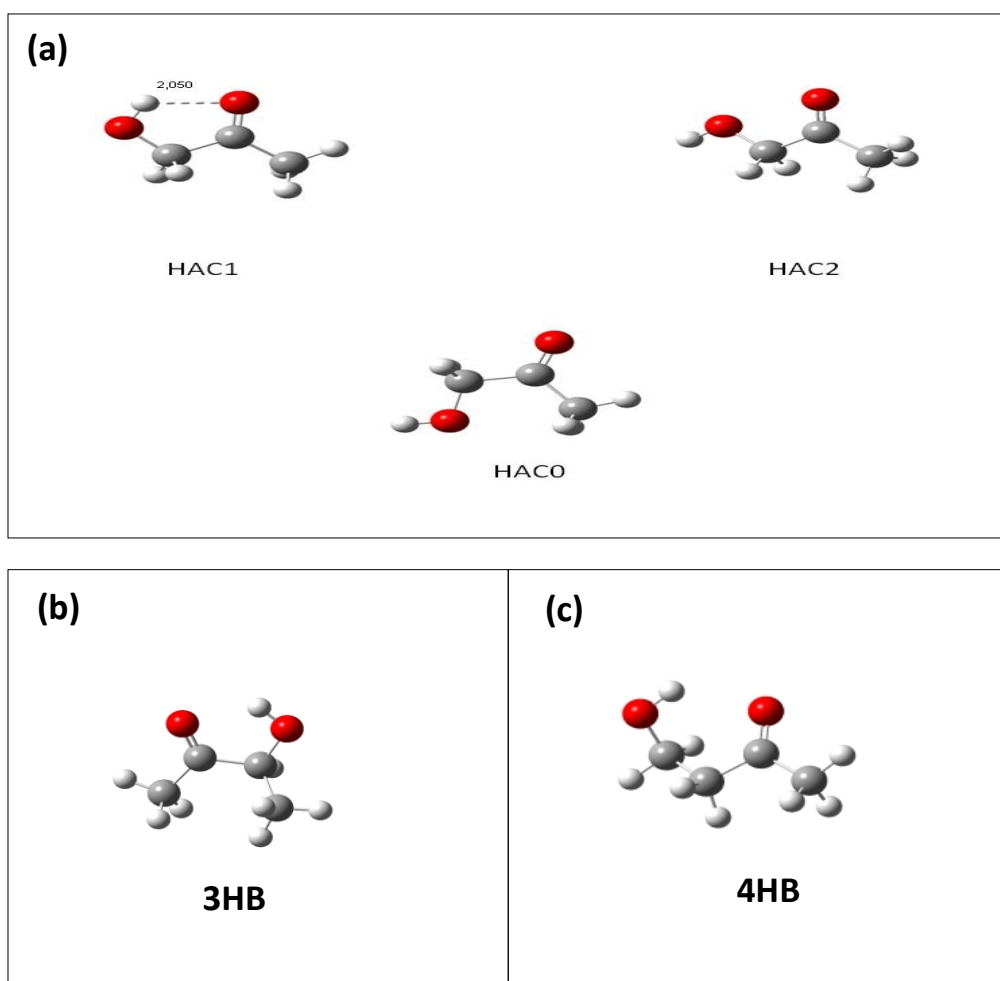


Figure V. 1 Structures moléculaires des composés étudiés. **(a)** Hydroxycétone (les différents conformères), **(b)** 3-hydroxy-2-butanone, **(c)** 4-hydroxy-2-butanone.

V. 8. 2 Les travaux publiés sur les composés hydroxycarbonylés

La seule étude théorique trouvée dans la littérature concerne la réaction de l'hydroxyacétone avec le radical OH est l'étude de [Galano, 2006].

Aucune étude théorique n'a été effectuée concernant les réactions de 3HB (3-hydroxy-2-butanone) et 4HB (4-hydroxy-2-butanone) avec le radical OH et avec l'atome de chlore.

V. 8. 3 Les travaux théoriques de Galano, A. (2006)

Galano et al. Ont effectué une étude théorique avec logiciel Gaussian 98 sur la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène l'hydroxyacétone (HAC) par le radical OH au niveau DFT avec la fonction hybride BHandHlyp/6-311++G (d, p). Les constantes de vitesses ont été calculées dans un intervalle de températures allant de 280 à 500 K.

La constante de vitesse, dérivée de l'expression d'Arrhenius, se présente sous la forme :

$$k = 1,37 \times 10^{-14} (T / 298K)^{3,40} e^{13,49 [KJ / mol] / RT} (cm^3 \text{molécule}^{-1} s^{-1})$$

Et la constante de vitesse obtenue à température ambiante $T=298,15$ K, qui en bon accord aux différentes études expérimentales, égale à :

$$k_{(HAC+OH)} = 3,15 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} s^{-1}.$$

V. 9 Réaction de l'hydroxycétone avec le chlore atomique

V.9.1 Détermination de la structure de l'hydroxyacétone (HAC) en phase gazeuse

V. 9. 1.1 Calculs de structure

Le calcul implique un examen de la compétition entre trois voies d'abstraction d'un atome d'hydrogène. Pour les conformères HAC0, HAC1 et HAC2 (**Figure V. 1**), il existe trois sites d'abstraction possible (**Figure V.2**). Dans le cas de HAC, la réaction d'abstraction peut avoir lieu soit au niveau du groupe (CH₃), (CH₂) ou (OH).

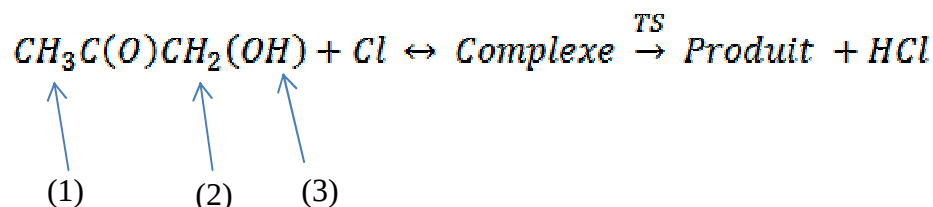
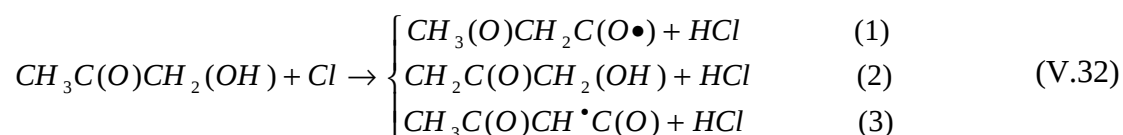


Figure V. 2 Sites pour l'abstraction d'un hydrogène par l'atome de chlore dans le composé HAC.

Les états de transitions (TS) sont caractérisés par un alignement linéaire de l'atome de chlore près de l'hydrogène à abstraire. La réaction d'abstraction passe par deux étapes. Dans la première, l'atome de chlore s'approche du composé HAC pour former un complexe intermédiaire (HAC-Cl) plus stable que les réactifs. Dans la seconde étape de la réaction l'intermédiaire complexe, se dissocie pour donner un produit de réaction après avoir traversé une barrière représentée par un état de transition.



Les tableaux 1, 2, 3 et 4 présentent les énergies des réactifs, complexes, états de transitions et des produits d'espèces impliquées dans le mécanisme.

Les enthalpies expérimentales disponibles dans la littérature sont en bon accord avec les enthalpies de formations théoriques sauf pour les radicaux qui sont des espèces pour lesquelles les enthalpies expérimentales ne sont pas publiées ou non encore obtenues. Ce qu'il faut noter dans **le tableau 1** est l'écart qui sépare les conformères de l'hydroxycetone, en effet selon la distribution de Boltzmann ($\exp(-\Delta E/k_B T)$) un écart de 0.1 kcal entre deux conformères donnerait une population de 99.9999 % constituée exclusivement du plus stable, or dans notre cas l'écart est plus important et atteint plus de 6 kcal en faveur du conformère HAC1.

V. 9. 1.2 Discussion énergétique

Le profil énergétique de toutes les espèces impliquées dans les réactions d'abstraction (HAC0 +Cl), (HAC1+ Cl) et (HAC2+Cl) sont représentées dans les (Figures V.3, V. 4 et V.5). Deux voies du mécanisme de la réaction de HAC avec l'atome Cl sont exothermiques, voie (1) et voie (2). La voie (3) présente une endothermicité apparente et concerne l'abstraction de l'hydrogène de la fonction hydroxyle (endothermicité comprise entre 2 et 12 kcal/mole). Néanmoins les voies (2) et (3) présentent des barrières très hautes en énergie.

Pour les conformères HAC0, HAC1 et HAC2, il existe trois sites d'abstraction à partir des groupes (-CH₂-), (-CH₃) et (-OH), en passant par les complexes (HAC0-C1, HAC0-C2, et HAC0-C3,) pour HAC0 ; (HAC1-C1, HAC1-C2, et HAC1-C3) pour HAC1; (HAC2-C1, HAC2-C2, et HAC2-C3,) pour HAC2. Avec un gain d'énergie respective de -0.5, 1.3 et 4.9 Kcal/mol pour HAC0 ; de -1.4, 2.3 et 5.7 Kcal/mol pour HAC1 et de -1.5, 2.7 et -16.4 Kcal/mol pour HAC2 respectivement.

Les complexes (HAC0-C1, HAC0-C2, HAC0-C3, HAC1-C1, HAC1-C2, HAC1-C3, HAC2-C1, HAC2-C2 et HAC2-C3) sont caractérisés par des distances H ...Cl variant de 2,010 à 2,670 Å et un angle Cl-H-C variant de 150° à 180° (Figure V.6). Par ailleurs, on note que dans certain chemin réactionnel l'intermédiaire formé est moins stable que le réactif de départ, cela est due au rapprochement faiblement répulsives (pas de gain d'énergie). Mais ces complexes respectent le standard de la liaison hydrogène (HAC0-C1, HAC1-C1, HAC2-C1 et HAC2-C3).

Pour les états de transition, pour chaque conformère nous avons localisé trois états de transition, formés à partir des complexes intermédiaires cités ci-dessus (Figure V.7). En effet, TS01, TS02 et TS03 pour HAC0 ; TS11, TS12 et TS13 pour HAC1 ; TS21, TS22 et TS23 pour HAC2 ; respectivement (l'abstraction d'hydrogène de groupe CH₃-) (l'abstraction d'hydrogène de groupe CH₂-) (l'abstraction d'hydrogène de l'hydroxyle OH) représentent les états de transitions reliés aux produits HAC01, HAC02 et HAC03 pour HAC0; HAC11, HAC12 et HAC13 pour HAC1 ; HAC21, HAC22 et HAC23 pour HAC2. (Figure V.8)

Les hauteurs des barrières représentées par les états de transition TS01, TS02, TS03, TS11, TS12, TS13, TS21, TS22 et TS23 sont égales respectivement à 3.0, 47.8, 34.0 kcal/mole pour HAC0, à -2.1, 32.4, 43.5 kcal/mole pour HAC1 et à 3.2, 29.4, 33.7 kcal/mole pour HAC2. Un seul état de transition se trouve en dessous des réactifs, il s'agit de TS11 qui présente un gain d'énergie de 2.1 kcal/mole pour HAC1+Cl. De ce fait ce chemin réactionnel se produit sans barrière d'énergie.

Les états de transitions sont caractérisés par les distances H...Cl variant de 1.450 à 1,740 Å et des distances C...H variant de 1.600 à 1.680 Å (Figure V.7). L'angle Cl...H-C pour ces complexes de transition est compris entre 170 et 180°

Dans la Figure V.8, nous avons présentés les différents radicaux hydroxycetonyls formés lors de l'abstraction d'atome d'hydrogène par le chlore atomique. Au total 9 radicaux sont susceptibles de se former lors de cette réaction.

Tableau V. 1 Energies des reactifs: En hartrees (*E*) obtenues par la méthode DFT. CBS-H Enthalpie à 2 98.15 K. CBS-G Gibbs energie libre à 298.15 K. CBS-E energie. CBS (0 K) energie à 0 K. ^a Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^b Energie d'atomization en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d Enthalpie de formation expérimentale à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ⁽¹⁾ CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003.

structure	E	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS-0K	^a ΔH°f(0K)	^b D0	^c ΔH°f _{298K}	^d ΔH°f _{298K} exp
HAC0	-268,373057	-267,950216	-267,991204	-267,95116	-267,958438	-81,4	1019,1	-85,1	
HAC1	-268,37843	-267,95606	-267,99579	-267,95701	-267,96400	-84,9	1022,6	-88,8	-89,1
HAC2	-268,368834	-267,9461	-267,987123	-267,947044	-267,954361	-78,8	1016,5	-82,5	
CI	-460,16576	-459,68129	-459,69932	-459,67646	-459,68499	28,6	0,0	29,8	

Table V.2 Energies des états de transitions: En hartrees (*E*) obtenues par la méthode DFT. CBS-H Enthalpie à 2 98.15 K. CBS-G Gibbs energie libre at 298.15 K. CBS-E energie. CBS (0 K) energie à 0 K. ^a Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^b Energie d'atomization en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d Enthalpie de formation expérimentale à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ⁽¹⁾ CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003.

TS'S	E	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS-0K	^a ΔH°f(0K)	^b D0	^c ΔH°f _{298K}	^d ΔH°f _{298K} exp
TS01	-728,5364	-727,6267	-727,6675	-727,6276	-727,6348	-47,4	1013,6	-52,3	
TS02	-728,4689	-727,5553	-727,5957	-727,5562	-727,5633	-2,5	968,8	-7,5	
TS03	-728,4967	-727,5774	-727,6183	-727,5783	-727,5856	-16,5	982,8	-21,3	
TS11	-728,5500	-727,6407	-727,6843	-727,6416	-727,6496	-56,7	1023,0	-61,1	
TS12	-728,4954	-727,5857	-727,6256	-727,5867	-727,5935	-21,5	987,8	-26,6	
TS13	-728,4854	-727,5680	-727,6091	-727,5690	-727,5761	-10,6	976,9	-15,5	
TS21	-728,5314	-727,6223	-727,6642	-727,6232	-727,6308	-44,9	1011,2	-49,5	
TS22	-728,4897	-727,5806	-727,6207	-727,5815	-727,5885	-18,3	984,6	-23,4	
TS23	-728,4910	-727,5738	-727,6147	-727,5747	-727,5819	-14,2	980,5	-19,1	

Tableau V.3 Energies des complexes: En hartrees (E) obtenues par la méthode DFT. CBS-H Enthalpie à 298,15 K. CBS-G Gibbs energie libre at 298,15 K. CBS-E energie. CBS (0 K) energie à 0 K. ^a Enthalpie de formation à 298,15 K en kcal mol⁻¹. ^b Energie d'atomization en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c Enthalpie de formation à 298,15 K en kcal mol⁻¹. ^d Enthalpie de formation expérimentale à 298,15 K en kcal mol⁻¹. ⁽¹⁾ CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003.

Complexes	E	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS-0K	^a $\Delta H^{\circ}f(0K)$	^b D0	^c $\Delta H^{\circ}f_{298K}$	^d $\Delta H^{\circ}f_{298K}$ exp
HAC0-C1	-728,54502	-727,63078	-727,67900	-727,63172	-727,64070	-51,1	1017,4	-54,8	
HAC0-C2	-728,55272	-727,63353	-727,67960	-727,63447	-727,64314	-52,6	1018,9	-56,6	
HAC0-C3	-728,55104	-727,63805	-727,68506	-727,63899	-727,64804	-56,2	1022,5	-60,2	
HAC1-C1	-728,54696	-727,63510	-727,67891	-727,63604	-727,64396	-53,1	1019,4	-57,6	
HAC1-C2	-728,55878	-727,64106	-727,68703	-727,64200	-727,65051	-57,2	1023,5	-61,3	
HAC1-C3	-728,55783	-727,64645	-727,68885	-727,64740	-727,65481	-59,9	1026,2	-64,7	
HAC2-C1	-728,539181	-727,62504	-727,66889	-727,62598	-727,63394	-46,8	1013,1	-51,2	
HAC2-C2	-728,547134	-727,63007	-727,67337	-727,63101	-727,63876	-49,9	1016,2	-54,4	
HAC2-C3	-728,515559	-727,60119	-727,64320	-727,60214	-727,60982	-31,7	998,0	-36,3	

Table V. 4 Energies des produits: En hartrees (*E*) obtenues par la méthode DFT. CBS-H Enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs energie libre at 298.15 K. CBS-E energie. CBS (0 K) energie à 0 K. ^a Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^b Energie d'atomization en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d Enthalpie de formation expérimentale à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ⁽¹⁾ **CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003.**

PRODUITS	E	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS-0K	^a ΔH°f(0K)	^b D0	^c ΔH°f _{298K}	^d ΔH°f _{298K} exp
HAC01	-267,70026	-267,291875	-267,327749	-267,292819	-267,298512	-32,9	918,9	-36,6	
HAC02	-267,71708	-267,288204	-267,324272	-267,289148	-267,294791	-30,5	916,6	-34,3	
HAC03	-728,55104	-267,267194	267,304213	-267,268138	-267,274269	-17,6	903,7	-21,1	
HAC11	-267,71064	-267,30507	-267,34408	-267,30601	-267,31255	-41,7	927,7	-44,8	
HAC12	-267,72984	-267,32985	-267,36899	-267,33080	-267,33734	-57,2	943,3	-60,4	
HAC13	-267,75666	-267,27951	-267,31580	-267,28046	-267,28626	-25,2	911,2	-28,8	
HAC21	-267,71064	-267,28741	-267,32378	-267,28835	-267,29433	-30,2	916,3	-33,8	
HAC22	-267,71193	-267,31227	-267,35136	-267,31321	-267,31990	-46,3	932,3	-49,4	
HAC23	-267,73867	-267,27951	-267,31580	-267,28046	-267,28626	-25,2	911,2	-28,8	
HCI	-460,836722	-460,34491	-460,36610	-460,34586	-460,34822	-22,0	102,2	-22,0	-22,04

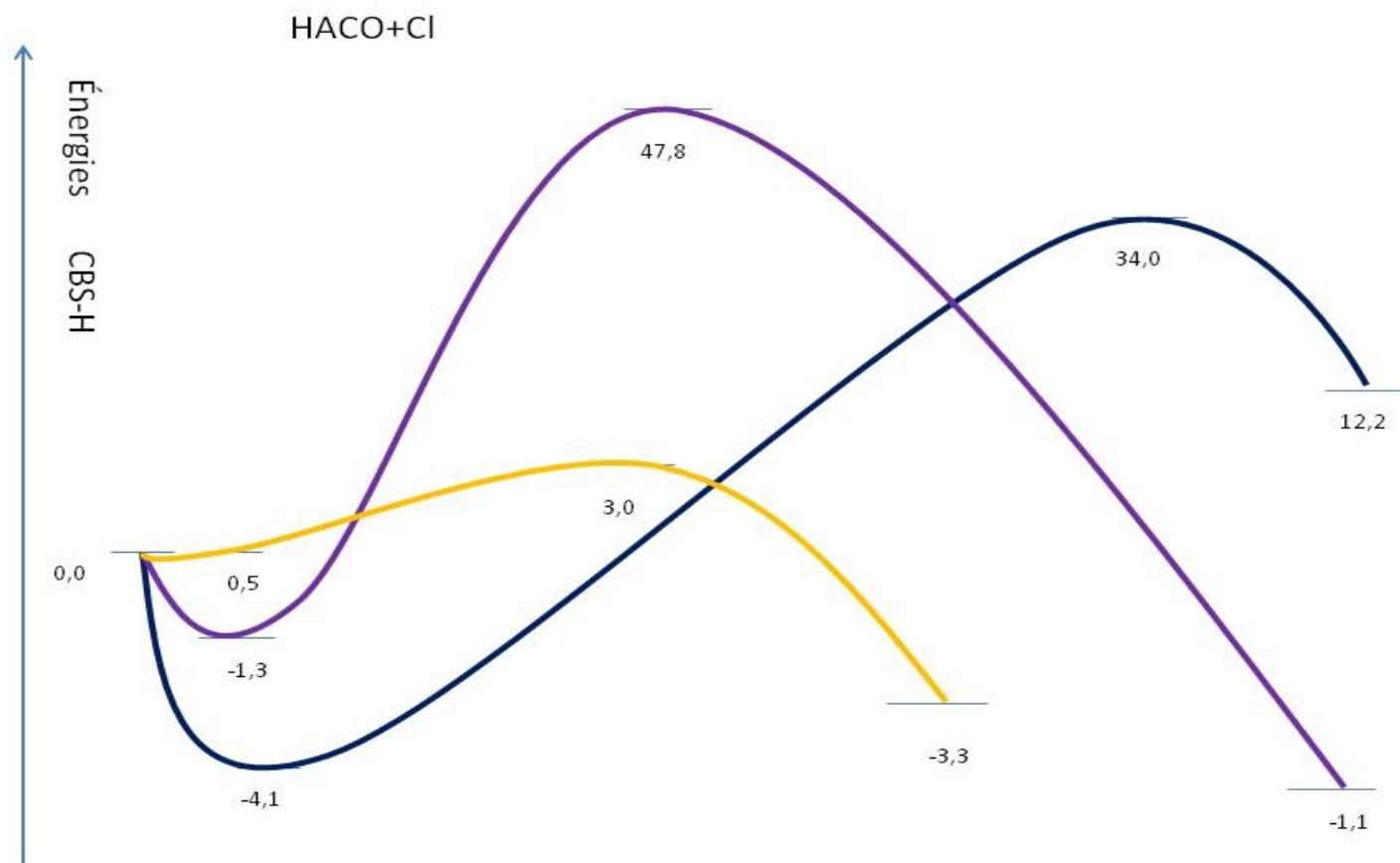


Figure V.3 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HACO avec Cl.

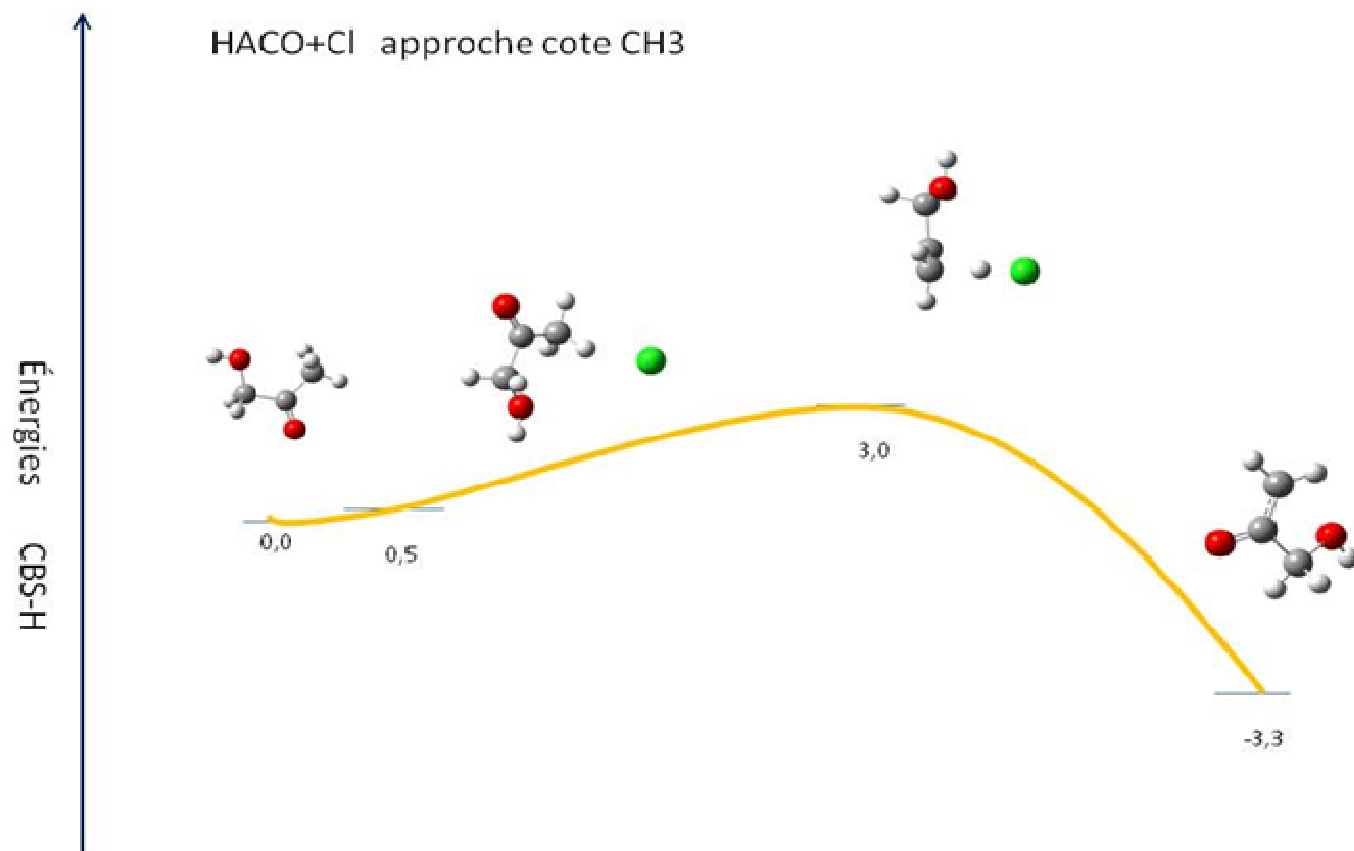


Figure V.3 .1 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HACO avec Cl voie I.

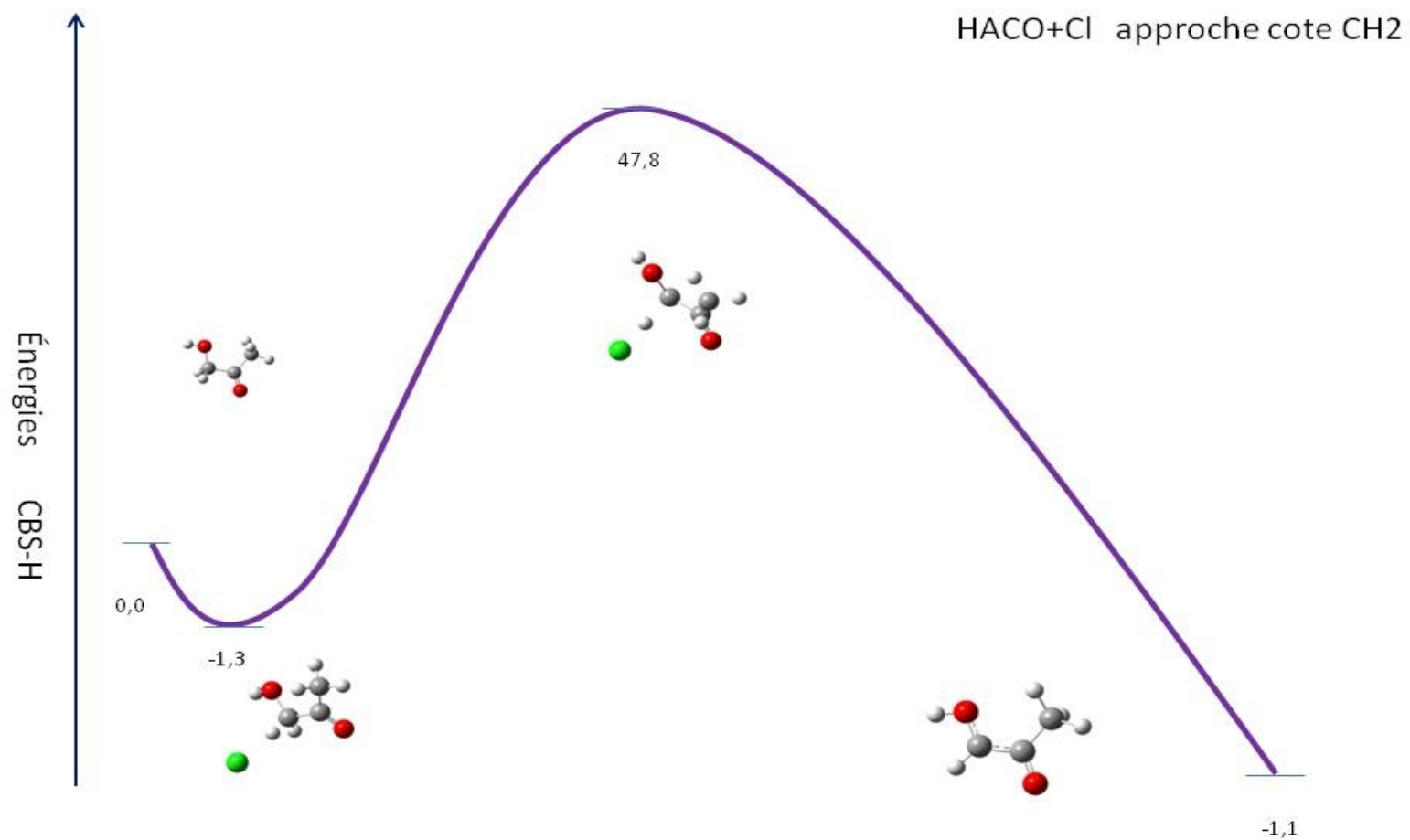


Figure V.3.2 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HACO avec Cl voie II.

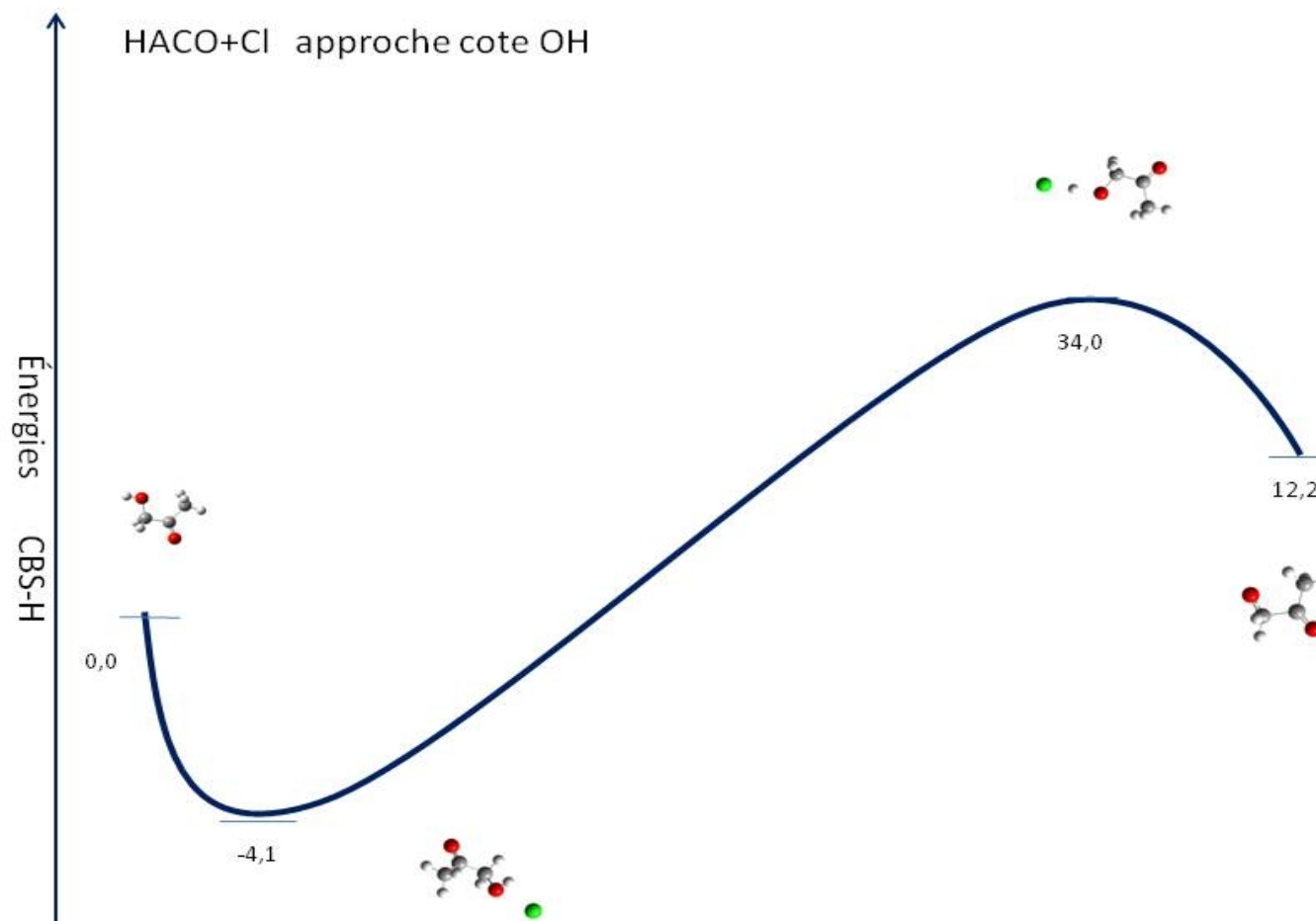


Figure V.3.3 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HACO avec Cl voie III.

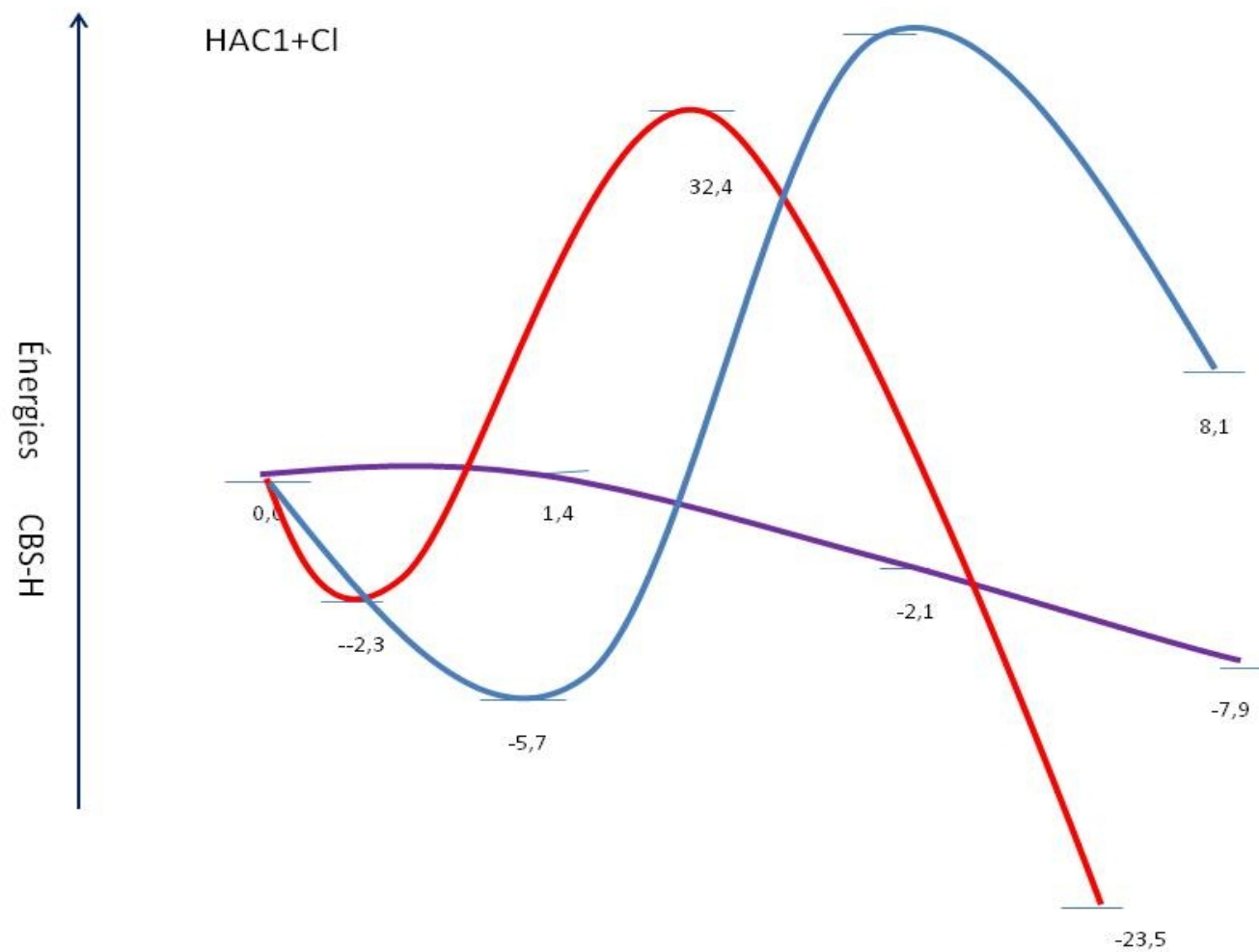


Figure V.4 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC1 avec Cl.

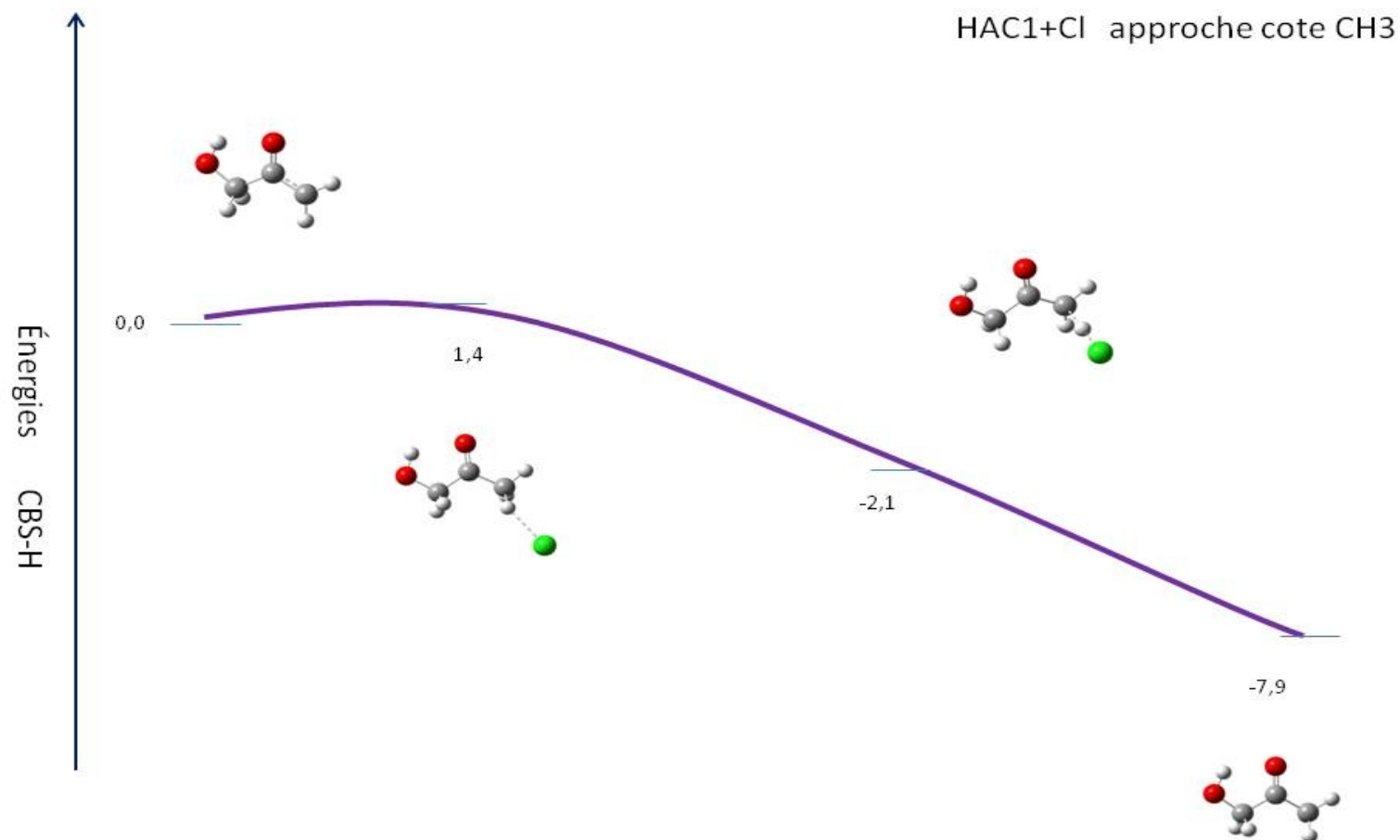


Figure V.4.1 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC1 avec Cl voie I.

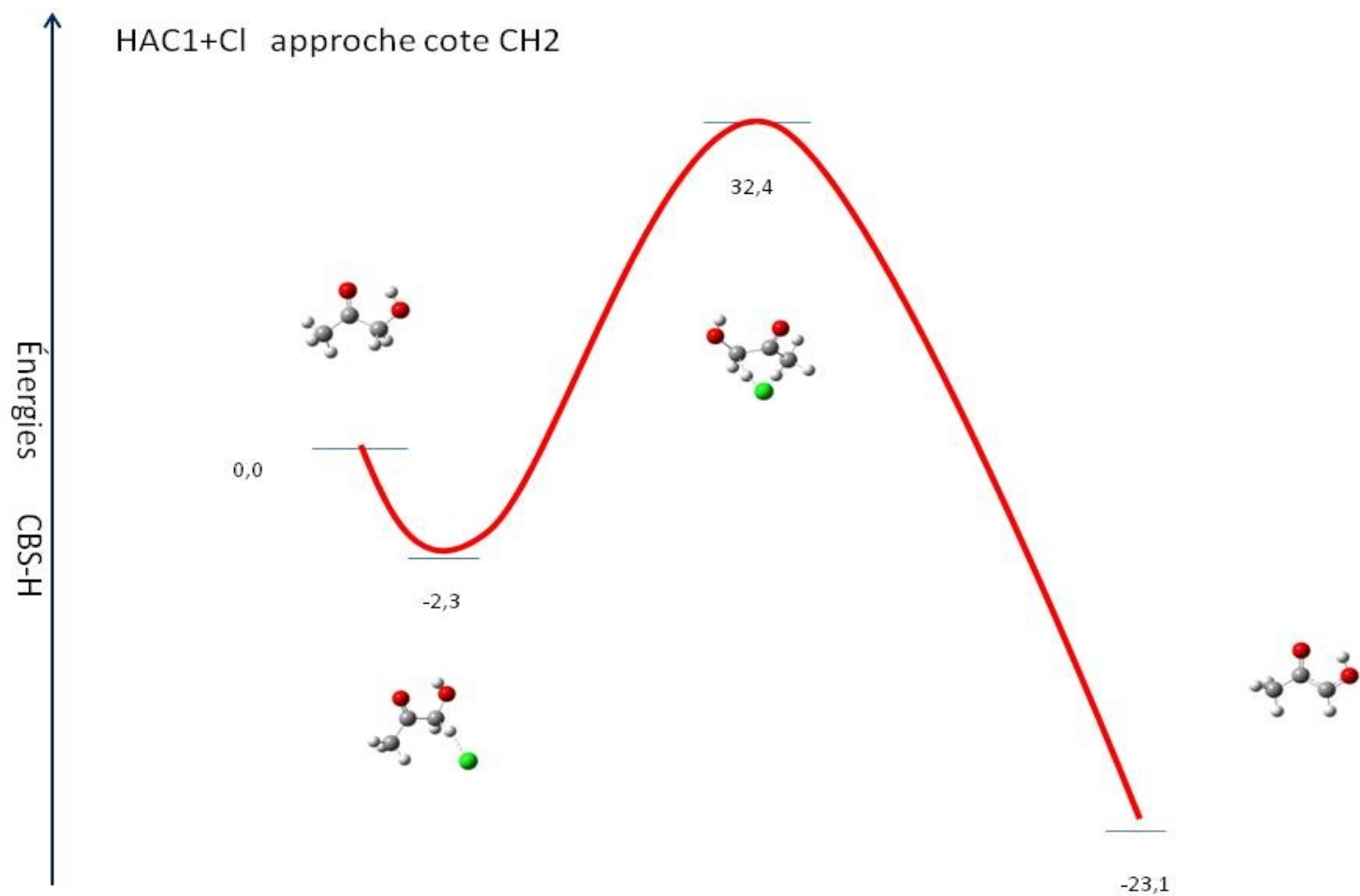


Figure V.4.2 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC1 avec Cl voie II.

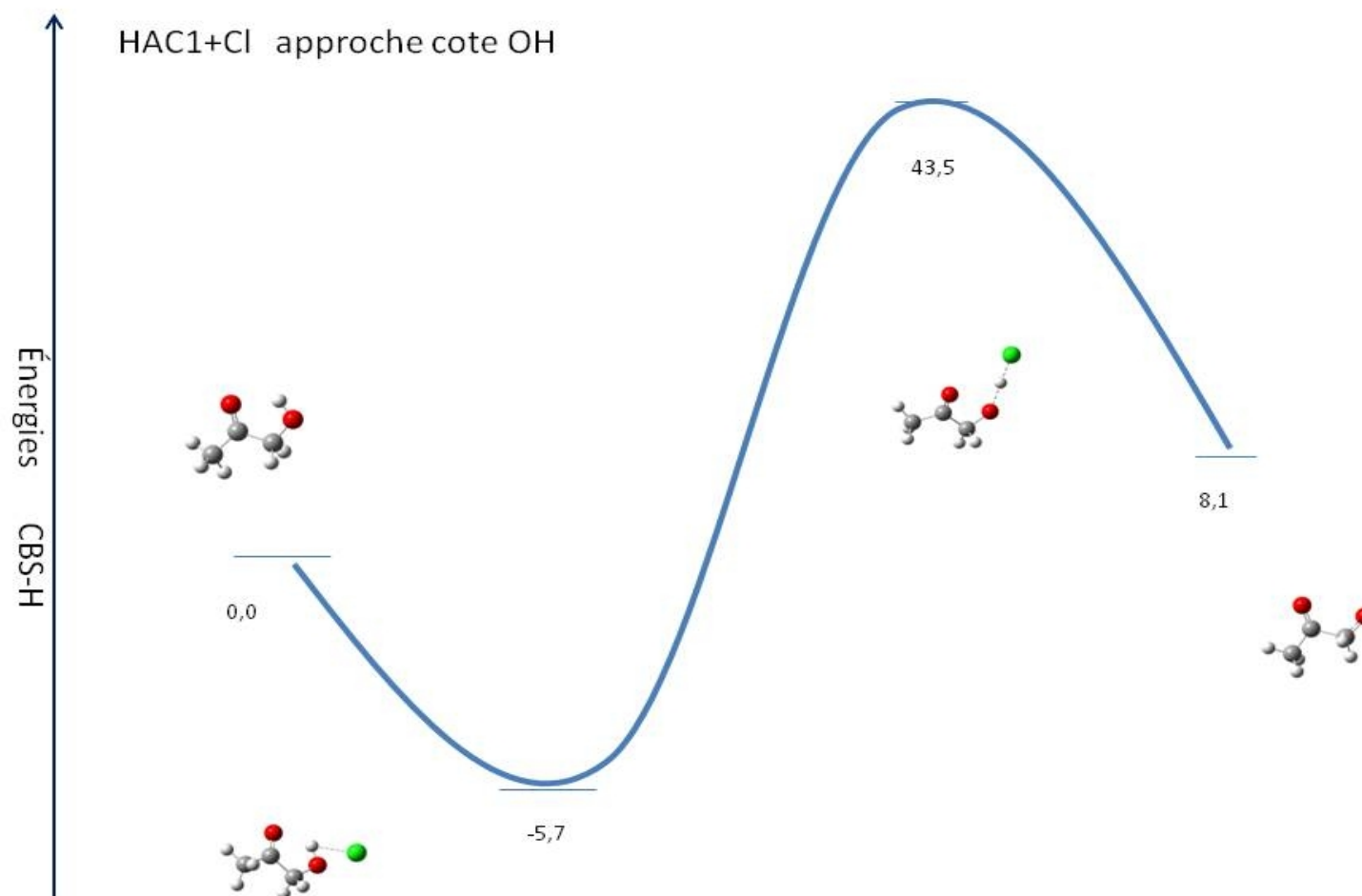


Figure V.4 .3 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC1 avec Cl voie III.

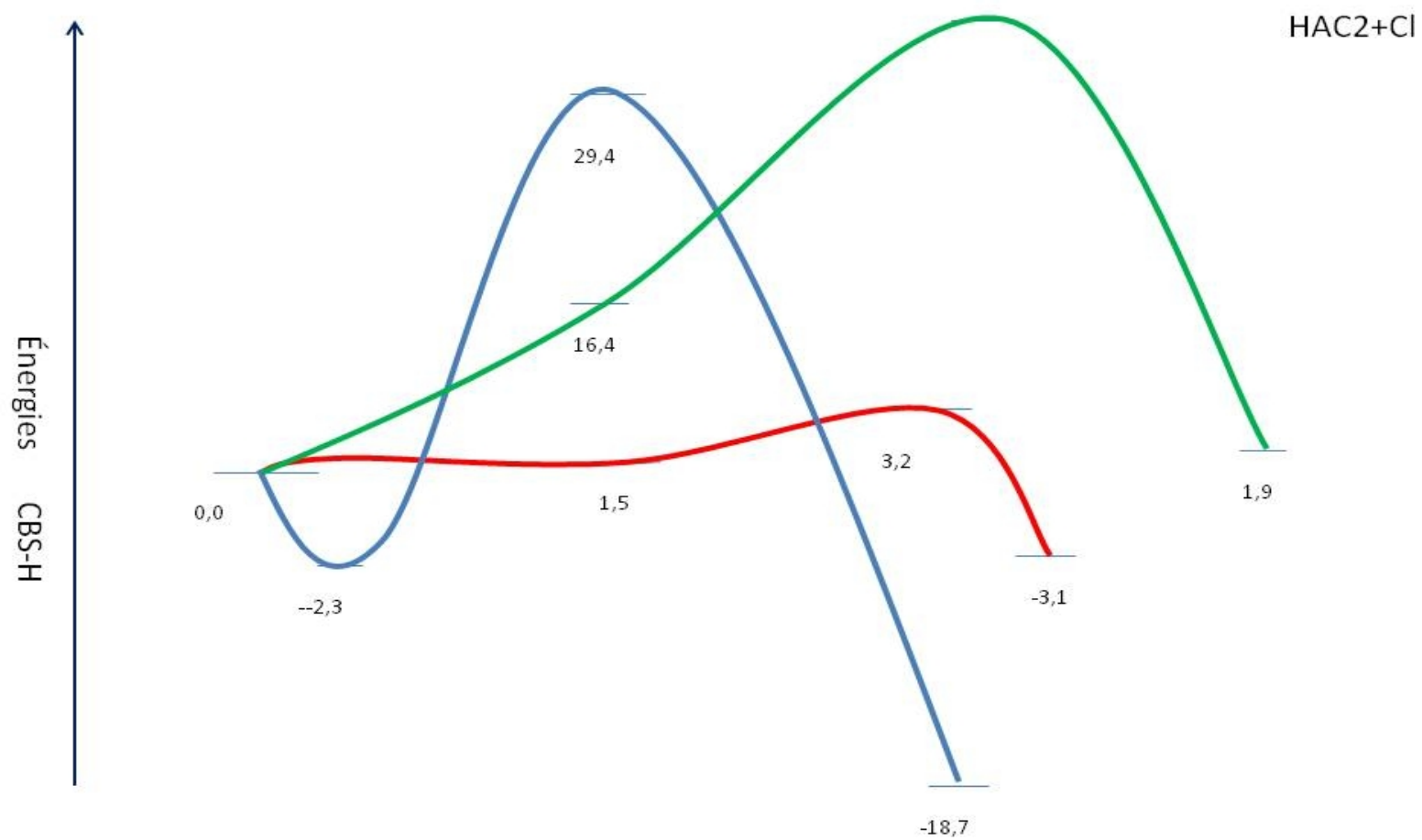


Figure V.5 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC2 avec Cl.

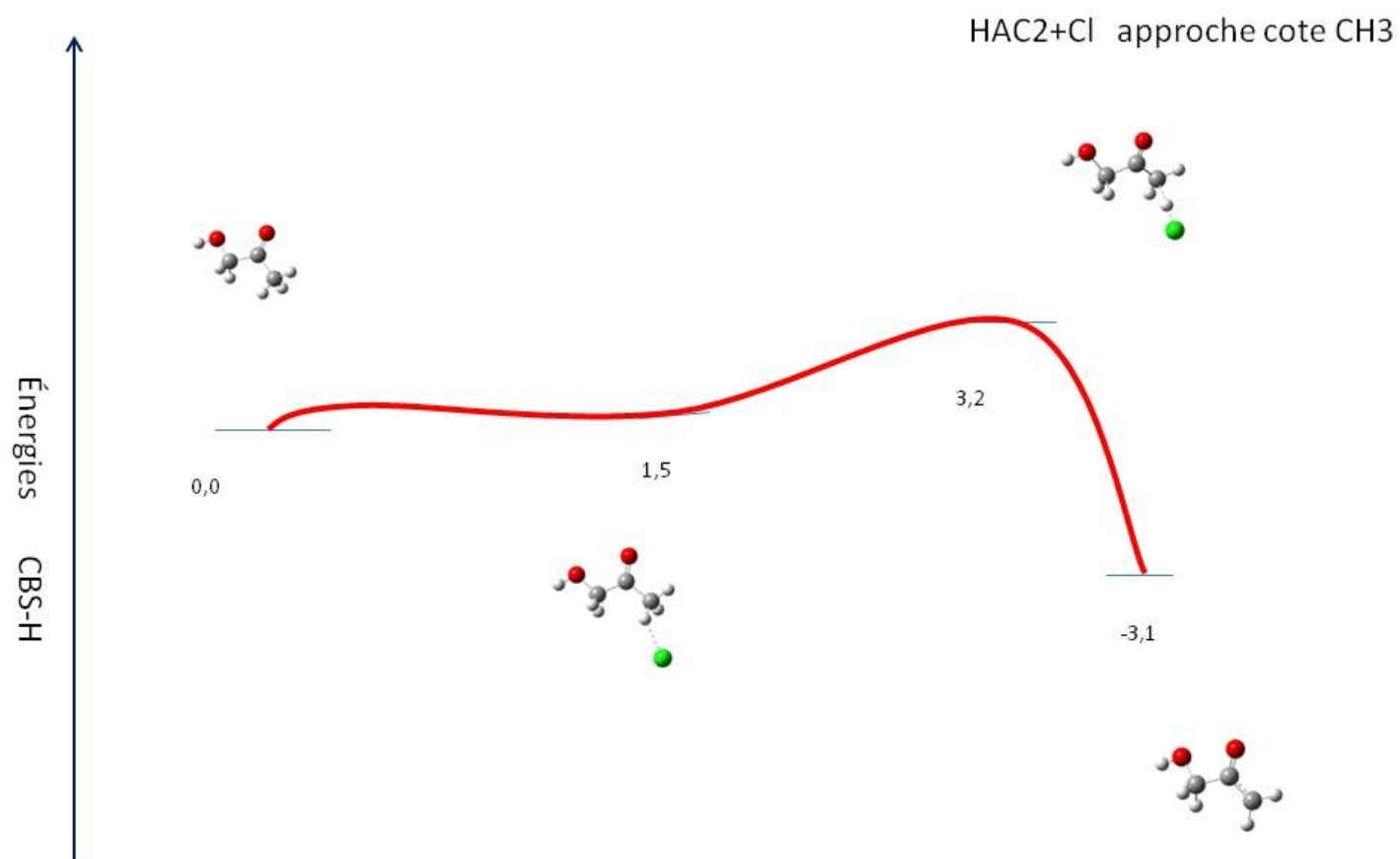


Figure V.5 1 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC2 avec Cl voie I.

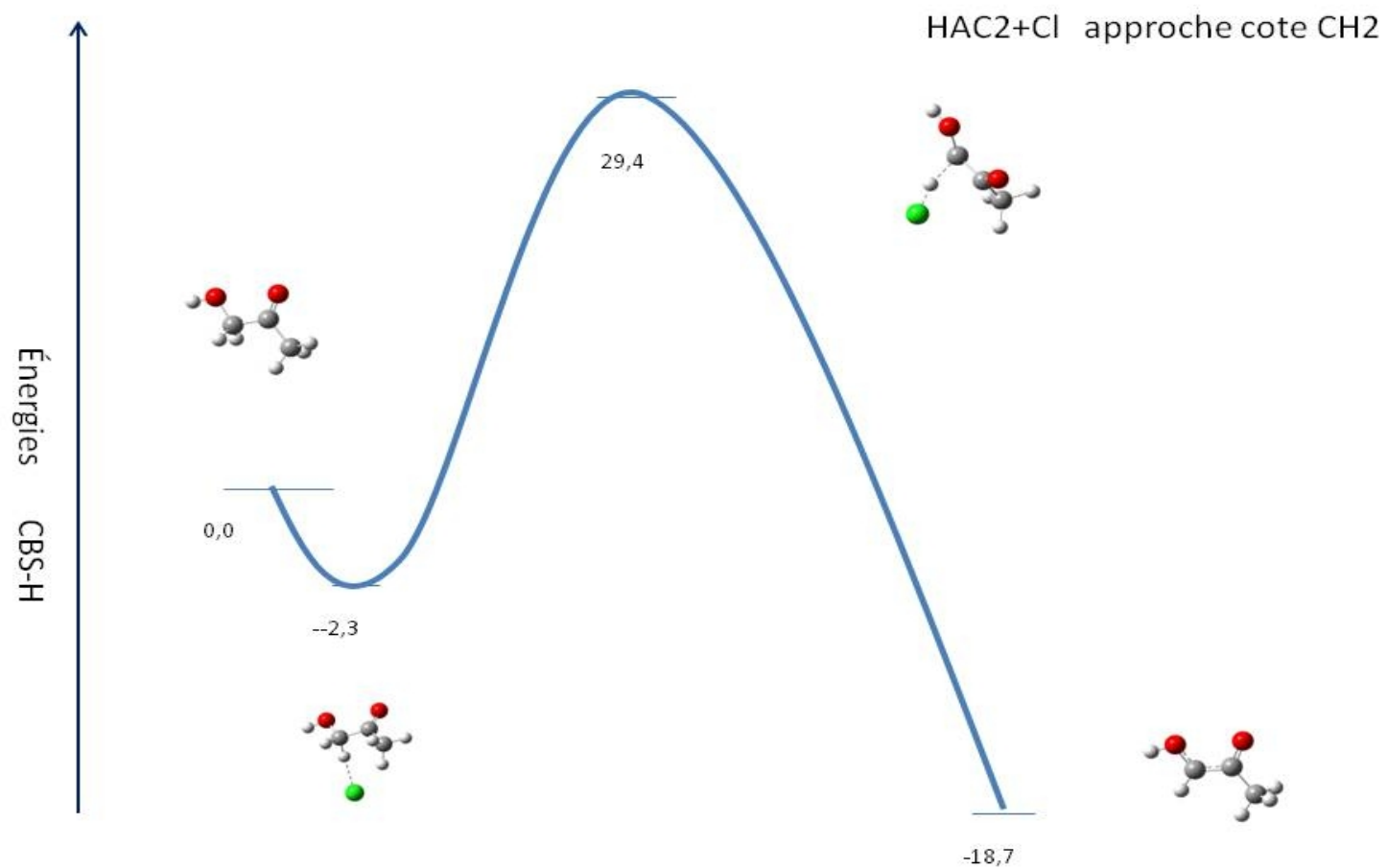


Figure V.5.2 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC2 avec Cl voie II.

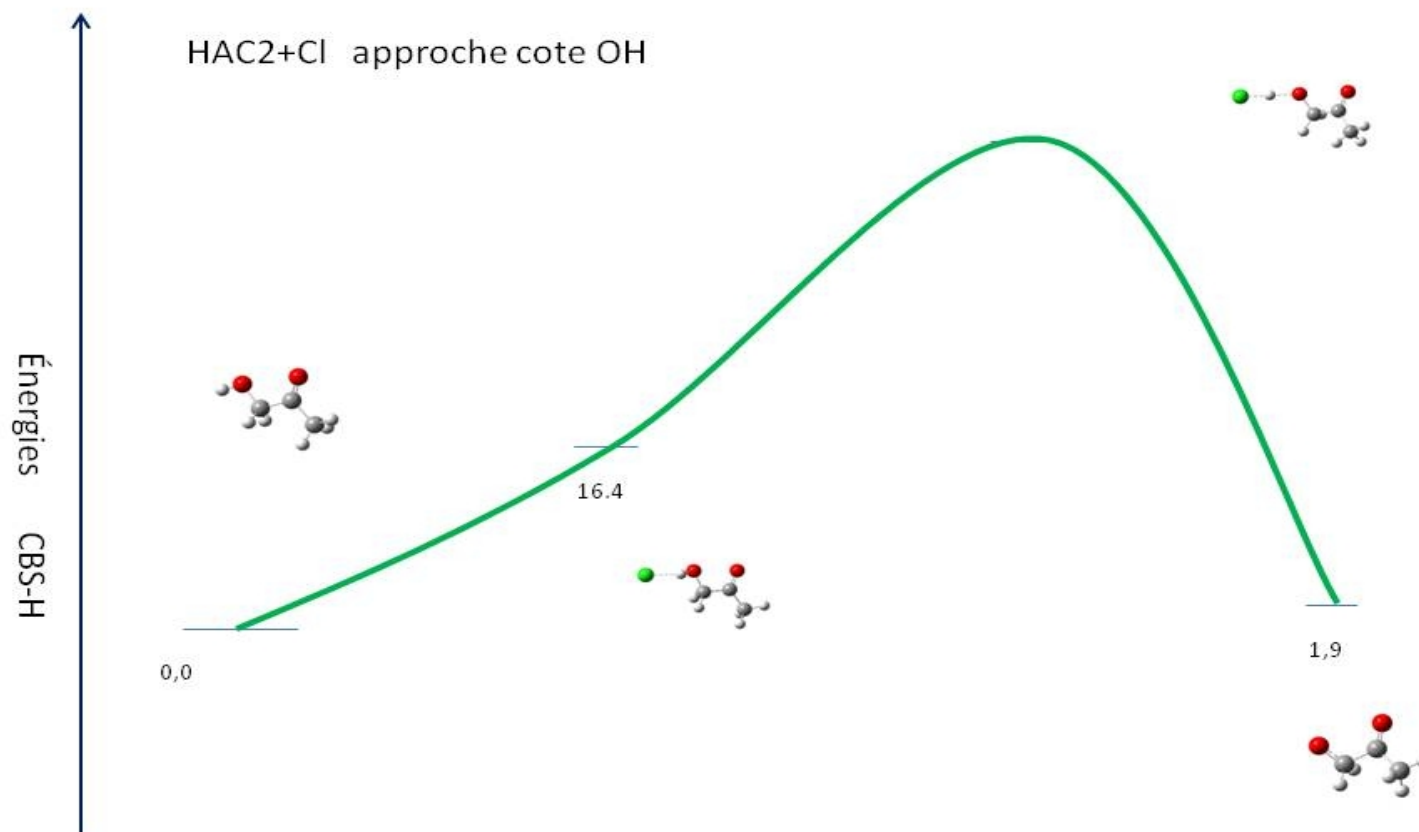


Figure V.5.3 Profil d'abstraction-H de la réaction du conformère HAC2 avec Cl voie III.

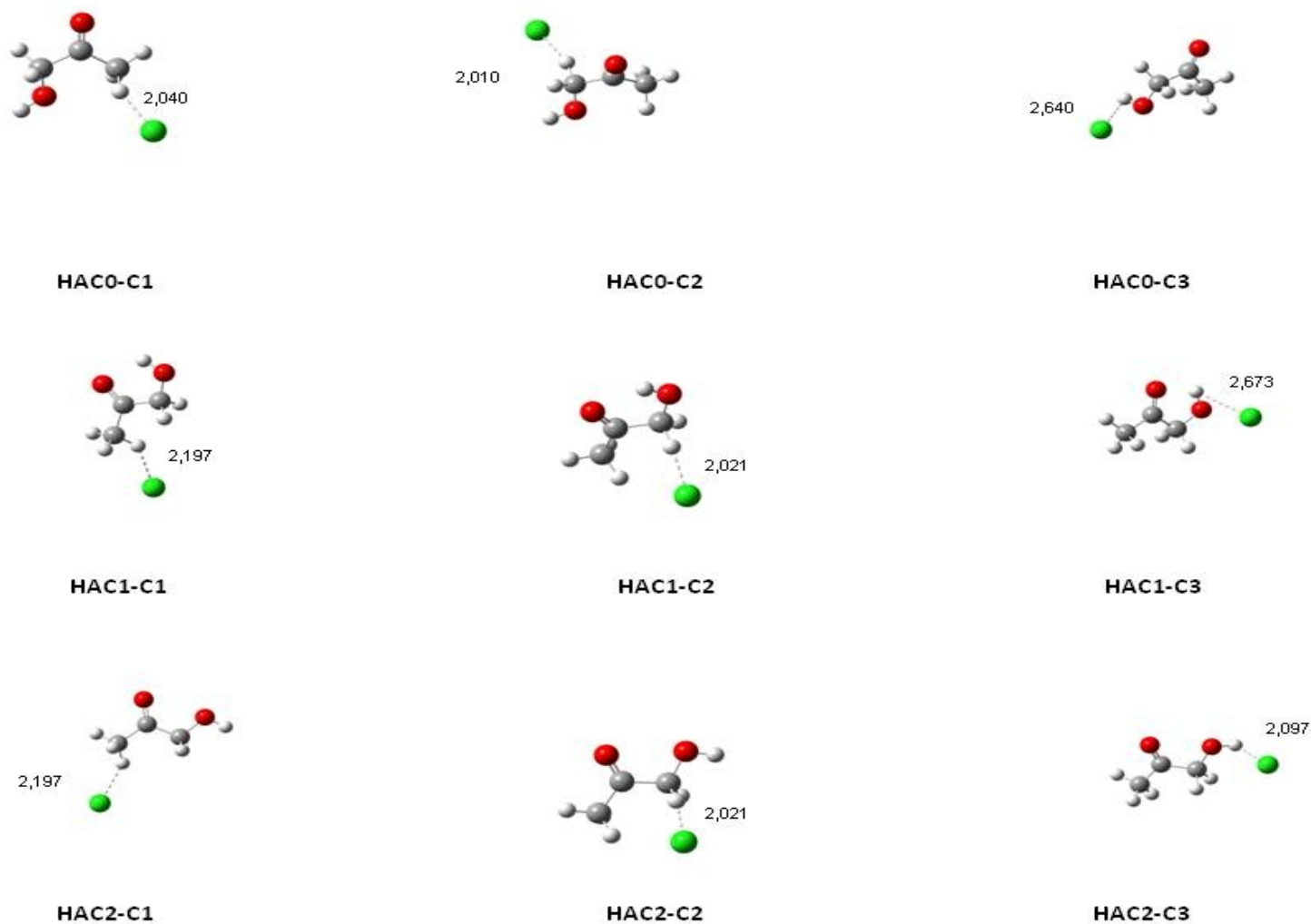


Figure V. 6 Structures des complexes impliqués dans le mécanisme de la réaction HAC+ Cl.

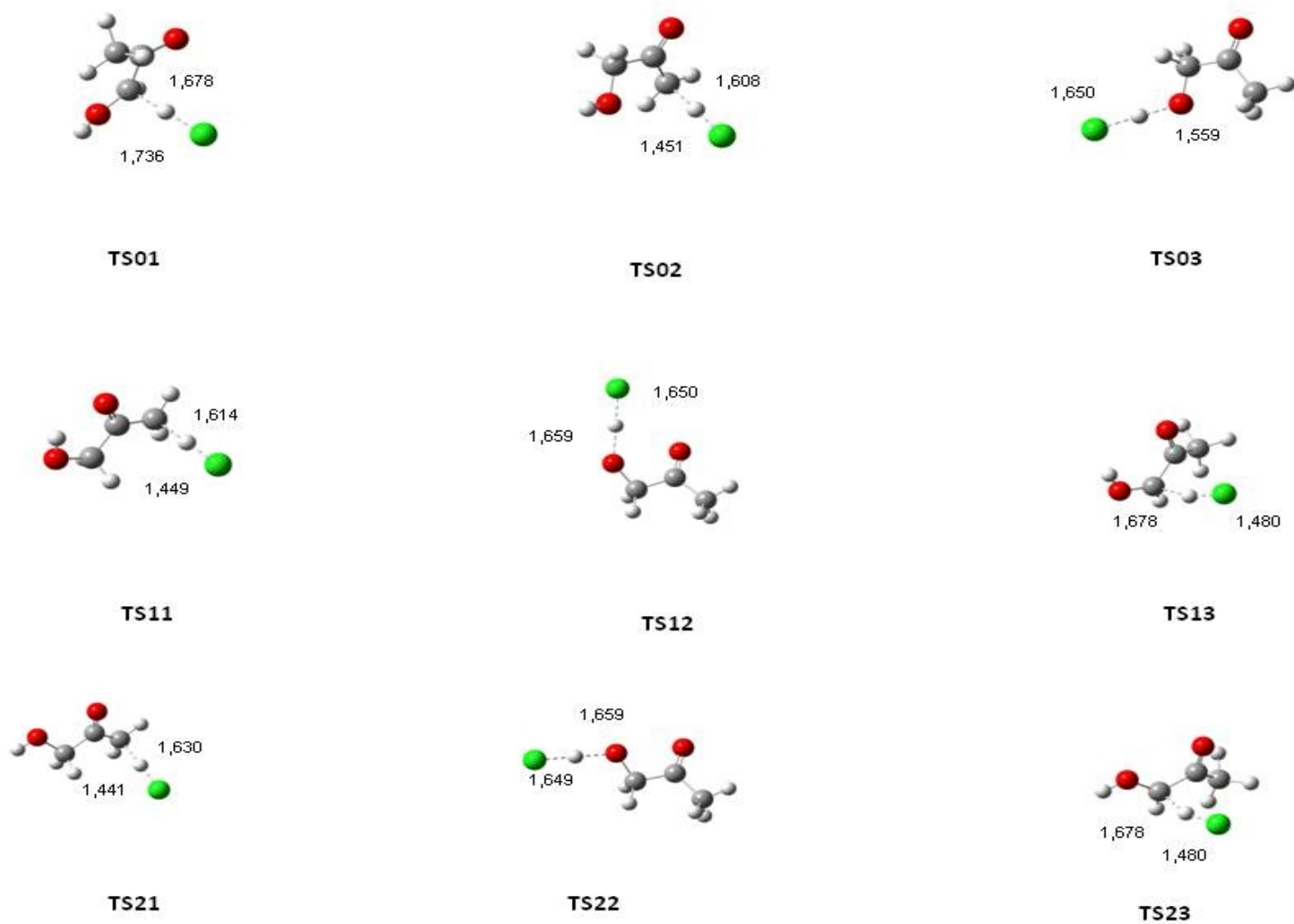


Figure V.7 Structures des états de transition (TS) impliqués dans le mécanisme de la réaction HAC+ Cl.



HAC01



HAC02



HAC03



HAC11



HAC12



HAC13



HAC21

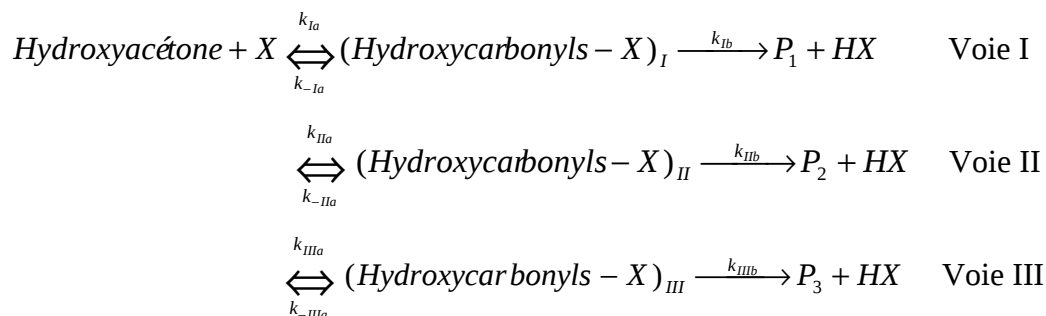


HAC22

Figure V.8 Structures des radicaux produits dans le mécanisme de la réaction $\text{HAC} + \text{Cl}$.

V. 9. 2 Etude cinétique de la réaction HAC + Cl

La réaction de l'hydroxyacétone avec l'atome de Cl présente une compétition entre trois voies d'abstraction selon le mécanisme proposé ci-dessous :



Selon les profils de réaction, la constante de vitesse (k) obtenu pour toutes les voies de réaction étudiées peuvent être calculés par la théorie de l'état de transition TST classique ou par la méthodologie RRKM / calculs Master équation.

k_{Ia} , k_{IIa} et k_{IIIa} sont les constantes de vitesses des réactions directes et k_{-Ia} , k_{-IIa} et k_{-IIIa} sont les constantes de vitesses des réactions directes pour la première étape. k_{Ib} , k_{IIb} et k_{IIIb} sont les constantes de vitesses des réactions directes correspondant à la deuxième étape respectivement pour la voie I, II et III.

Sur la base de ces hypothèses les constantes de vitesse de la voie I, II et III (k_I , k_{II} et k_{III}) peuvent être exprimées comme suit:

$$k_I = \frac{k_{Ia} \times k_{Ib}}{k_{-Ia} + k_{Ib}} \quad (\text{V.33a})$$

$$K_{II} = \frac{K_{IIa} \times K_{IIb}}{K_{-IIa} + K_{IIb}} \quad (\text{V.33b})$$

$$K_{III} = \frac{K_{IIIa} \times K_{IIIb}}{K_{-IIIa} + K_{IIIb}} \quad (\text{V.33c})$$

Toutes les constantes de vitesses impliquées dans le mécanisme de la réaction d'abstraction ont été calculées avec le programme ChemRate [Mokrushin, 2006].

Les simulations ont été effectuées à la pression 1 atm et à températures allant de 273 à 380 K. Le transfert d'énergie de collision a été décrit en utilisant un modèle (Exponentiel

down), avec $\Delta E = 300 \text{ cm}^{-1}$, le gaz de thermalisation est l'argon (Ar) avec les paramètres Lennard -Jones: $\sigma = 4.4$ et $\xi = 216 \text{ K}$.

Toutes les constantes de vitesses citées dans cette étude sont en s^{-1} ou $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$, avec des énergies d'activation en kJmol^{-1} et les températures en Kelvin. Dans ce cas, la constante de vitesse globale, les rapports de branchements sont obtenues à partir de la simulation cinétique théorique et calculés comme suit:

$$K_{\text{overall}} = K_I + K_{II} + K_{III} \quad (\text{V.33d})$$

$$\Gamma_I = \frac{K_I}{K_I + K_{II} + K_{III}} \quad \Gamma_{II} = \frac{K_{II}}{K_I + K_{II} + K_{III}} \quad \Gamma_{III} = 1 - \Gamma_I - \Gamma_{II} \quad (\text{V.33e})$$

V. 9. 3 Résultats cinétiques

La réaction d'abstraction d'hydrogène de HAC a été modélisée comme décrit ci-dessus selon un mécanisme complexe dans la voie d'entrée : trois complexes (HAC....Cl) et trois états de transition pour chaque conformères HAC0, HAC1 et HAC2 ont été considérés (**voir résultats concernant les conformères HAC0 et HAC2 en annexe**) même si selon la loi statistique de Boltzmann seule le conformère HAC1 existe à température ambiante en très grande proportion, écart énergétique important entre les trois conformères de l'hydroxyacetone en faveur du conformère HAC1.

Dans la suite de ce texte, nous ne présentons que les résultats concernant HAC1 (**tableau 5, 6 et 7**). L' abstraction d'un hydrogène de ce conformère par l'atome de Cl, à partir des groupes (OH), (CH₂-) et (CH₃-) conduit aux espèces HAC11, HAC12 et HAC13 via les états de transition TS1, TS2 et TS3. L'abstraction-H du groupe (CH₃-) est de loin la voie dominante, ceci est dû à un mécanisme dont la barrière est en dessous des réactifs, (sans barrière) alors que les deux autres voies impliquent des barrières très hautes par rapport aux réactifs et de fait par rapport à la barrière de la voie I.

Seul un abaissement des barrières d'environ 35 kcal pourrait inverser la tendance et mettrait la voie II comme la voie majoritaire.

Une dépendance négative de la température a été observée pour k_I (**tableau 5**). Les valeurs calculées de k_{globale} varient de **$1,61 \times 10^{-11}$ à $1,14 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$** sur une gamme de températures allant de 273 à 380 K (voir **tableau 8**).

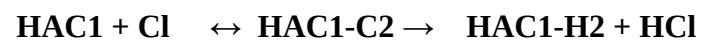
Dans les réactions d'abstraction H, souvent l'effet tunnel est évoqué par la communauté des théoriciens, nous avons, dans la perspective de vérifier nos résultats, effectuer des calculs cinétiques impliquant un effet tunnel (largeur des barrières constante égale à 2.5 Å) et ceci pour les barrières de la deuxième étape de chaque voie du mécanisme). Nous constatons que pour le conformère HAC1, seules les voies II et III montrent un effet tunnel qui reste à nos yeux un effet faible qui décroît avec la température. Alors que pour la voie majoritaire c.à.d. la voie I cet effet est inexistant, en effet le coefficient calculé est toujours égal à 1.

Le fit linéaire de tous les points obtenus par le calcul à différentes températures conduit à l'expression Arrhenius (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.) suivante:

$$k(T) = 4.77 * 10^{-12} * \exp(325.63/T)$$

TableauV. 5 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère le plus stable HAC1 avec Cl voie I.

T	k_{1a}	k_{-1a}	k_{2b}	k_I	$\text{Ln}(k_I)$	Γ_a (rapport de branchement)
273	1,11E-10	8,69E+12	1,47E+12	1,61E-11	-24,86	100
280	1,20E-10	1,07E+13	1,57E+12	1,53E-11	-24,90	100
290	1,29E-10	1,30E+13	1,66E+12	1,46E-11	-24,95	100
298	1,36E-10	1,50E+13	1,74E+12	1,42E-11	-24,98	100
300	1,38E-10	1,55E+13	1,76E+12	1,41E-11	-24,99	100
310	1,47E-10	1,83E+13	1,86E+12	1,35E-11	-25,02	100
320	1,56E-10	2,14E+13	1,96E+12	1,31E-11	-25,06	100
330	1,66E-10	2,48E+13	2,06E+12	1,27E-11	-25,09	100
340	1,75E-10	2,84E+13	2,16E+12	1,24E-11	-25,12	100
350	1,84E-10	3,23E+13	2,27E+12	1,21E-11	-25,14	100
360	1,94E-10	3,64E+13	2,37E+12	1,18E-11	-25,16	100
380	2,12E-10	4,54E+13	2,58E+12	1,14E-11	-25,19	100

Tableau V. 6 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère le plus stable HAC1 voie II.

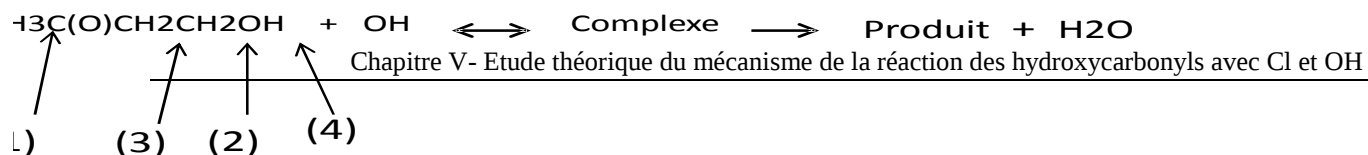
T	K ₁	K ₋₁	K ₂	KII	LnKII	Γa (rapport de branchement)
273	8,86E-11	1,17E+12	1,53E-18	1,15E-40	-91,96	7,19E-28
280	9,58E-11	1,43E+12	1,60E-17	1,07E-39	-89,73	7,02E-27
290	1,03E-10	1,71E+12	1,42E-16	8,59E-39	-87,65	5,86E-26
298	1,09E-10	1,95E+12	7,37E-16	4,10E-38	-86,09	2,90E-25
300	1,10E-10	2,02E+12	1,10E-15	5,99E-38	-85,71	4,26E-25
310	1,18E-10	2,36E+12	7,40E-15	3,69E-37	-83,89	2,72E-24
320	1,25E-10	2,73E+12	4,44E-14	2,03E-36	-82,18	1,55E-23
330	1,32E-10	3,12E+12	2,39E-13	1,01E-35	-80,58	7,96E-23
340	1,40E-10	3,55E+12	1,17E-12	4,60E-35	-79,07	3,71E-22
350	1,47E-10	3,99E+12	5,19E-12	1,92E-34	-77,64	1,59E-21
360	1,55E-10	4,46E+12	2,13E-11	7,40E-34	-76,29	6,25E-21
380	1,70E-10	5,47E+12	2,88E-10	8,95E-33	-73,79	7,82E-20

Tableau V. 7 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère le plus stable HAC1 voie III.

T	k ₁	k ₋₁	k ₂	k _{III}	LnK _{III}	Γa(rapport de branchement)
273	7,19E-11	4,79E+09	1,91E-29	2,86E-49	-111,78	1,78E-36
280	7,77E-11	7,30E+09	5,24E-28	5,58E-48	-108,81	3,64E-35
290	8,35E-11	1,08E+10	1,15E-26	8,87E-47	-106,04	6,06E-34
298	8,83E-11	1,45E+10	1,16E-25	7,10E-46	-103,96	5,01E-33
300	8,94E-11	1,55E+10	2,04E-25	1,17E-45	-103,46	8,36E-33
310	9,54E-11	2,18E+10	3,02E-24	1,32E-44	-101,04	9,75E-32
320	1,01E-10	3,00E+10	3,78E-23	1,28E-43	-98,77	9,75E-31
330	1,07E-10	4,04E+10	4,06E-22	1,08E-42	-96,63	8,49E-30
340	1,13E-10	5,35E+10	3,80E-21	8,06E-42	-94,62	6,51E-29
350	1,20E-10	6,96E+10	3,13E-20	5,37E-41	-92,72	4,45E-28
360	1,26E-10	8,92E+10	2,29E-19	3,23E-40	-90,93	2,73E-27
380	1,38E-10	1,41E+11	9,01E-18	8,83E-39	-87,62	7,72E-26

Tableau V. 8 Constantes de vitesse globales (overall) en $\text{cm}^3\text{molécule}^{-1}\text{s}^{-1}$ des trois conformères HAC (avec et sans effet tunnel).

<i>T</i>	<i>k_{overall} sans effet tunnel</i>			<i>k_{overall} avec effet tunnel</i>			κ (coeff de l'effet tunnel)		
	HAC0	HAC1	HAC2	HAC0	HAC1	HAC2	HAC0	HAC1	HAC2
273	1,19E-16	1,61E-11	1,33E-16	1,50E-16	1,61E-11	1,56E-16	1,26	1,00	1,18
280	1,44E-16	1,53E-11	1,62E-16	1,80E-16	1,53E-11	1,89E-16	1,25	1,00	1,17
290	1,86E-16	1,46E-11	2,12E-16	2,29E-16	1,46E-11	2,45E-16	1,23	1,00	1,16
298	2,26E-16	1,42E-11	2,60E-16	2,76E-16	1,42E-11	2,98E-16	1,22	1,00	1,15
300	2,36E-16	1,41E-11	2,73E-16	2,87E-16	1,41E-11	3,13E-16	1,22	1,00	1,15
310	2,97E-16	1,35E-11	3,47E-16	3,57E-16	1,35E-11	3,94E-16	1,20	1,00	1,14
320	3,68E-16	1,31E-11	4,35E-16	4,37E-16	1,31E-11	4,90E-16	1,19	1,00	1,13
330	4,51E-16	1,27E-11	5,38E-16	5,31E-16	1,27E-11	6,03E-16	1,18	1,00	1,12
340	5,48E-16	1,24E-11	6,59E-16	6,39E-16	1,24E-11	7,34E-16	1,17	1,00	1,11
350	6,59E-16	1,21E-11	8,00E-16	7,62E-16	1,21E-11	8,86E-16	1,16	1,00	1,11
360	7,86E-16	1,18E-11	9,62E-16	9,02E-16	1,18E-11	1,06E-15	1,15	1,00	1,10
380	1,09E-15	1,14E-11	1,36E-15	1,24E-15	1,14E-11	1,48E-15	1,13	1,00	1,09



V. 10 La réaction 3HB et 4HB avec le radical OH

V. 10. 1 Calculs de structure

Dans la suite du texte ont été considérés, pour chaque composé, le conformère le plus stable, dont la proportion dépasse 99% à température ambiante, selon la loi statistique de Boltzmann. Le composé stable implique une liaison hydrogène entre la fonction carbonyle et la fonction hydroxyle de l'hydroxybutanone. Ainsi les résultats présentés ci-dessous concernent uniquement le conformère le plus stable.

Pour les deux composés 3HB et 4HB, la réaction d'abstraction peut avoir lieu soit au niveau du groupe (CH₃(1)), (CH₃(2), (CH(3)), (OH(4)) pour le composé 3HB, et au niveau du groupe (CH₃(1)), (CH₂(2), (CH₂(3)), (OH(4)) pour le composé 4HB (**Figure V. 9**).

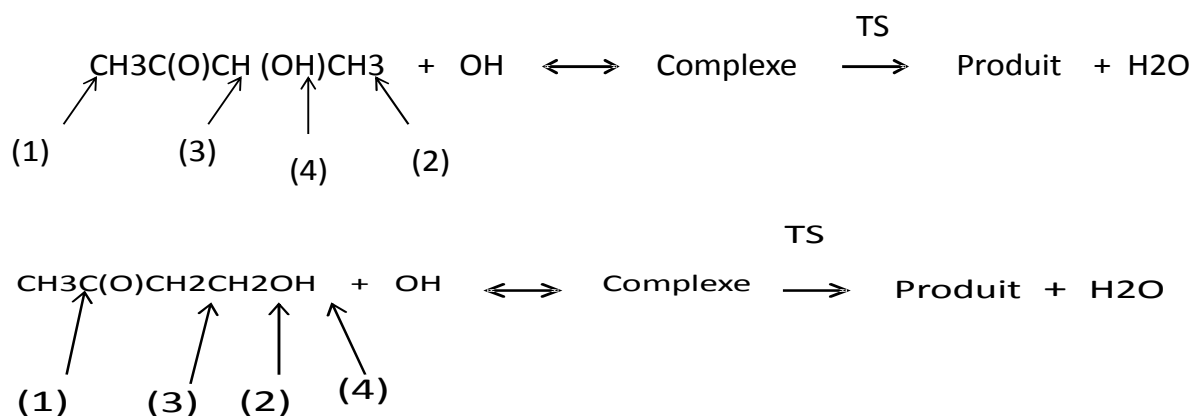


Figure V. 9 Les sites d'attaque par le radical OH dans les composés 3HB et 4HB.

Les états de transitions (TS) sont caractérisés par un alignement presque linéaire du radical OH près de l'hydrogène à abstraire. La réaction d'abstraction passe par deux étapes. Dans la première étape, le radical OH s'approche du composé 3HB/ 4HB pour former les complexes intermédiaires plus stables que les réactifs. Dans la seconde étape de la réaction l'intermédiaire complexe, se dissocie pour donner un produit de réaction après avoir traversé une barrière représentée par un état de transition intermédiaire.

Les tables V.9 et V.10 présentent les énergies des réactifs, complexes, états de transitions et des produits d'espèces impliquées dans le mécanisme des réactions avec le radical OH respectivement pour 3HB et 4HB.

Tableau V.09 Energies des espèces impliquées dans la réaction 3HB + OH.: En hartrees (*E*) obtenues par la méthode DFT. CBS-H Enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs energie libre at 298.15 K. CBS-E energie. CBS (0 K) energie à 0 K. ^a Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^b Energie d'atomization en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d Enthalpie de formation expérimentale à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

structure	E	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS-0K	^a ΔH ^o f(0K)	^b D0	^c ΔH ^o f _{298K}	^d ΔH ^o f _{298K} exp
3HB	-307,097219	-307,185952	-307,226782	-307,186897	-307,194743	-90,6	1301,6	-96,3	Non disponible
3HB-H1	-306,426583	-306,534947	-306,577644	-306,535891	-306,543689	-47,7	1207,0	-52,3	
3HB -H2	-306,425451	-306,524686	-306,567458	-306,52563	-306,533878	-41,5	1200,8	-45,9	
3HB -H3	-306,459213	-306,563792	-306,605409	-306,564736	-306,572689	-65,9	1225,2	-70,4	
3HB -H4	-306,404905	-306,51621	-306,558658	-306,517155	-306,525255	-36,1	1195,4	-40,6	
H2O	-76,4610461	-76,333682	-76,355108	-76,334627	-76,337462	-56,7	218,9	-57,3	-57,85
OH	-75,7639164	-75,637943	-75,658178	-75,638887	-75,641247	14,6	96,0	14,7	9,33
3HB -C1	-383,44109	-382,840088	-382,885853	-382,841032	-382,850699	-85,2	1406,8	-91,8	
3HB -C2	-383,441343	-382,839729	-382,888927	-382,840673	-382,851028	-85,4	1407,0	-91,5	
HB23-C3	-383,440473	-382,838546	-382,888427	-382,83949	-382,849878	-84,7	1406,2	-90,8	
3HB -C4	-383,436609	-382,83337	-382,880961	-382,834314	-382,84425	-81,2	1402,7	-87,5	
3HB -TS1	-382,644648	-382,785397	-382,831778	-382,786342	-382,795723	-50,7	1372,3	-57,4	
3HB -TS2	-382,642938	-382,784278	-382,829623	-382,785223	-382,794535	-50,0	1371,5	-56,7	
3HB -TS3	-382,673552	-382,807833	-382,853405	-382,808777	-382,81826	-64,8	1386,4	-71,5	
3HB -TS4	-382,651044	-382,783801	-382,827616	-382,784745	-382,793389	-49,2	1370,8	-56,4	

Tableau V.10 Energies des espèces impliquées dans la réaction 4HB + OH.: En hartrees (*E*) obtenues par la méthode DFT. CBS-H Enthalpie à 2 98.15 K. CBS-G Gibbs energie libre at 298.15 K. CBS-E energie. CBS (0 K) energie à 0 K. ^a Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^b Energie d'atomization en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c Enthalpie de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d Enthalpie de formation expérimentale à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

structure	E	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS-0K	^a ΔH ^o f(0K)	^b D0	^c ΔH ^o f _{298K}	^d ΔH ^o f _{298K} exp
4HB	-307,093063	-307,181321	-307,221609	-307,182265	-307,189783	-87,5	1298,4	-93,4	Non disponible
4HB -H1	-306,422928	-306,530698	-306,573203	-306,531643	-306,539355	-44,9	1204,3	-49,7	
4HB -H2	-306,434438	-306,532216	-306,572841	-306,53316	-306,540609	-45,7	1205,0	-50,6	
4HB -H3	-306,424961	-306,534043	-306,576256	-306,534987	-306,542614	-47,0	1206,3	-51,8	
4HB -H4	-307,010024	-306,508005	-306,548168	-306,508949	-306,516249	-30,4	1189,8	-35,4	
H2O	-76,4610461	-76,333682	-76,355108	-76,334627	-76,337462	-56,7	218,9	-57,3	-57,85
OH	-75,7639164	-75,637943	-75,658178	-75,638887	-75,641247	14,6	96,0	14,7	9,33
4HB -C1	-383,437588	-382,834073	-382,882179	-382,835018	-382,845122	-81,7	1403,3	-88,0	
4HB -C2	-383,433233	-382,828759	-382,883855	-382,829703	-382,840906	-79,1	1400,6	-84,6	
4HB -C3	-383,437307	-382,83611	-382,880822	-382,837054	-382,846042	-82,3	1403,8	-89,3	
4HB -C4	-383,440248	-382,837162	-382,885291	-382,838106	-382,848286	-83,7	1405,2	-89,9	
4HB -TS1	-382,639387	-382,779353	-382,82455	-382,780298	-382,789236	-46,6	1368,2	-53,6	
4HB -TS2	-382,651278	-382,792018	-382,838256	-382,792963	-382,802369	-54,9	1376,4	-61,6	
4HB -TS3	-382,653913	-382,793269	-382,840109	-382,794213	-382,803684	-55,7	1377,3	-62,4	
4HB -TS4	-382,5934	-382,721271	-382,765947	-382,722215	-382,731143	-10,2	1331,7	-17,2	

V. 10. 2 Discussion énergétique

Le profil énergétiques des réactions d'abstraction (3HB + OH) et (4HB+OH) sont représentées respectivement dans les Figures V. 11 et V.12. Toutes les réactions de 3HB et 4HB avec le radical OH sont exothermiques mais impliquent des barrières énergétiques très importantes.

Pour les deux composés 3HB et 4HB, ils existent quatre sites d'abstraction d'hydrogène en passant par les complexes (3HB-C1, 3HB-C2, 3HB-C3, 3HB-C4) pour 3HB; et (4HB-C1, 4HB-C2, 4HB-C3, 4HB-C4) pour 4HB avec un gain d'énergie respective de 4.9 , 4.6 , 3.9 , 0.6 Kcal/mol pour 3HB et Kcal/mole 4.0, 0.7, 5.3, 5.9 kcal/mole pour 4HB.

Pour le composé 3HB, TS1 (l'abstraction d'hydrogène de CH₃(1)), TS2 (l'abstraction d'hydrogène de groupe CH₃(2)) TS3 (l'abstraction d'hydrogène de CH(3)), TS4 (l'abstraction d'hydrogène de groupe OH(4)) représentent les états de transitions reliés aux produits 3HB - H1, 3HB -H2, 3HB -H3, 3HB -H4.

Pour le composé 4HB, TS1 (l'abstraction d'hydrogène de CH₃(1)), TS2 (l'abstraction d'hydrogène de groupe CH₂-O (2)) TS3 (l'abstraction d'hydrogène de C(O)-CH₂(3)), TS4 (l'abstraction d'hydrogène de groupe OH(4)) représentent les états de transitions reliés aux produits (4HB-H1, 4HB-H2, 4HB-H3, 4HB-H4) Figure V.15.

Les hauteurs des barrières représentées par les intermédiaires TS1, TS2, TS3 et TS4 sont égales respectivement à 29.5, 30.2, 15.4, 30.5 kcal/mole pour 3HB et à 30.3, 22.4, 21.6, 66.8 kcal/mole pour 4HB.

Les complexes (3HB-C1, 3HB-C2, 3HB-C3, 3HB-C4) et (4HB-C1, 4HB-C2, 4HB-C3, 4HB-C4) sont caractérisés par des liaisons hydrogène de force moyenne, en effet les distances H...O-H varient de 1.916 à 2.220 Å et l'angle H-OH varie selon le complexe de 70 à 90° (Figure V.13).

Les états de transitions TS1, TS2, TS3 et TS4 sont caractérisés par les distances H...O-H variant de 1.330 à 1,610 Å et des distances C...H variant de 1.448 à 1.610 Å. l'angle H...O-H pour ces intermédiaires est compris entre 90 et 110° (Figure V.14).

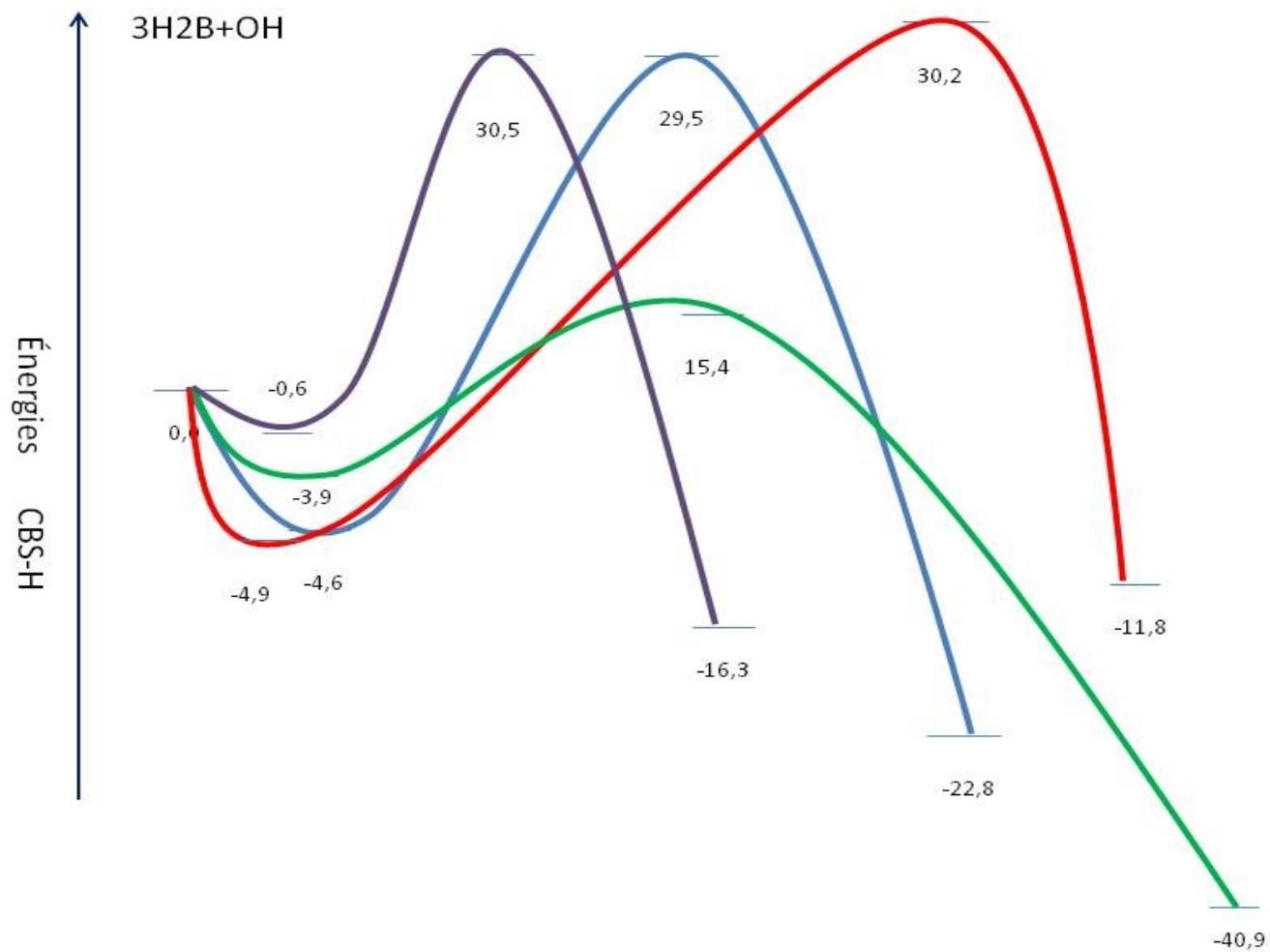


Figure V.10 Profil d'énergie potentielle (kcal/mol) pour la réaction 3HB.

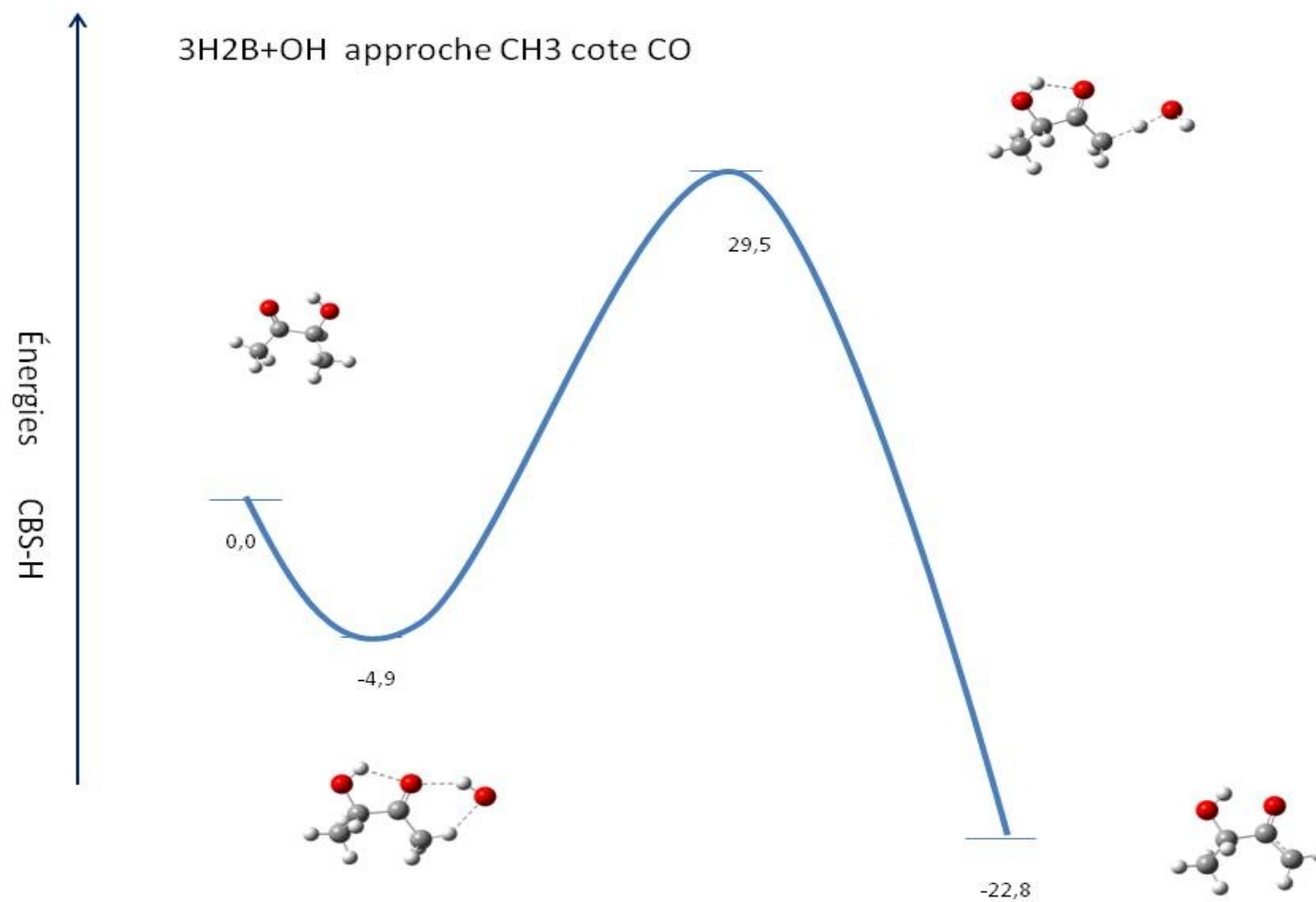


Figure V.10.1 Profil pour la réaction 3HB Voie I.

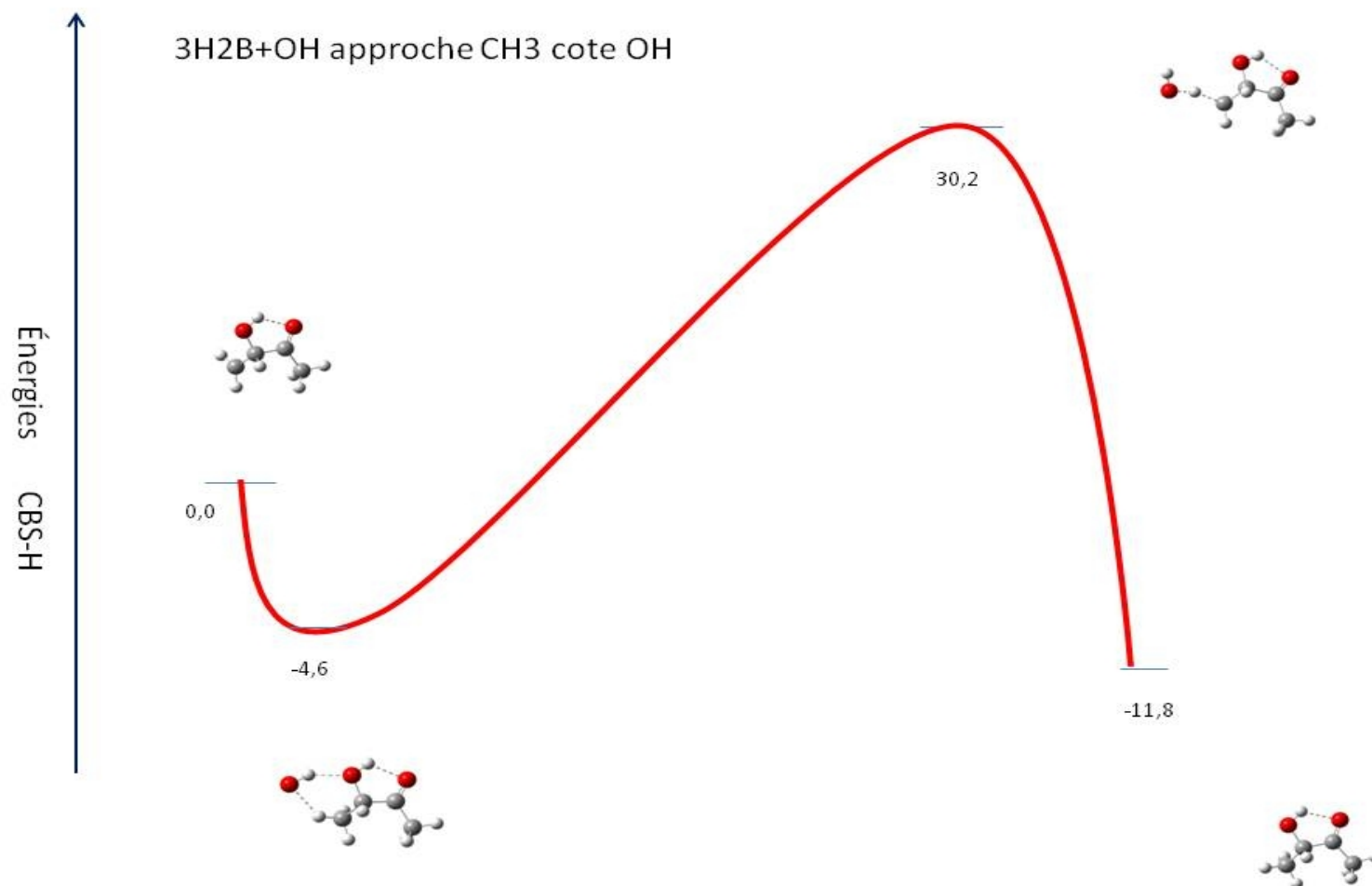


Figure V.10.2 Profil pour la réaction 3HB Voie II.

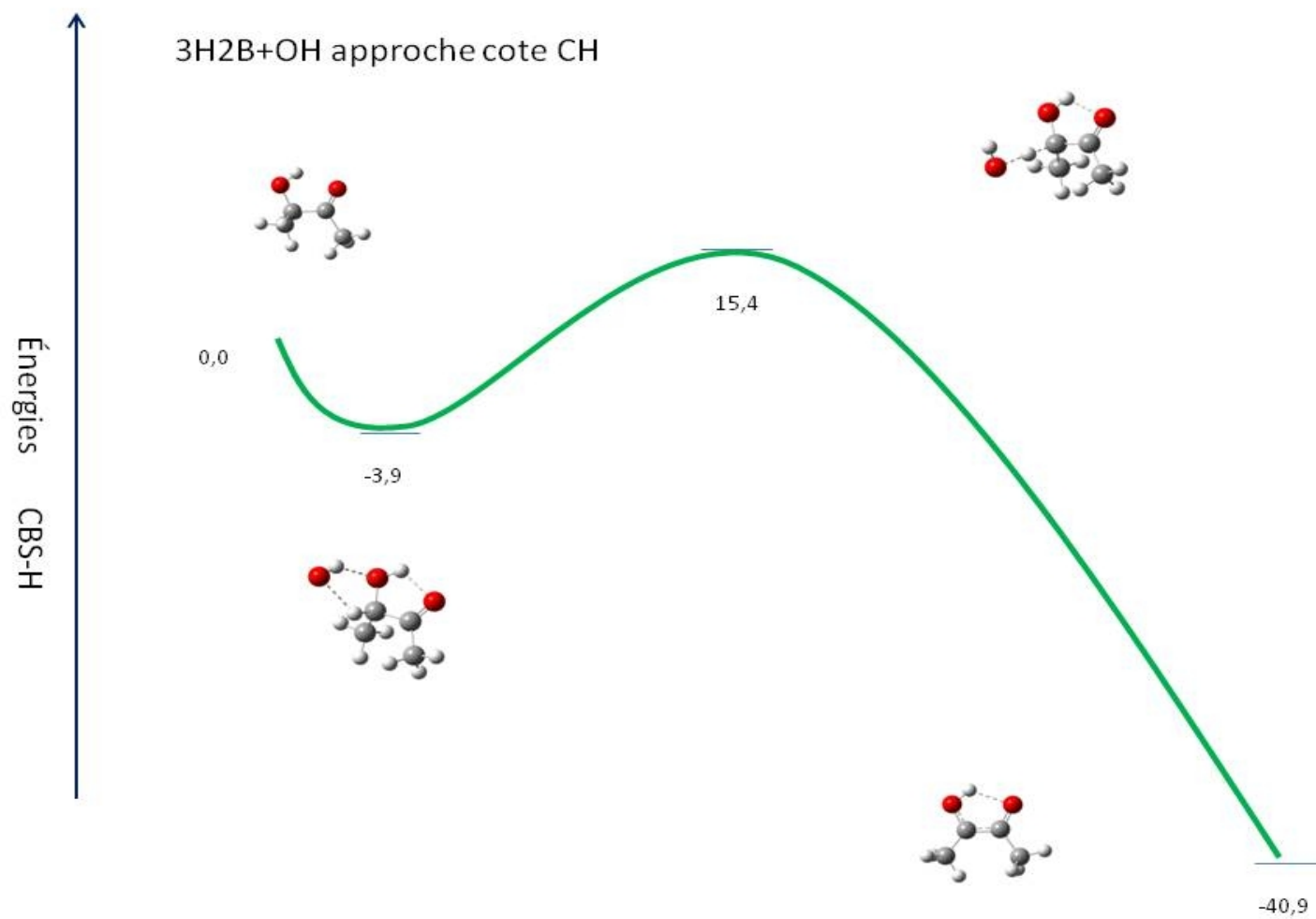


Figure V.10.3 Profil pour la réaction 3HB Voie III.

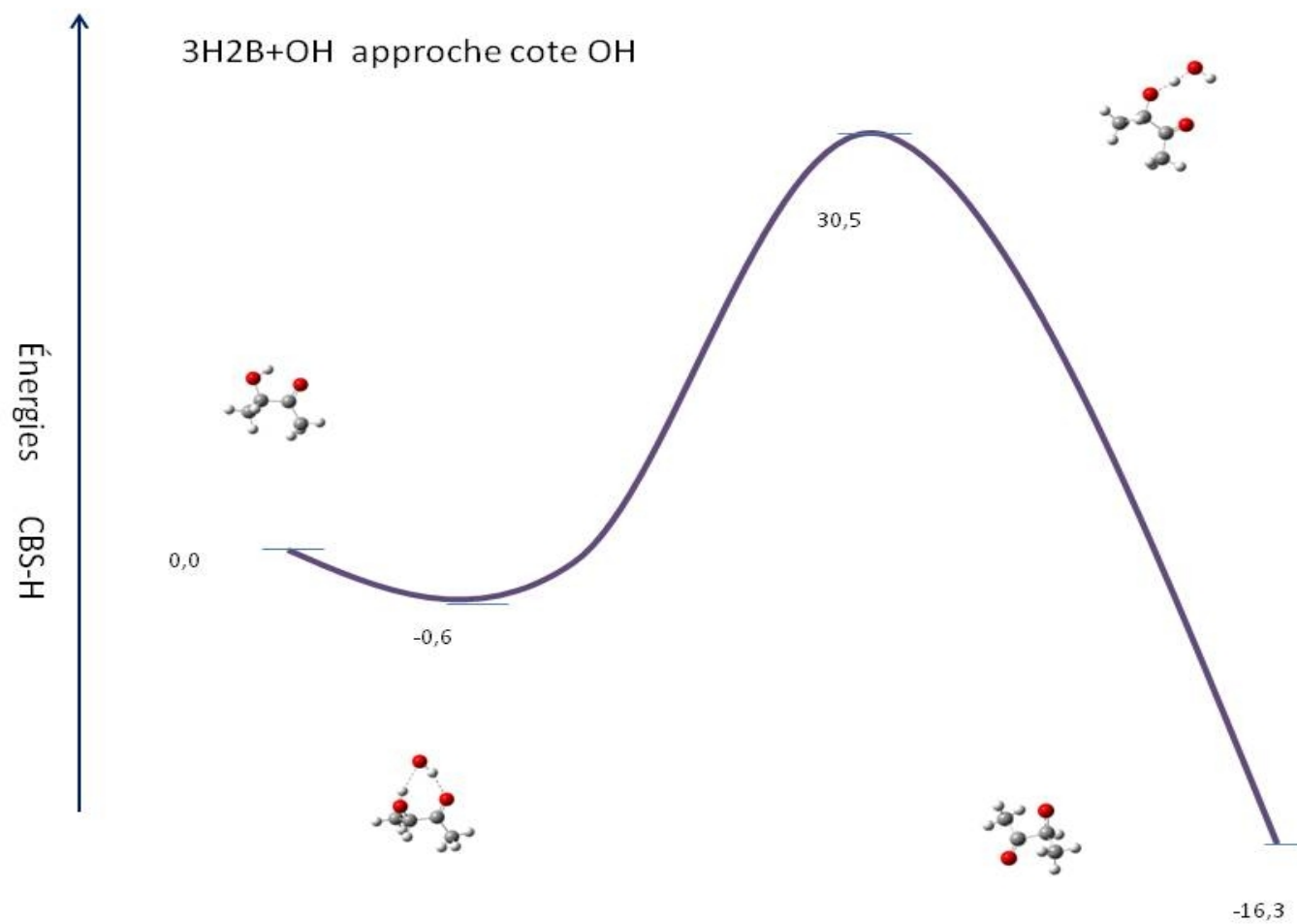


Figure V.10.4 Profil pour la réaction 3HB Voie IV.

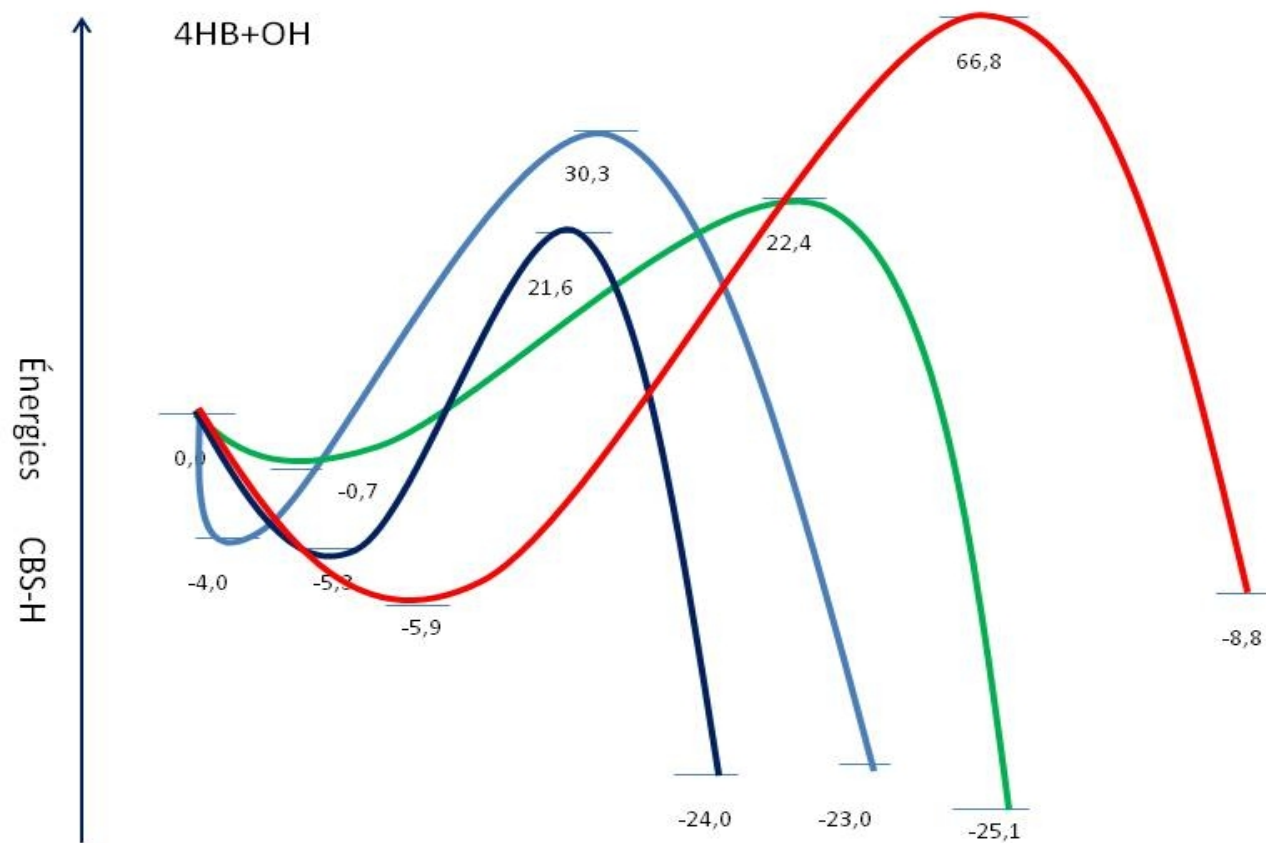


Figure V.11 Profil pour la réaction 4HB.

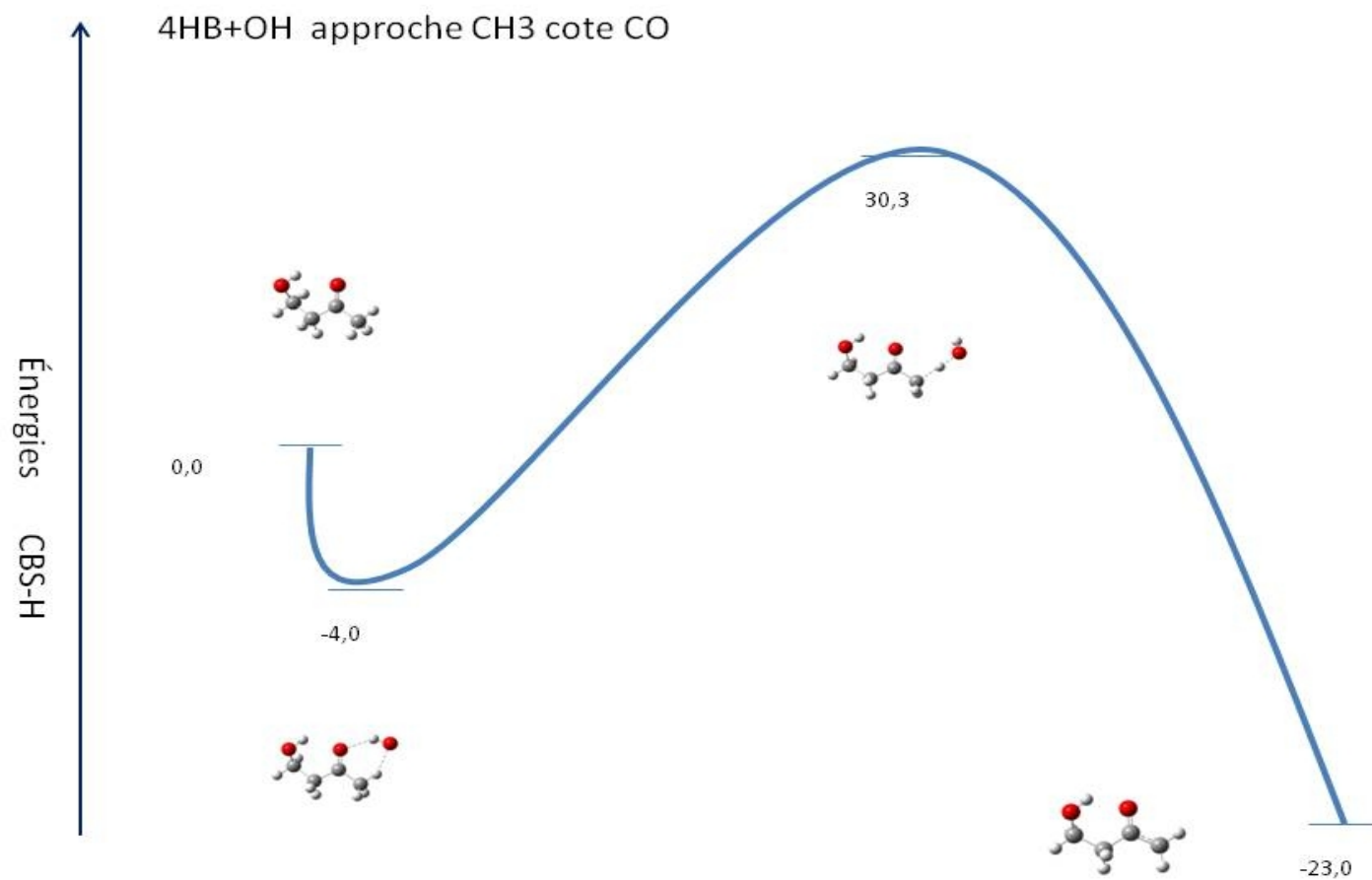


Figure V.11.1 Profil pour la réaction 4HB Voie I.

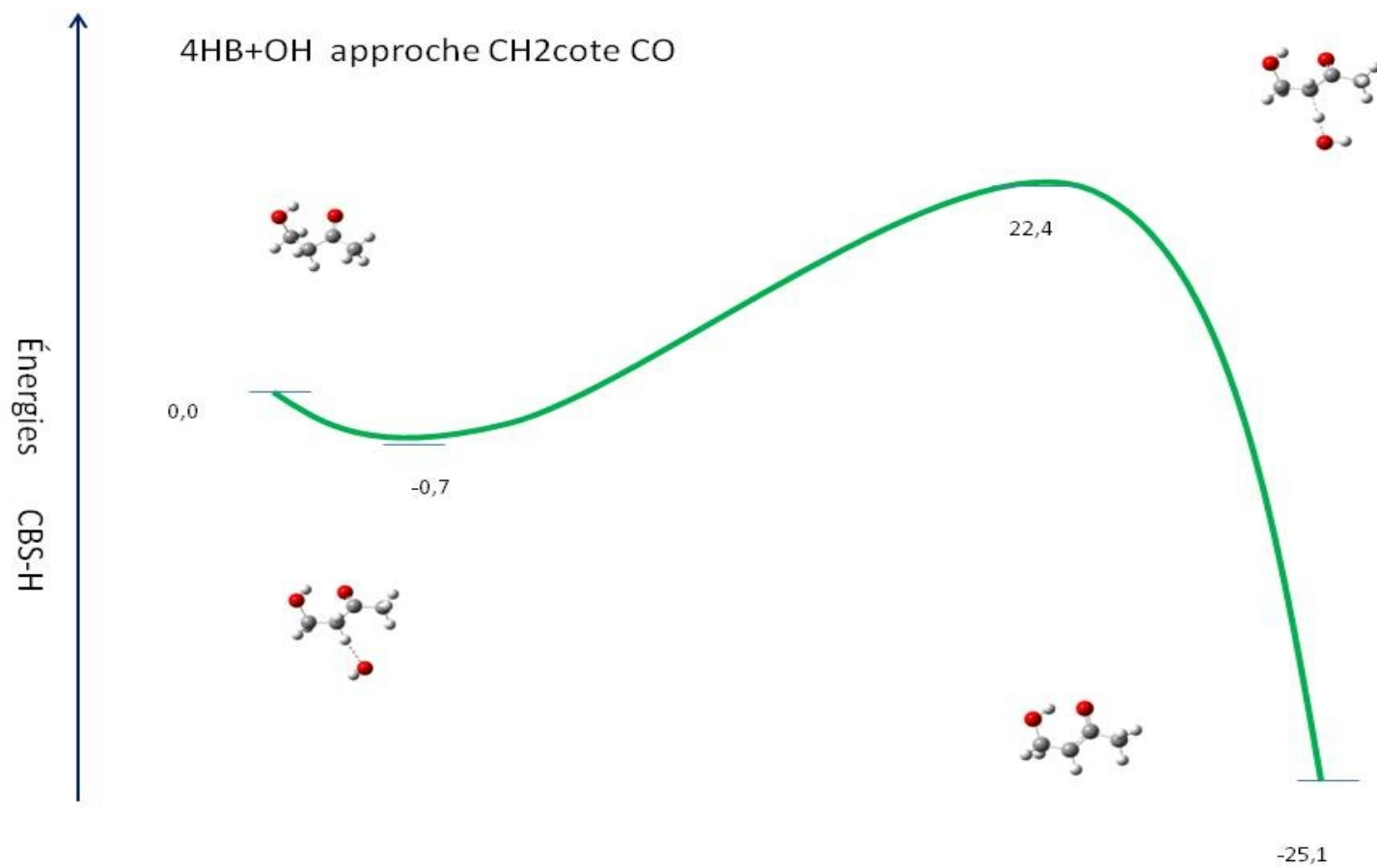


Figure V.11.2 Profil pour la réaction 4HB Voie II.

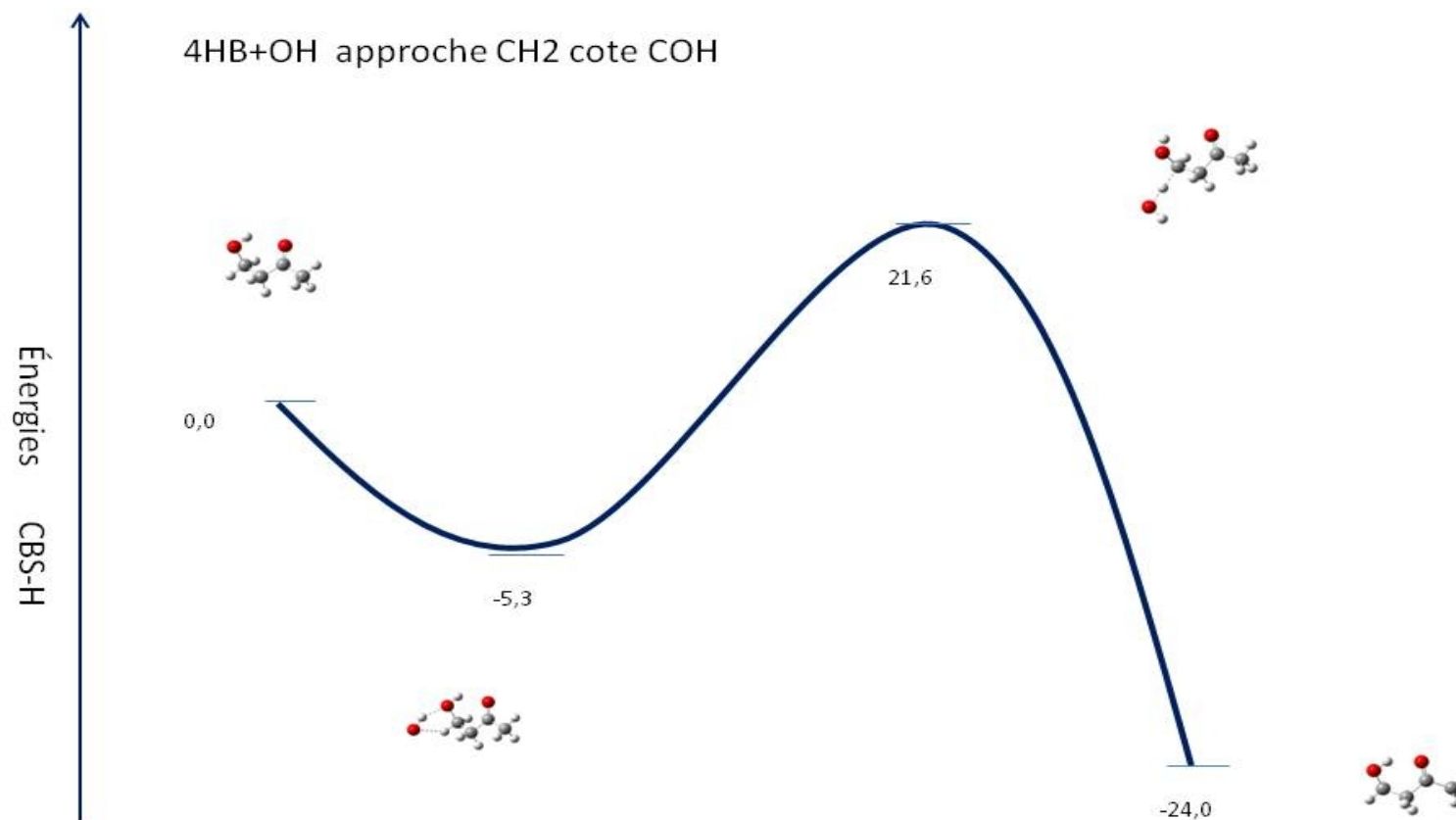


Figure V.11.3 Profil pour la réaction 4HB Voie III.

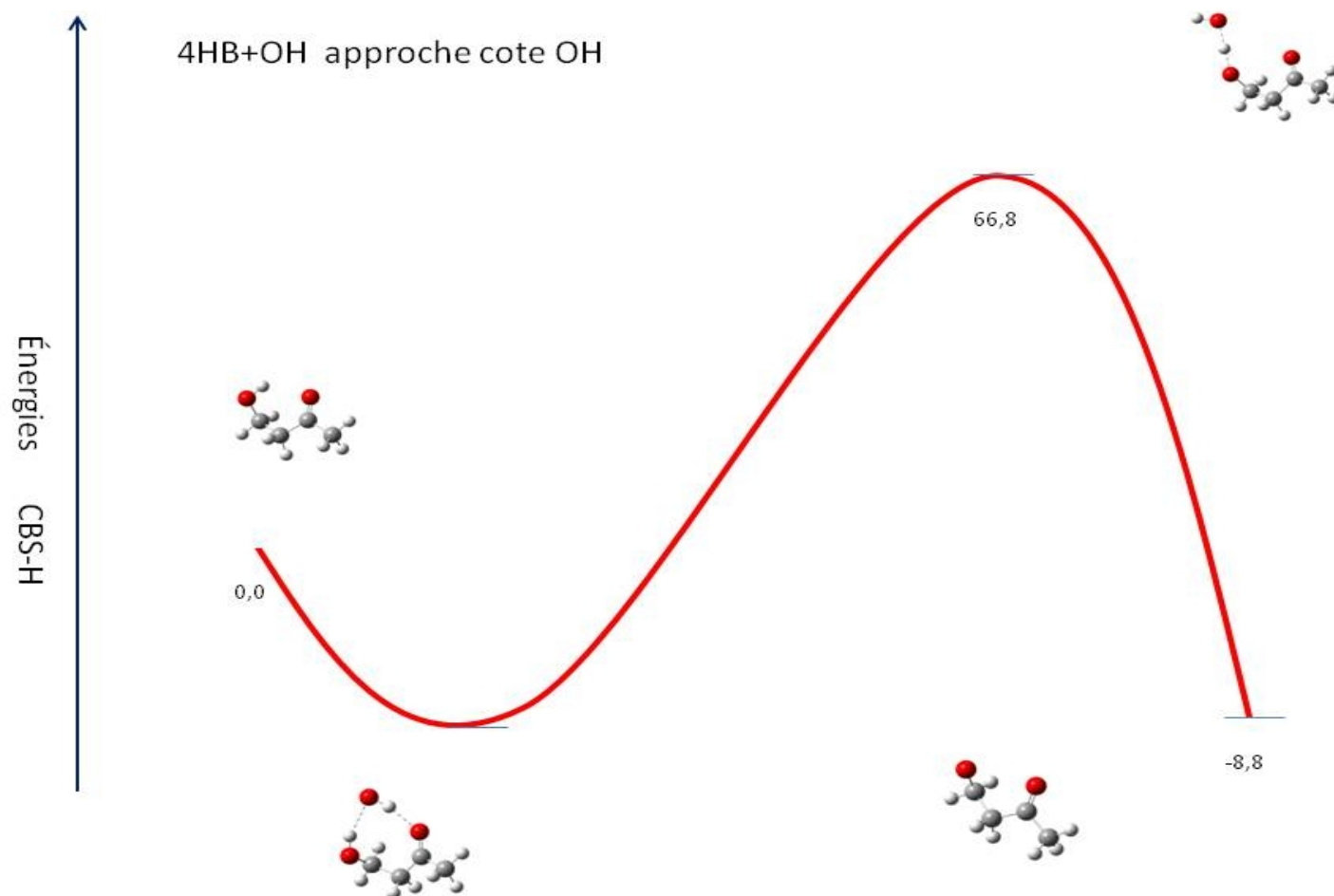


Figure V.11.4 Profil pour la réaction 4HB Voie IV.

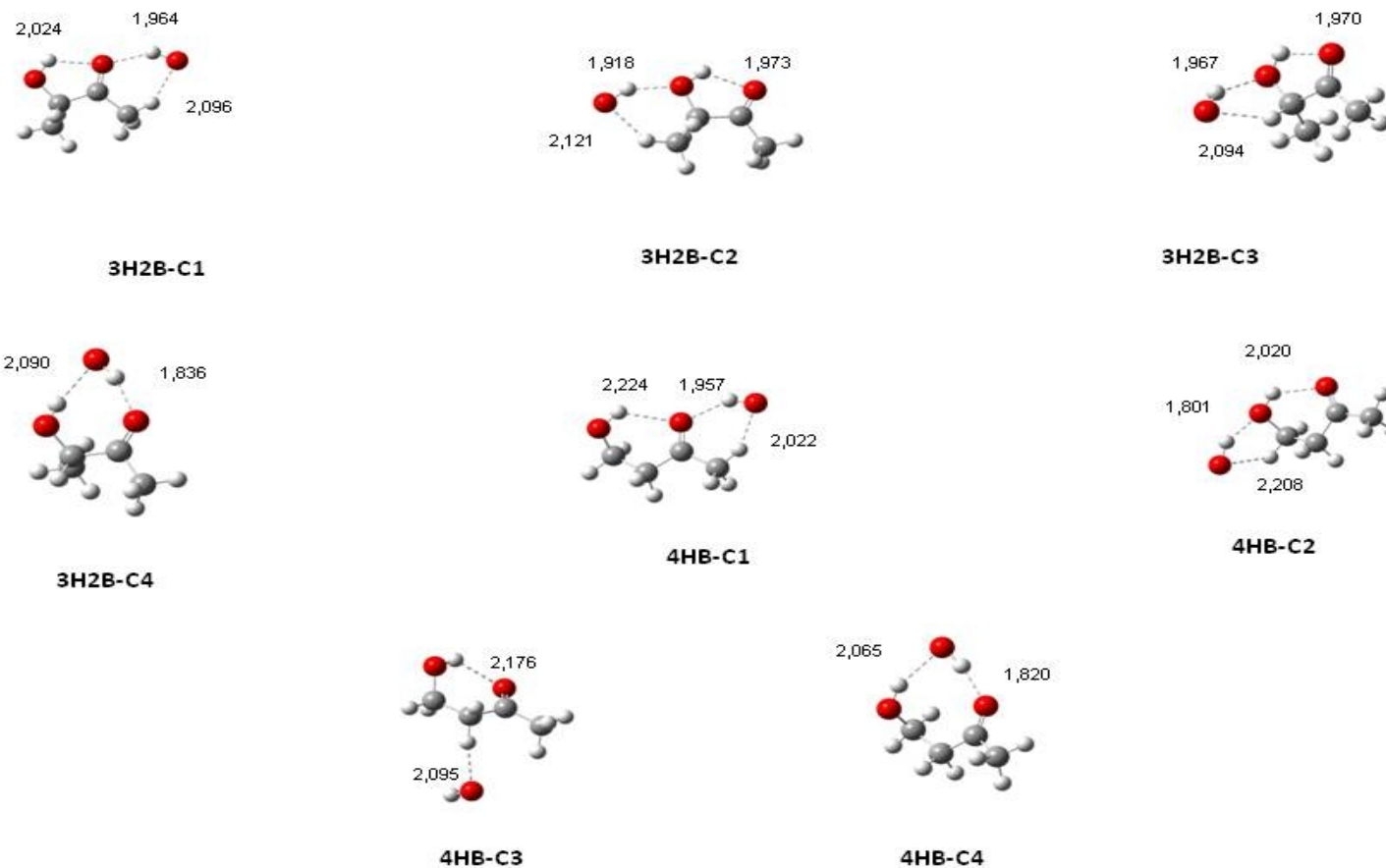


Figure V.12 Structures des complexes impliqués dans les réactions 3HB et 4HB avec le radical OH.

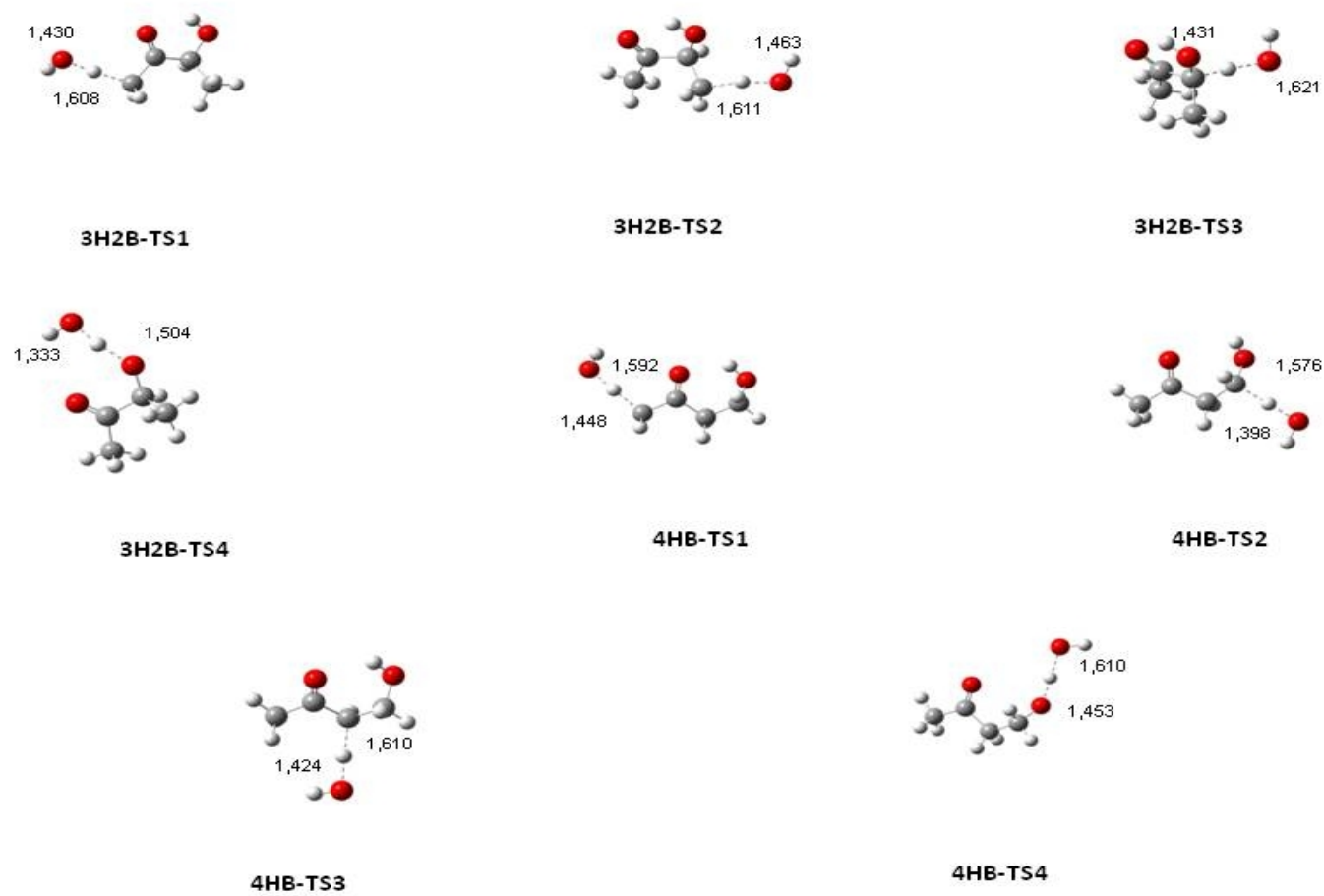


Figure V.13 Structures des états de transitions impliqués dans les réactions 3HB et 4HB avec le radical OH.

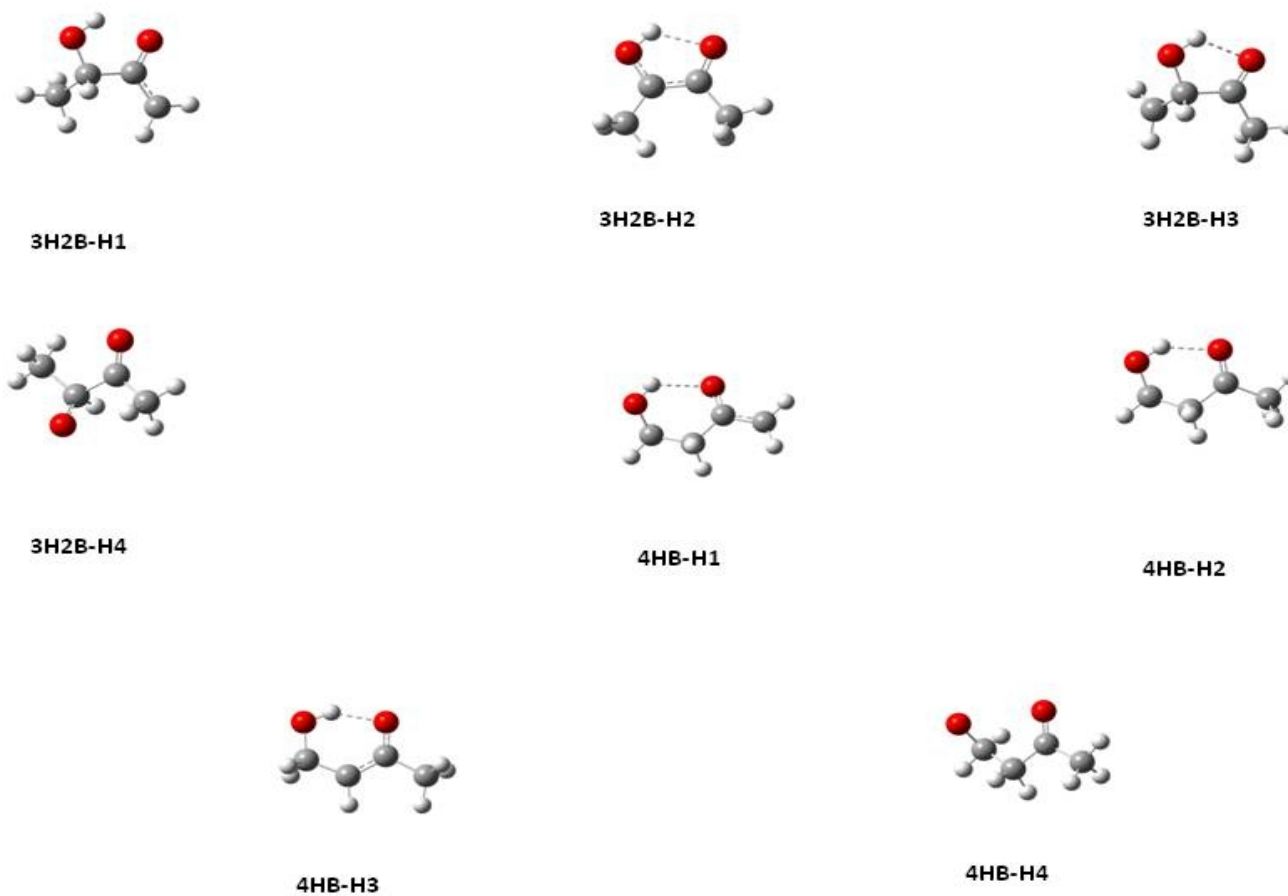
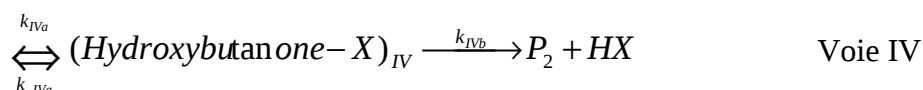
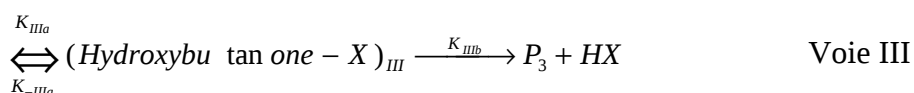
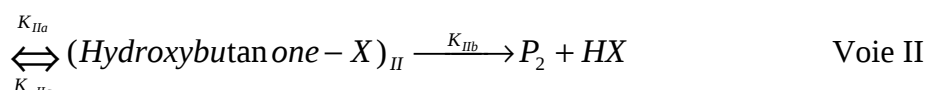
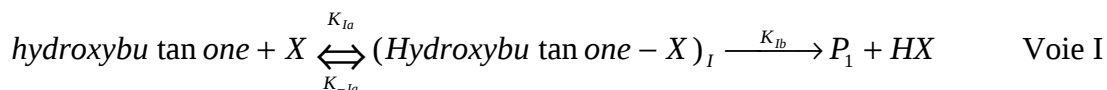


Figure V.14 Structures des radicaux produits des réactions 3HB et 4HB avec le radical OH.

V. 10. 3 Etude cinétique de la réaction 3HB et 4HB avec le radical OH

V.10.3 .1 Mécanisme

La réaction des 3HB et 4HB avec X (OH, Cl) présente une compétition entre quatre voies réactionnelles (Ils existent 4 sites d'attaque) ci-dessous :



Comme dans le cas de l'hydroxyacétone, les constantes de vitesse de la voie I, II III et IV (k_I , k_{II} , k_{III} , k_{IV}) peuvent être exprimées comme suit:

$$K_I = \frac{K_{Ia} \times K_{Ib}}{K_{-Ia} + K_{Ib}} \quad (a')$$

$$K_{II} = \frac{K_{IIa} \times K_{IIb}}{K_{-IIa} + K_{IIb}} \quad (b')$$

$$K_{III} = \frac{K_{IIIa} \times K_{IIIb}}{K_{-IIIa} + K_{IIIb}} \quad (c')$$

$$K_{IV} = \frac{K_{IVa} \times K_{IVb}}{K_{-IVa} + K_{IVb}} \quad (d')$$

Toutes les constantes de vitesses impliquées dans le mécanisme de la réaction d'abstraction ont été calculées avec le programme ChemRate [Mokrushin, 2006].

Les simulations ont été effectuées à la pression 1 atm et à températures allant de 273 à 380 K. Le transfert d'énergie de collision a été décrit en utilisant le modèle (Exponentiel down), avec $\Delta E = 300 \text{ cm}^{-1}$ (l'énergie de rupture de la liaison entre l'espèce active et le gaz refroidisseur, le gaz de thermalisation est l'argon (Ar) avec les paramètres Lennard -Jones: $\sigma = 4.4$ et $\xi = 216 \text{ K}$. (respectivement la constante largeur du potentiel en Angstrom, et la constante d'énergie potentiel en Kelvin). Ces deux constantes représentent les paramètres de la collision entre les espèces actives et le gaz refroidisseur dit (buffer gas).

Toutes les constantes de vitesses citées dans cette étude sont en s^{-1} ou $cm^3 \text{molécule}^{-1} s^{-1}$ avec des énergies d'activation en kJmol^{-1} et les températures en Kelvin. Dans ce cas, la constante de vitesse globale, les rapports de branchements sont obtenues à partir de la simulation cinétique théorique et calculés comme suit:

$$k_{\text{globale}} = k_I + k_{II} + k_{III} + k_{IV} \quad \text{et} \quad \Gamma_i = \frac{k_i}{k_{\text{globale}}}$$

V.10.4 Résultats cinétiques

Pour le composé 3HB, les résultats sont présentés dans les tableaux 14-17 et le tableau 18 présente les valeurs de k_{globale} calculées avec et sans effet tunnel. Les valeurs obtenues sont très faibles car les barrières énergétiques impliquées sont très hautes par rapport aux réactifs. Seul un abaissement des barrières d'environ 11 kcal/mole rendrait les constantes de vitesse globale pour 3HB comparables aux valeurs expérimentales. Les résultats sont cette fois présentés dans les tableaux 19-22. Le tableau 23 présente les valeurs de k_{globale} calculées avec et sans effet tunnel.

L'abstraction-H du groupe (CH-) pour le composé 3HB est de loin la voie dominante, ceci est dû à un mécanisme dont la barrière est la plus basse comparé aux barrières des autres voies, en effet ces dernières impliquent des barrières relativement élevées par rapport à la barrière de la voie III. Cette voie a un rapport de branchement de l'ordre de 100%.

Dans le cas du composé 4HB, les résultats sont présentés dans les tableaux 24-27 et le tableau 28 présente les valeurs de k_{globale} calculées avec et sans effet tunnel. Comme dans le cas de 3HB, les barrières énergétiques impliquées sont très hautes par rapport aux réactifs. De ce fait les constantes de vitesse calculées sont très faibles. Alors seul un abaissement des barrières d'environ 17 kcal/mole rendrait les constantes de vitesse globales pour 4HB comparables aux valeurs expérimentales. Les résultats obtenue après cet abaissement énergétique sont regroupés dans les tableaux 29-32 et le tableau 33 présente les valeurs de k_{globale} calculées avec et sans effet tunnel.

L'abstraction-H des deux groupes (-CH₂-) pour le composé 4HB sont de loin les voies dominantes, les barrières de ces deux voie (voie II et voie III) sont les plus basses comparées aux barrières des autres voies. En plus l'approche du côté O-H (voie IV) semble être une réaction endothermique ce qui explique une contribution quasi nulle dans la constante globale. Le rapport de branchement de la voie dominante II est de 80% contre 20% pour la voie III.

Comme pour l'hydroxyacetone, nous avons effectué des calculs cinétiques impliquant un effet tunnel (largeur des barrières constante égale à 2.5 Å et ceci pour les barrières de la deuxième étape de chaque voie du mécanisme). Nous constatons que pour le composé 3HB un effet tunnel appréciable variant (variation du coefficient de l'effet tunnel de 6,77 à 2,23). En cas d'abaissement des barrières de 11 kcal/mole, un effet tunnel presque inexistant (coefficient de l'effet tunnel = 1,02) sur la constante de vitesse globale représentée par la voie III, est observé.

Une dépendance positive de la température a été observée pour la constante globale pour le composé 3HB avec OH (tableau 23). Les valeurs obtenues varient de $7,73 \times 10^{-13}$ à $1,45 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans l'intervalle de températures [273 à 380 K]. Le fit linéaire de tous les points obtenus par le calcul à différentes températures conduit à l'expression Arrhenius de la constante de vitesse globale ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour le composé 3HB après abaissement des barrières de 11 kcal/mole dont la forme est :

$$k(T) = 7.11 * 10^{-12} * \exp(-596.97/T)$$

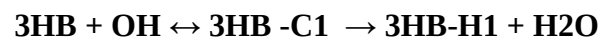
Pour le composé 4HB, En cas d'abaissement des barrières de 17 kcal/mole, un effet tunnel non négligeable (variation du coefficient de l'effet tunnel de 1.54 à 1.34) sur la constante globale majoritairement représentée par les voies dominantes II et III, est observé. Pour le composé 3HB avec OH la constante de vitesse globale croît avec la température (tableau 33). Les valeurs obtenues varient de $5,31 \times 10^{-12}$ à $7,79 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans l'intervalle de températures [273 à 380 K].

L'expression Arrhenius de la constante de vitesse globale ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour le composé 4HB après abaissement des barrières de 17 kcal/mole est donnée sous la forme:
Sans effet tunnel

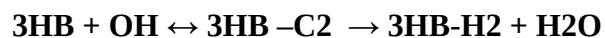
$$k(T) = 2.99 * 10^{-11} * \exp(-518.48/T)$$

Avec effet tunnel

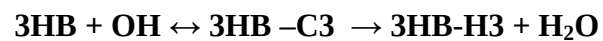
$$k(T) = 2.30 * 10^{-11} * \exp(-310.09/T)$$

Tableau 11: Les constantes de vitesses de la réaction 3HB avec le radical OH voie I (abstraction coté CH₃-CO).

T	K1a	K-1a	K2b	K I	LnK	Γa
273	7,99E-13	2,27E+05	2,03E-14	7,14E-32	-71,72	2,41E-10
280	8,63E-13	4,68E+05	2,09E-13	3,85E-31	-70,03	6,15E-10
290	9,28E-13	9,16E+05	1,83E-12	1,85E-30	-68,46	1,47E-09
298	9,81E-13	1,51E+06	9,32E-12	6,03E-30	-67,28	2,84E-09
300	9,94E-13	1,71E+06	1,38E-11	8,03E-30	-66,99	3,33E-09
310	1,06E-12	3,06E+06	9,18E-11	3,17E-29	-65,62	7,15E-09
320	1,13E-12	5,29E+06	5,41E-10	1,15E-28	-64,33	1,46E-08
330	1,19E-12	8,81E+06	2,87E-09	3,89E-28	-63,11	2,86E-08
340	1,26E-12	1,42E+07	1,38E-08	1,22E-27	-61,97	5,38E-08
350	1,33E-12	2,23E+07	6,05E-08	3,60E-27	-60,89	9,77E-08
360	1,40E-12	3,41E+07	2,45E-07	1,00E-26	-59,87	1,72E-07
380	1,53E-12	7,44E+07	3,22E-06	6,62E-26	-57,98	4,84E-07

Tableau V. 12 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie II abstraction coté CH₃-COH.

T	K1a	K-1a	K2b	K II	LnKII	Γa
273	7,99E-13	2,05E+05	4,22E-15	1,64E-32	-73,19	5,54E-11
280	8,63E-13	4,14E+05	4,45E-14	9,28E-32	-71,45	1,48E-10
290	9,28E-13	7,95E+05	3,99E-13	4,66E-31	-69,84	3,72E-10
298	9,81E-13	1,30E+06	2,08E-12	1,57E-30	-68,63	7,41E-10
300	9,94E-13	1,46E+06	3,09E-12	2,11E-30	-68,33	8,75E-10
310	1,06E-12	2,57E+06	2,10E-11	8,65E-30	-66,92	1,95E-09
320	1,13E-12	4,37E+06	1,26E-10	3,26E-29	-65,59	4,13E-09
330	1,19E-12	7,18E+06	6,83E-10	1,13E-28	-64,35	8,35E-09
340	1,26E-12	1,15E+07	3,34E-09	3,68E-28	-63,17	1,62E-08
350	1,33E-12	1,78E+07	1,49E-08	1,12E-27	-62,06	3,03E-08
360	1,40E-12	2,69E+07	6,14E-08	3,19E-27	-61,01	5,46E-08
380	1,53E-12	5,75E+07	8,31E-07	2,21E-26	-59,07	1,62E-07

Tableau 13: Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie III abstraction coté -HCOH.

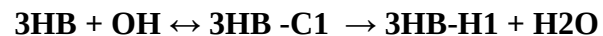
T	K1	K-1	K2	K III	LnKIII	Γa
273	7,99E-13	8,58E+05	3,19E-02	2,97E-20	-44,96	100,0
280	8,63E-13	1,65E+06	1,20E-01	6,25E-20	-44,22	100,0
290	9,28E-13	3,03E+06	4,10E-01	1,25E-19	-43,52	100,0
298	9,81E-13	4,79E+06	1,04E+00	2,12E-19	-43,00	100,0
300	9,94E-13	5,35E+06	1,30E+00	2,41E-19	-42,87	100,0
310	1,06E-12	9,08E+06	3,80E+00	4,44E-19	-42,26	100,0
320	1,13E-12	1,49E+07	1,04E+01	7,90E-19	-41,68	100,0
330	1,19E-12	2,37E+07	2,70E+01	1,36E-18	-41,14	100,0
340	1,26E-12	3,66E+07	6,59E+01	2,27E-18	-40,63	100,0
350	1,33E-12	5,52E+07	1,53E+02	3,69E-18	-40,14	100,0
360	1,40E-12	8,12E+07	3,39E+02	5,84E-18	-39,68	100,0
380	1,53E-12	1,65E+08	1,47E+03	1,37E-17	-38,83	100,0

Tableau V. 14 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie IV abstraction coté -C-O-H.
$$3\text{HB} + \text{OH} \leftrightarrow 3\text{HB} - \text{C4} \rightarrow 3\text{HB-H4} + \text{H2O}$$

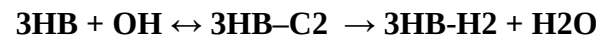
T	K1	K-1	K2	K IV	LnKIV	Γa
273	7,99E-13	3,81E+09	9,67E-11	2,03E-32	-72,98	6,84E-11
280	8,63E-13	5,88E+09	7,97E-10	1,17E-31	-71,22	1,87E-10
290	9,28E-13	8,82E+09	5,69E-09	5,99E-31	-69,59	4,77E-10
298	9,81E-13	1,19E+10	2,49E-08	2,05E-30	-68,36	9,64E-10
300	9,94E-13	1,28E+10	3,56E-08	2,75E-30	-68,07	1,14E-09
310	1,06E-12	1,82E+10	1,98E-07	1,15E-29	-66,64	2,59E-09
320	1,13E-12	2,53E+10	9,86E-07	4,39E-29	-65,30	5,56E-09
330	1,19E-12	3,43E+10	4,46E-06	1,55E-28	-64,03	1,14E-08
340	1,26E-12	4,58E+10	1,85E-05	5,09E-28	-62,84	2,24E-08
350	1,33E-12	5,99E+10	7,06E-05	1,56E-27	-61,72	4,25E-08
360	1,40E-12	7,72E+10	2,50E-04	4,52E-27	-60,66	7,75E-08
380	1,53E-12	1,23E+11	2,57E-03	3,21E-26	-58,70	2,35E-07

Tableau V.15 La constante de vitesse globale en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour $3\text{HB} + \text{OH}$.

T	Sans effet tunnel	Avec effet tunnel	κ (coeff de l'effet tunnel)
273	2,97E-20	2,01E-19	6,77
280	6,25E-20	3,50E-19	5,60
290	1,25E-19	5,99E-19	4,78
298	2,12E-19	9,07E-19	4,28
300	2,41E-19	1,00E-18	4,17
310	4,44E-19	1,65E-18	3,71
320	7,90E-19	2,65E-18	3,35
330	1,36E-18	4,16E-18	3,06
340	2,27E-18	6,43E-18	2,83
350	3,69E-18	9,73E-18	2,64
360	5,84E-18	1,45E-17	2,48
380	1,37E-17	3,05E-17	2,23

Tableau 16: Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie I abstraction coté CH₃-CO (**abaissement des barrières de 11 kcal/mole**).

T	K1	K-1	K2	K I	LnK	Γa
273	8,85E-13	1,93E+06	5,94E-18	2,73E-36	-81,890	3,53E-22
280	9,32E-13	3,04E+06	2,97E-17	9,10E-36	-80,685	1,09E-21
290	1,00E-12	5,62E+06	2,59E-16	4,61E-35	-79,062	5,15E-21
298	1,05E-12	8,91E+06	1,32E-15	1,56E-34	-77,841	1,66E-20
300	1,07E-12	9,96E+06	1,96E-15	2,10E-34	-77,545	2,20E-20
310	1,14E-12	1,70E+07	1,30E-14	8,71E-34	-76,124	8,56E-20
320	1,20E-12	2,79E+07	7,68E-14	3,31E-33	-74,788	3,07E-19
330	1,27E-12	4,46E+07	4,07E-13	1,16E-32	-73,532	1,02E-18
340	1,34E-12	6,91E+07	1,96E-12	3,80E-32	-72,347	3,16E-18
350	1,41E-12	1,04E+08	8,61E-12	1,16E-31	-71,227	9,20E-18
360	1,48E-12	1,54E+08	3,49E-11	3,36E-31	-70,168	2,53E-17
380	1,62E-12	3,14E+08	4,60E-10	2,38E-30	-68,211	1,64E-16

Tableau V. 17 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie II abstraction coté **CH3-COH (abaissement des barrières de 11 kcal/mole).**

T	K1	K-1	K2	K II	LnKII	Γa
273	9,02E-10	1,22E+07	3,38E-06	2,51E-22	-49,74	3,24E-08
280	9,49E-10	1,65E+07	1,72E-05	9,89E-22	-48,37	1,19E-07
290	1,02E-09	2,47E+07	7,78E-05	3,21E-21	-47,19	3,59E-07
298	1,07E-09	3,35E+07	2,42E-04	7,78E-21	-46,30	8,25E-07
300	1,09E-09	3,60E+07	3,19E-04	9,64E-21	-46,09	1,01E-06
310	1,16E-09	5,11E+07	1,19E-03	2,71E-20	-45,06	2,66E-06
320	1,23E-09	7,07E+07	4,12E-03	7,14E-20	-44,09	6,62E-06
330	1,30E-09	9,59E+07	1,32E-02	1,78E-19	-43,17	1,56E-05
340	1,37E-09	1,27E+08	3,93E-02	4,22E-19	-42,31	3,51E-05
350	1,44E-09	1,66E+08	1,10E-01	9,54E-19	-41,49	7,54E-05
360	1,51E-09	2,14E+08	2,92E-01	2,07E-18	-40,72	1,56E-04
380	1,65E-09	3,37E+08	1,76E+00	8,63E-18	-39,29	5,94E-04

Tableau 18: Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie III abstraction coté -HCOH (**abaissement des barrières de 11 kcal/mole**).

T	K1	K-1	K2	K III	LnKIII	Γa
273	7,99E-13	858009,78	2,55E+07	7,73E-13	-27,89	1,00E+02
280	8,63E-13	1651350,95	4,61E+07	8,33E-13	-27,81	1,00E+02
290	9,28E-13	3034507,22	7,99E+07	8,94E-13	-27,74	1,00E+02
298	9,81E-13	4790381,89	1,21E+08	9,43E-13	-27,69	1,00E+02
300	9,94E-13	5348595,81	1,34E+08	9,56E-13	-27,68	1,00E+02
310	1,06E-12	9079020,22	2,16E+08	1,02E-12	-27,61	1,00E+02
320	1,13E-12	14894092,2	3,40E+08	1,08E-12	-27,55	1,00E+02
330	1,19E-12	23686957,1	5,20E+08	1,14E-12	-27,50	1,00E+02
340	1,26E-12	3,66E+07	7,75E+08	1,20E-12	-27,45	1,00E+02
350	1,33E-12	5,52E+07	1,13E+09	1,27E-12	-27,39	1,00E+02
360	1,40E-12	8,12E+07	1,62E+09	1,33E-12	-27,35	1,00E+02
380	1,53E-12	1,65E+08	3,12E+09	1,45E-12	-27,26	1,00E+02

Tableau V. 19 Les constantes de vitesse de la réaction 3HB avec le radical OH voie IV abstraction coté -CO-H (**abaissement des barrières de 11 kcal/mole**).

T	K1	K-1	K2	K IV	LnKIV	Γa
273	7,99E-13	3,81E+09	7,75E-02	1,63E-23	-52,4731986	1,95E-09
280	8,63E-13	5,88E+09	3,07E-01	4,51E-23	-51,4536539	5,04E-09
290	9,28E-13	8,82E+09	1,11E+00	1,17E-22	-50,502644	1,24E-08
298	9,81E-13	1,19E+10	2,91E+00	2,39E-22	-49,7865381	2,50E-08
300	9,94E-13	1,28E+10	3,67E+00	2,84E-22	-49,6133062	2,79E-08
310	1,06E-12	1,82E+10	1,12E+01	6,54E-22	-48,7796653	6,05E-08
320	1,13E-12	2,53E+10	3,21E+01	1,43E-21	-47,9964901	1,25E-07
330	1,19E-12	3,43E+10	8,60E+01	2,99E-21	-47,2591875	2,48E-07
340	1,26E-12	4,58E+10	2,18E+02	5,99E-21	-46,563712	4,73E-07
350	1,33E-12	5,99E+10	5,22E+02	1,16E-20	-45,9064726	8,70E-07
360	1,40E-12	7,72E+10	1,19E+03	2,15E-20	-45,2842843	1,48E-06
380	1,53E-12	1,23E+11	5,45E+03	6,81E-20	-44,1339709	4,68E-06

Tableau V.20 La constante de vitesse globale en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour $3\text{HB} + \text{OH}$ (**abaissement des barrières de 11 kcal/mole**).

T	Sans effet tunnel	Avec effet tunnel	κ (coeff de l'effet tunnel)
273	7,73E-13	7,87E-13	1,02
280	8,33E-13	8,49E-13	1,02
290	8,94E-13	9,11E-13	1,02
298	9,43E-13	9,61E-13	1,02
300	9,56E-13	9,74E-13	1,02
310	1,02E-12	1,04E-12	1,02
320	1,08E-12	1,10E-12	1,02
330	1,14E-12	1,16E-12	1,02
340	1,20E-12	1,23E-12	1,02
350	1,27E-12	1,29E-12	1,02
360	1,33E-12	1,35E-12	1,02
380	1,45E-12	1,48E-12	1,02

Tableau 21: Les constantes de vitesses de la réaction 4HB avec le radical OH voie I abstraction coté CH₃-CO.

T	K1	K-1	K2	K I	LnK	Γa
273	8,85E-13	1,93E+06	5,94E-18	2,73E-36	-81,89	2,22E-10
280	9,32E-13	3,04E+06	2,97E-17	9,10E-36	-80,69	3,31E-10
290	1,00E-12	5,62E+06	2,59E-16	4,61E-35	-79,06	5,69E-10
298	1,05E-12	8,91E+06	1,32E-15	1,56E-34	-77,84	8,55E-10
300	1,07E-12	9,96E+06	1,96E-15	2,10E-34	-77,55	9,43E-10
310	1,14E-12	1,70E+07	1,30E-14	8,71E-34	-76,12	1,51E-09
320	1,20E-12	2,79E+07	7,68E-14	3,31E-33	-74,79	2,36E-09
330	1,27E-12	4,46E+07	4,07E-13	1,16E-32	-73,53	3,58E-09
340	1,34E-12	6,91E+07	1,96E-12	3,80E-32	-72,35	5,30E-09
350	1,41E-12	1,04E+08	8,61E-12	1,16E-31	-71,23	7,68E-09
360	1,48E-12	1,54E+08	3,49E-11	3,36E-31	-70,17	1,09E-08
380	1,62E-12	3,14E+08	4,60E-10	2,38E-30	-68,21	2,08E-08

Tableau V. 22 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie II abstraction coté –H2COH.
$$4\text{HB} + \text{OH} \leftrightarrow 4\text{HB-C2} \rightarrow 4\text{HB-H2} + \text{H2O}$$

T	K1	K-1	K2	K II	LnKII	Γa
273	9,02E-10	1,22E+07	1,18E-09	8,77E-26	-57,70	7,13
280	9,49E-10	1,65E+07	3,51E-09	2,03E-25	-56,86	7,38
290	1,02E-09	2,47E+07	1,52E-08	6,26E-25	-55,73	7,73
298	1,07E-09	3,35E+07	4,56E-08	1,46E-24	-54,88	8,00
300	1,09E-09	3,60E+07	5,94E-08	1,80E-24	-54,68	8,06
310	1,16E-09	5,11E+07	2,13E-07	4,83E-24	-53,69	8,39
320	1,23E-09	7,07E+07	7,04E-07	1,22E-23	-52,76	8,71
330	1,30E-09	9,59E+07	2,16E-06	2,93E-23	-51,89	9,01
340	1,37E-09	1,27E+08	6,22E-06	6,68E-23	-51,06	9,31
350	1,44E-09	1,66E+08	1,68E-05	1,46E-22	-50,28	9,60
360	1,51E-09	2,14E+08	4,31E-05	3,05E-22	-49,54	9,88
380	1,65E-09	3,37E+08	2,43E-04	1,19E-21	-48,18	10,41

Tableau 23: Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie III abstraction coté **CH₂-CO**.

T	K1	K-1	K2	K III	LnKIII	Γa
273	8,85E-13	2,10E+05	2,72E-07	1,14E-24	-55,13	92,87
280	9,32E-13	3,52E+05	9,61E-07	2,54E-24	-54,33	92,62
290	1,00E-12	7,04E+05	5,26E-06	7,47E-24	-53,25	92,27
298	1,05E-12	1,18E+06	1,89E-05	1,68E-23	-52,44	92,00
300	1,07E-12	1,34E+06	2,57E-05	2,05E-23	-52,24	91,94
310	1,14E-12	2,45E+06	1,14E-04	5,27E-23	-51,30	91,61
320	1,20E-12	4,31E+06	4,58E-04	1,28E-22	-50,41	91,29
330	1,27E-12	7,32E+06	1,70E-03	2,96E-22	-49,57	90,99
340	1,34E-12	1,20E+07	5,83E-03	6,51E-22	-48,78	90,69
350	1,41E-12	1,92E+07	1,86E-02	1,37E-21	-48,04	90,40
360	1,48E-12	2,98E+07	5,59E-02	2,78E-21	-47,33	90,12
380	1,62E-12	6,70E+07	4,24E-01	1,03E-20	-46,03	89,59

Tableau V. 24 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie IV abstraction coté –CO-H.

T	K1	K-1	K2	K IV	LnKIV	Γa
273	7,70E-10	4,35E+05	7,37E-47	1,30E-61	-140,19	1,06E-35
280	8,10E-10	7,51E+05	2,16E-45	2,33E-60	-137,31	8,50E-35
290	8,69E-10	1,56E+06	2,03E-43	1,13E-58	-133,43	1,40E-33
298	9,17E-10	2,71E+06	6,17E-42	2,09E-57	-130,51	1,14E-32
300	9,28E-10	3,09E+06	1,41E-41	4,23E-57	-129,81	1,90E-32
310	9,88E-10	5,85E+06	7,43E-40	1,26E-55	-126,41	2,18E-31
320	1,05E-09	1,06E+07	3,06E-38	3,02E-54	-123,23	2,15E-30
330	1,11E-09	1,85E+07	1,00E-36	6,00E-53	-120,25	1,85E-29
340	1,17E-09	3,13E+07	2,68E-35	1,00E-51	-117,43	1,39E-28
350	1,23E-09	5,12E+07	5,93E-34	1,42E-50	-114,78	9,38E-28
360	1,29E-09	8,14E+07	1,11E-32	1,75E-49	-112,27	5,67E-27
380	1,41E-09	1,90E+08	2,41E-30	1,79E-47	-107,64	1,56E-25

Tableau V.25 La constante de vitesse globale en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ des réactions $4\text{HB} + \text{OH}$.

T	Sans effet tunnel	Avec effet tunnel	κ (coeff de l'effet tunnel)
273	1,23E-24	1,14E-23	9,26
280	2,75E-24	2,14E-23	7,80
290	8,10E-24	5,13E-23	6,34
298	1,83E-23	1,01E-22	5,51
300	2,23E-23	1,19E-22	5,33
310	5,75E-23	2,65E-22	4,60
320	1,40E-22	5,69E-22	4,06
330	3,25E-22	1,18E-21	3,64
340	7,18E-22	2,37E-21	3,31
350	1,52E-21	4,61E-21	3,04
360	3,08E-21	8,70E-21	2,82
380	1,14E-20	2,84E-20	2,48

Tableau 26: Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie I abstraction coté **CH₃-CO**
(abaissement des barrières de 17 kcal/mole).



T	K1	K-1	K2	K I	LnK	Γa
273	8,85E-13	1,93E+06	2,41E-04	1,11E-22	-50,55	2,51E-09
280	9,32E-13	3,04E+06	5,52E-04	1,69E-22	-50,13	3,62E-09
290	1,00E-12	5,62E+06	1,68E-03	2,99E-22	-49,56	5,95E-09
298	1,05E-12	8,91E+06	3,88E-03	4,59E-22	-49,13	8,65E-09
300	1,07E-12	9,96E+06	4,75E-03	5,09E-22	-49,03	9,46E-09
310	1,14E-12	1,70E+07	1,26E-02	8,41E-22	-48,53	1,46E-08
320	1,20E-12	2,79E+07	3,13E-02	1,35E-21	-48,05	2,20E-08
330	1,27E-12	4,46E+07	7,38E-02	2,11E-21	-47,61	3,23E-08
340	1,34E-12	6,91E+07	1,66E-01	3,22E-21	-47,19	4,64E-08
350	1,41E-12	1,04E+08	3,55E-01	4,80E-21	-46,78	6,53E-08
360	1,48E-12	1,54E+08	7,30E-01	7,03E-21	-46,40	9,02E-08
380	1,62E-12	3,14E+08	2,76E+00	1,42E-20	-45,70	1,64E-07

Tableau V. 27 Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie II abstraction coté –H2COH
(abaissement des barrières de 17 kcal/mole).



T	K1	K-1	K2	K II	LnKII	Γa
273	9,02E-10	1,22E+07	4,81E+04	3,55E-12	-26,36	80,36
280	9,49E-10	1,65E+07	6,53E+04	3,75E-12	-26,31	80,40
290	1,02E-09	2,47E+07	9,84E+04	4,04E-12	-26,24	80,48
298	1,07E-09	3,35E+07	1,34E+05	4,28E-12	-26,18	80,56
300	1,09E-09	3,60E+07	1,44E+05	4,34E-12	-26,16	80,58
310	1,16E-09	5,11E+07	2,06E+05	4,64E-12	-26,10	80,69
320	1,23E-09	7,07E+07	2,87E+05	4,96E-12	-26,03	80,82
330	1,30E-09	9,59E+07	3,92E+05	5,29E-12	-25,97	80,96
340	1,37E-09	1,27E+08	5,27E+05	5,63E-12	-25,90	81,11
350	1,44E-09	1,66E+08	6,94E+05	5,98E-12	-25,84	81,27
360	1,51E-09	2,14E+08	9,01E+05	6,34E-12	-25,78	81,45
380	1,65E-09	3,37E+08	1,46E+06	7,10E-12	-25,67	81,82

Tableau 28: Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie III abstraction coté **CH₂-CO**
(abaissement des barrières de 17 kcal/mole).



T	K1	K-1	K2	K III	LnKIII	Γa
273	8,85E-13	2,10E+05	1,1E+07	8,69E-13	-27,77	19,64
280	9,32E-13	3,52E+05	1,8E+07	9,14E-13	-27,72	19,60
290	1,00E-12	7,04E+05	3,4E+07	9,79E-13	-27,65	19,52
298	1,05E-12	1,18E+06	5,5E+07	1,03E-12	-27,60	19,44
300	1,07E-12	1,34E+06	6,2E+07	1,05E-12	-27,59	19,42
310	1,14E-12	2,45E+06	1,1E+08	1,11E-12	-27,53	19,31
320	1,20E-12	4,31E+06	1,9E+08	1,18E-12	-27,47	19,18
330	1,27E-12	7,32E+06	3,1E+08	1,24E-12	-27,41	19,04
340	1,34E-12	1,20E+07	4,9E+08	1,31E-12	-27,36	18,89
350	1,41E-12	1,92E+07	7,7E+08	1,38E-12	-27,31	18,73
360	1,48E-12	2,98E+07	1,2E+09	1,44E-12	-27,26	18,55
380	1,62E-12	6,70E+07	2,5E+09	1,58E-12	-27,17	18,18

Tableau V. 29: Les constantes de vitesse de la réaction 4HB avec le radical OH voie IV abstraction coté -CO-H (**abaissement des barrières de 17 kcal/mole**).

T	K1	K-1	K2	K IV	LnKIV	Γa
273	7,70E-10	4,35E+05	3,00E-33	5,30E-48	-108,86	1,20E-34
280	8,10E-10	7,51E+05	4,01E-32	4,34E-47	-106,75	9,30E-34
290	8,69E-10	1,56E+06	1,32E-30	7,32E-46	-103,93	1,46E-32
298	9,17E-10	2,71E+06	1,81E-29	6,13E-45	-101,80	1,16E-31
300	9,28E-10	3,09E+06	3,42E-29	1,03E-44	-101,29	1,91E-31
310	9,88E-10	5,85E+06	7,18E-28	1,21E-43	-98,82	2,11E-30
320	1,05E-09	1,06E+07	1,25E-26	1,23E-42	-96,50	2,01E-29
330	1,11E-09	1,85E+07	1,82E-25	1,09E-41	-94,32	1,67E-28
340	1,17E-09	3,13E+07	2,27E-24	8,47E-41	-92,27	1,22E-27
350	1,23E-09	5,12E+07	2,45E-23	5,87E-40	-90,33	7,98E-27
360	1,29E-09	8,14E+07	2,31E-22	3,66E-39	-88,50	4,70E-26
380	1,41E-09	1,90E+08	1,44E-20	1,07E-37	-85,13	1,23E-24

Tableau V.30 La constante de vitesse globale en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ des réactions $4\text{HB} + \text{OH}$ (**abaissement des barrières de 17 kcal/mole**).

T	Sans effet tunnel	Avec effet tunnel	κ (coeff de l'effet tunnel)
273	5,31E-12	8,16E-12	1,54
280	4,42E-12	7,45E-12	1,68
290	4,66E-12	7,63E-12	1,64
298	5,02E-12	7,92E-12	1,58
300	5,31E-12	8,16E-12	1,54
310	5,38E-12	8,22E-12	1,53
320	5,75E-12	8,54E-12	1,48
330	6,14E-12	8,88E-12	1,45
340	6,53E-12	9,24E-12	1,41
350	6,94E-12	9,61E-12	1,38
360	7,36E-12	1,00E-11	1,36
380	7,79E-12	1,04E-11	1,34

V.11 Comparaison avec les résultats expérimentaux trouvés dans ce travail

Pour valider et donner un sens aux résultats obtenus théoriquement nous avons procédé à une comparaison avec celles obtenus expérimentalement.

Ø La réaction : $HAC + Cl$

A ce jour il n'y a aucune étude théorique a été faite sur la réaction de l'hydroxycétone + Cl. Une étude seule théorique a été trouvée dans la littérature et qui concerne la réaction de HAC avec le radical OH [A.Gallano., 2006], La constante de vitesse calculée à température ambiante est $k_{(HAC+OH)} = 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, proche de la valeur de l'expérience.

Ce travail représente la première étude théorique de ce composé avec l'atome de chlore. Les constantes de vitesse théorique et expérimentale trouvées dans ce travail à $T = 298 \text{ K}$, sont:

$$k_{(HAC+Cl)} \text{ (expérimentale)} = (4,4 \times 10^{-11}) \text{ (cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$k_{(HAC+Cl)} \text{ (théorique)} = (1,42 \times 10^{-11}) \text{ (cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1})$, cette valeur est relativement proche de celle trouvée expérimentalement. Par ailleurs nos résultats théoriques montre aussi que la réaction de HAC avec l'atome de Chlore est plus rapide que celle du radical OH. Cependant, l'approche théorique utilisée dans ce travail, montre que la voie I est dominante avec un taux de branchement de l'ordre de 100%. Pour les autres voies réactionnelles la barrière d'activation calculée est très élevée de l'ordre de 60 kcal/mole.

Ø La réaction (3HB et 4HB) + OH

A part notre travail, aucune étude théorique n'a été faite sur la réaction de 3HB et 4HB avec les radicaux OH. Le tableau ci-dessous représente la comparaison des constantes de vitesses trouvées expérimentalement dans ce travail à ($T = 298 \text{ K}$) avec celle trouvées théoriquement (après abaissement des barrières pour 3HB et 4HB):

Constantes de vitesse ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) à $T = 298 \text{ K}$	HAC1 + Cl	3HB+ OH	4HB+OH
$k_{\text{expérimentale}}$	4,4E-11	1,04E-11	1,43E-11
$k_{\text{théorique}}$	1,42 E-11	9,61E-13	7,92E-12
$k_{\text{experimental}} / k_{\text{théorique}}$	3,10	10,82	1,81

Nos calculs théoriques confirment les estimations basées sur la structure-réactivité de SAR pour déterminer les voies réactionnelles dominantes. En effet nos calculs montrent que la voie II est la voie dominante dans le cas de la réaction entre 4HB et les radicaux OH suivi de la

voie III. Dans le cas 3HB nos calculs montrent que cette réaction se fait exclusivement selon la voie réactionnelle (III). Ces résultats sont en adéquation avec les observations expérimentales qui ont montrées que la présence d'un groupement carbonyle entraîne une désactivation de l'arrachement d'hydrogène en position α et une activation en position β . Cependant comme dans le cas de l'hydroxyacétone, des barrières d'énergie d'activation très élevées ont été calculées par notre approche théorique. Pour que nos résultats se rapproche de l'expérience nous étions obligé de rajusté ces barrières par un abaissement de l'ordre de 10 à 20 kcal. Ainsi, l'écart entre l'expérience et la théorie a été relativement réduit sauf dans le cas de 3HB (un écart de l'ordre de 10). Par ailleurs, le calcul de l'effet de température montre que les constantes de vitesse de 3HB et 4HB avec les radicaux OH présentent un coefficient positif alors que l'expérience trouve un coefficient de température négatif. De ce fait il est intéressant de refaire le calcul en changeant de base (de taille différent à celui utilisé dans ce travail) pour effectuer les calculs.

V.12 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons effectués une étude théorique des mécanismes et vitesses de réaction en phase gazeuse avec X (OH, Cl) pour les composés organiques suivants: hydroxyacétone, 4-hydroxy-2-butanone et 3-hydroxy-2-butanone.

L'objectif de ce travail est de répondre à plusieurs déficiences expérimentales dont notamment :

1. Déterminer les structures géométriques des intermédiaires impliqués dans les mécanismes des réactions d'abstraction H notamment les structures des différents conformères des espèces réactifs, les complexes d'approches des réactifs et des radicaux (OH, Cl), les états de transitions et les produits.
2. Localiser les états des transitions impliqués dans les mécanismes des réactions d'abstraction H et étudier l'influence de ces barrières sur les constantes de vitesses partielles et globales.
3. Déterminer les constantes de vitesses et le présage de leurs évolutions en température.

V. 15 Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse nous avons présenté l'étude de dégradation atmosphérique de certains composés organiques volatils oxygénés par les principaux oxydants atmosphériques. Ce travail a été réalisé dans trois laboratoires permettant d'utiliser des moyens expérimentaux et théoriques complémentaires.

Nous avons ainsi étudié la réactivité atmosphérique des composés hydroxycarbonyls. Ce travail, comporte, d'une part la détermination des spectres d'absorption UV de quatre composés hydroxycarbonylés et d'autre part les mesures cinétiques de la réaction du composé HA avec le chlore atomique et le radical nitrate. Les réactions entre 4HB et 3HB avec les radicaux OH et le chlore atomique ont aussi été étudié. Les études spectroscopiques montrent que la photolyse atmosphérique, de ces composés, est un processus de dégradation possible. Quant aux études cinétiques, une dépendance négative, en température, a été observée dans le cas de la réaction avec les radicaux OH. En outre, la structure moléculaire de ces composés peut avoir un effet sur leur réactivité vis à vis Cl et OH. Aux moyens de ces résultats, des durées de vie atmosphériques relativement courtes ont été estimées pour ces composés et qui montrent que leurs présences dans l'atmosphère peuvent contribuer à une pollution photochimique locale.

On s'est aussi intéressé aux composés dicétones : 2,4-pentanedione et 2,3-pentanedione. Cette étude porte sur la détermination des spectres d'absorption UV-Visible des composés dicétones et l'étude cinétique de leur réaction avec les radicaux OH en fonction de température. Les spectres d'absorption obtenus pour les deux composés sont des continuums. Une seule bande d'absorption très intense a été observée pour le 2,4-pentanedione dans le domaine spectral 210-340 nm. Pour le 2,3-pentanedione on a observé deux bandes d'absorption dans le domaine spectral 210-500 nm. Ces spectres nous ont permis de montrer que ces composés sont susceptibles de se dégrader dans la troposphère sous l'effet des radiations solaires. Les résultats des études cinétiques, montrent une légère variation des constantes de vitesse avec la température, un coefficient de température positif est obtenu pour le 2,3-pentanedione, pour l'autre composé le coefficient de température est négatif. Nos mesures nous ont permis d'estimer une courte durée de vie atmosphérique de ces composés. Cela montre que ces composés peuvent engendrer une pollution proche de leur lieu d'émission.

Un grand nombre des résultats obtenus constituent des premières déterminations, spectroscopiques et cinétiques, pour les composés étudiés.

Sur le plan théorique, nous avons étudié la réaction de l'hydroxyacetone HAC avec l'atome de Chlore Cl, la constante cinétique déterminée par le calcul est en bon accord avec celle déterminée expérimentalement. Dans le cas des réactions de 3HB et 4HB avec le radical OH, les constantes de vitesse calculées présentent un écart important par rapport aux résultats de l'expérience. Les mécanismes d'abstraction directe d'un atome d'hydrogène des différents sites impliqués des barrières très hautes par rapport aux réactifs. L'abaissement de ces barrières de 10 à 20 kcal/mole rendrait les calculs cinétiques solvables vis-à-vis des résultats expérimentaux. Plusieurs approches peuvent être entreprises pour pallier à cet écart :

- Au niveau des calculs chercher du côté taille de la base et de la fonctionnelle
- Au niveau mécanisme suivre une approche (mécanisme) concertée/assistée d'abstraction.

Annexes

ANNEXE I Provenance et pureté des composés utilisés et étudiés

Réactif	Formule	Provenance	Pureté (%)
Composés étudiés			
Hydroxyacétone	C ₃ H ₆ O ₂	Aldrich	95%
4-hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	Aldrich	95%
3-hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	Aldrich	97%
3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	C ₅ H ₁₀ O ₂	Aldrich	95%
2,4-pentanedione	C ₅ H ₈ O ₂	Aldrich	99,5 %
2,3-pentanedione	C ₅ H ₈ O ₂	Aldrich	97%
Composés de référence			
Méthanol	CH ₃ OH	Aldrich	99,8 %
benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	Aldrich	99%
Heptyne	C ₇ H ₁₂	Aldrich	98%
Ethane	C ₂ H ₆	Air Liquide	99,99%
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	Aldrich	99,5 %
1,3-dioxalane	C ₃ H ₆ O ₂	Aldrich	99 %
Ethyl-formate	C ₃ H ₆ O ₂	Aldrich	97%
2-méthyl-3-butane-2-ol	C ₅ H ₁₀ O	Aldrich	98%
Autres			
Chlore moléculaire	Cl ₂	Air Liquide	99,5 %
Acide nitrique	HNO ₃	Fluka	70
Oxygène	O ₂	Air Liquide	99,99 %

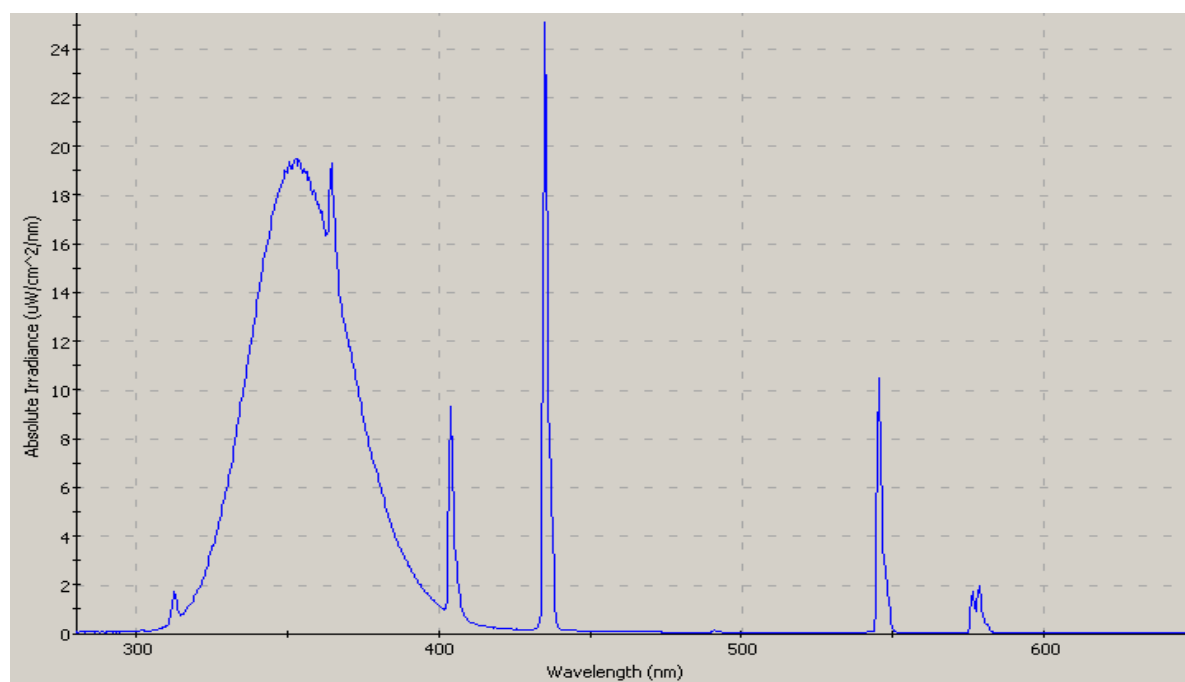
ANEXE II. Spectre d'émission des lampes fluorescentes

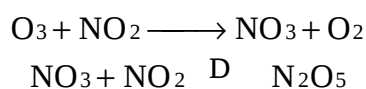
Figure II. 1 Spectre d'émission des lampes fluorescentes centrée sur 365 nm

ANNEXE III Le protocole de la synthèse de N_2O_5

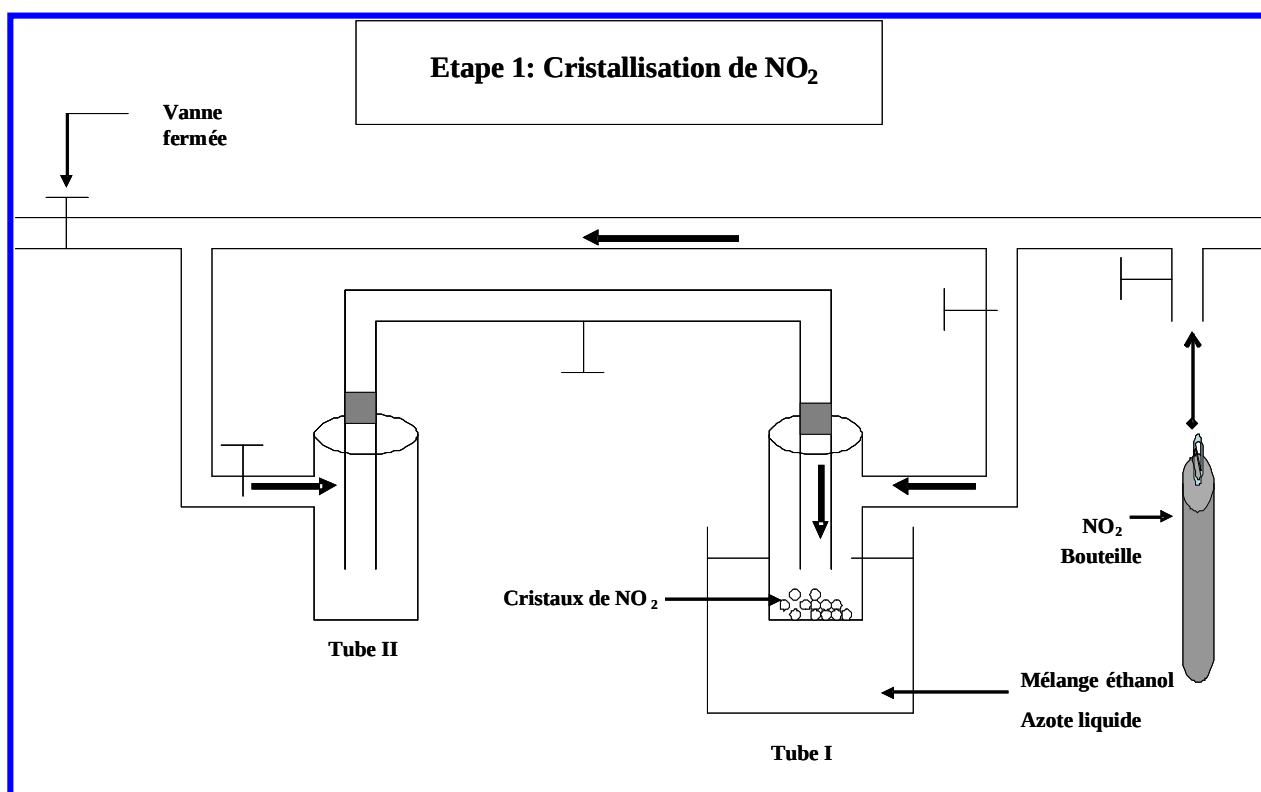
Le protocole de la synthèse de N_2O_5 est le suivant :

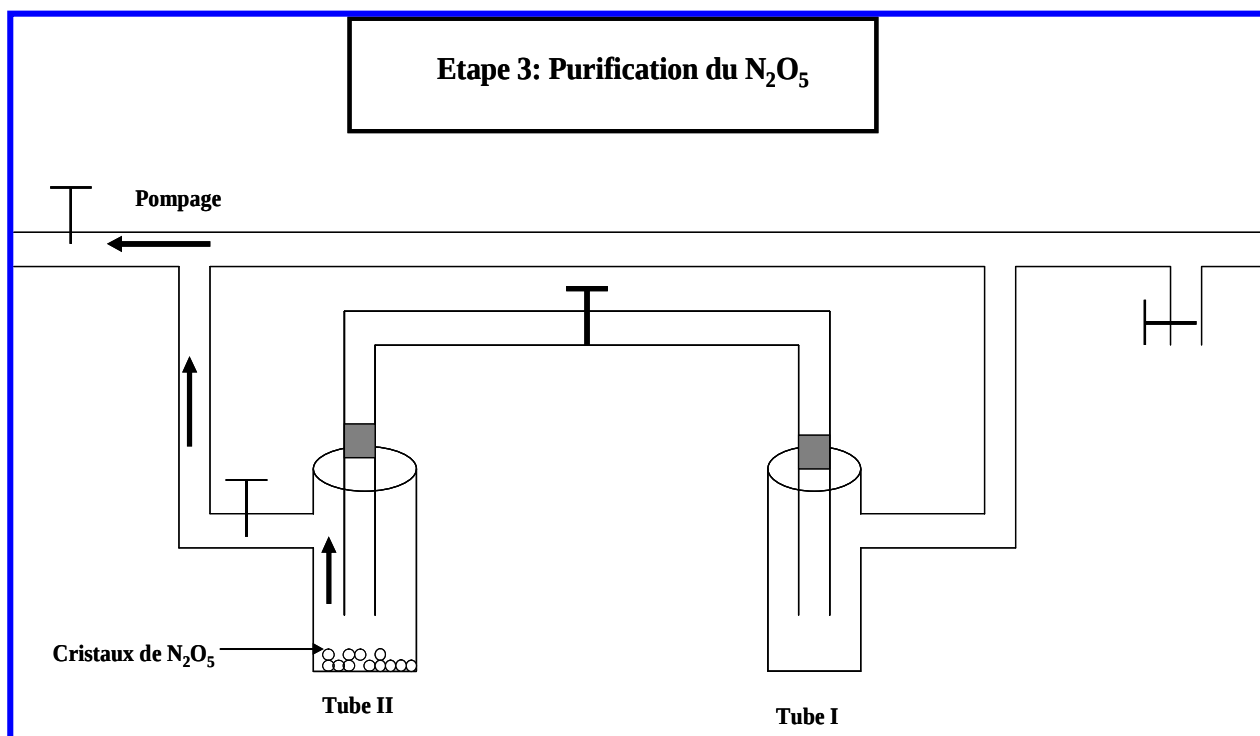
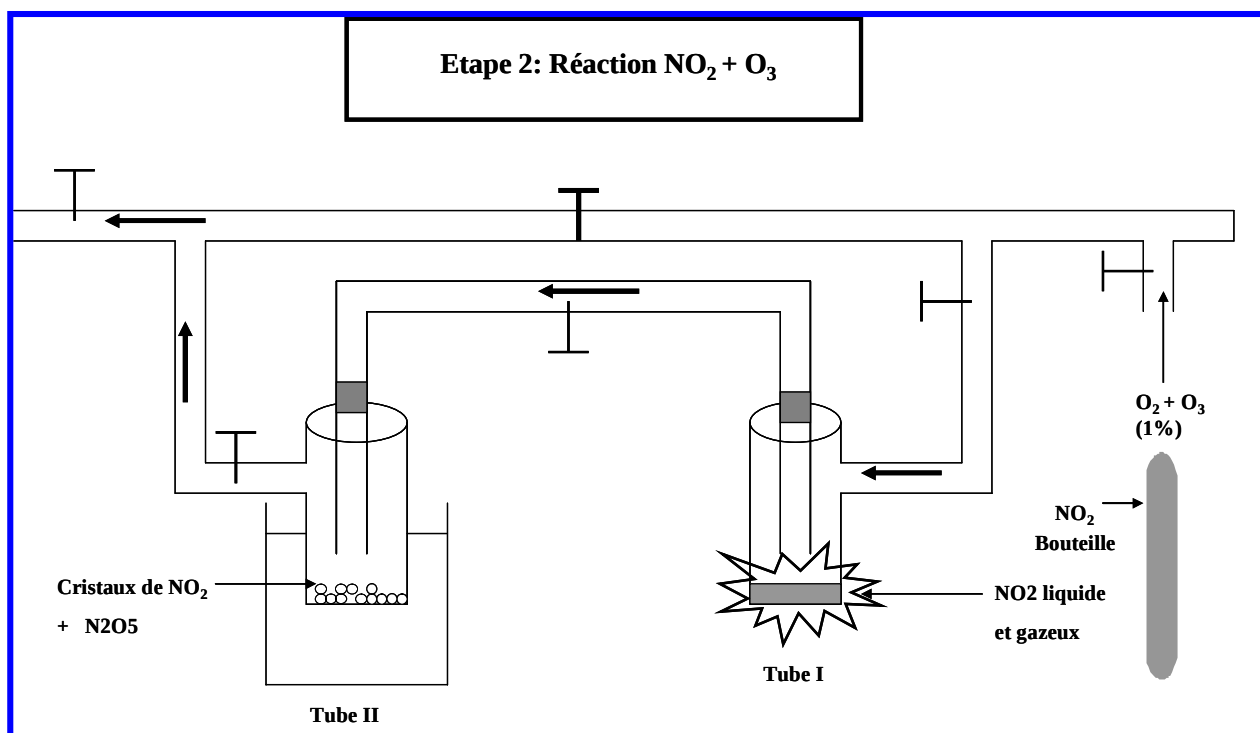
Dans un premier temps : On introduit 3 à 5 fois 20 torr de NO_2 , dans une rampe reliée à un tube en U préalablement vide maintenue à une température de $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (piège : mélange azote liquide et éthanol) cela nous permet d'avoir environ 1 cm^3 de cristaux de NO_2 .

Dans un 2ème temps on coupe le NO_2 et on introduit lentement un mélange gazeux $\text{O}_2 + \text{O}_3$ (1% de O_3) l'ozone est obtenu par décharge de O_2 grâce à un générateur à haute tension. Le mélange gazeux passe dans le tube en U. Le piège froid est placé sous le deuxième. Les réactions qui se produisent alors sont:



Le tube 2 , maintenu à froid, se couvre alors de cristaux blancs cotonneux de N_2O_5 , auxquels s'ajoute des cristaux de NO_2 n'ayant pas réagi. Une fois que tout le NO_2 a réagi on récupère le N_2O_5 en arrêtant le flux gazeux d'oxygène ozoné et en plaçant le bain froid sous le premier tube. NO_2 étant plus volatil, ses vapeurs brunes seront capturées dans le bain froid avant que le N_2O_5 s'évapore. Cette dernière étape nous permet de purifier N_2O_5 .





ANNEXE IV Génération des radicaux hydroxyles

Au cours de notre étude, les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la photolyse de l'acide nitreux. Cet acide est produit par réaction de l'acide sulfurique concentré sur une solution saturée de nitrite de sodium (NaNO_2). Le gaz est ensuite entraîné par un flux d'air vers la chambre de simulation atmosphérique.

Les réactions mises en jeu sont :

- **la production de l'acide nitreux**



- **la photolyse de l'acide nitreux**

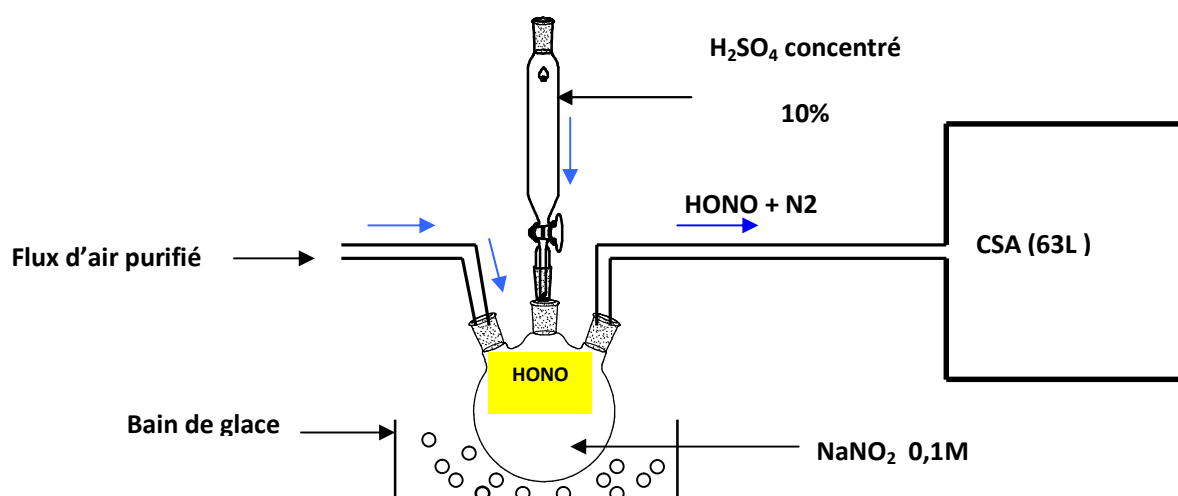
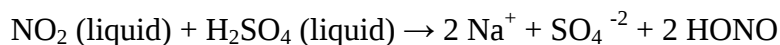
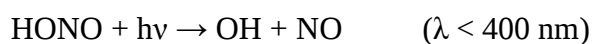
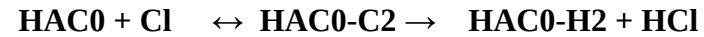


Figure III. 1: Schéma de génération des radicaux hydroxyles

ANNEXE V. Tableau de valeurs des constantes de vitesse de la réaction HAC + Cl
Tableaux V. 31 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère HAC0 avec Cl voie I.

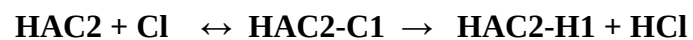

T	k_{1a}	k_{-1a}	k_{2b}	k_I	$\text{Ln}(k_I)$	$\Gamma a(\text{rapport de branchement})$
273	2,00E-10	8,10E+13	4,80E+07	1,2E-16	-36,67	100
280	2,08E-10	8,00E+13	5,54E+07	1,4E-16	-36,48	100
290	2,18E-10	7,86E+13	6,71E+07	1,9E-16	-36,22	100
298	2,26E-10	7,75E+13	7,76E+07	2,3E-16	-36,02	100
300	2,28E-10	7,72E+13	8,02E+07	2,4E-16	-35,98	100
310	2,38E-10	7,59E+13	9,48E+07	3,0E-16	-35,75	100
320	2,47E-10	7,46E+13	1,11E+08	3,7E-16	-35,54	100
330	2,57E-10	7,33E+13	1,29E+08	4,5E-16	-35,33	100
340	2,67E-10	7,20E+13	1,48E+08	5,5E-16	-35,14	100
350	2,76E-10	7,08E+13	1,69E+08	6,6E-16	-34,96	100
360	2,86E-10	6,96E+13	1,91E+08	7,9E-16	-34,78	100
380	3,04E-10	6,72E+13	2,41E+08	1,1E-15	-34,45	100

Tableau V. 32 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère HAC0 voie II.

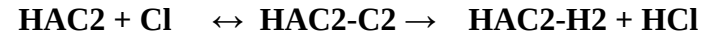
T	K ₁	K ₋₁	K ₂	KII	LnKII	Γa (rapport de branchement)
273	3,28E-10	3,84E+10	3,02E-31	2,58E-51	-116,48	2,2E-33
280	3,34E-10	4,07E+10	2,99E-30	2,46E-50	-114,23	1,7E-32
290	3,44E-10	4,40E+10	6,52E-29	5,10E-49	-111,20	2,7E-31
298	3,52E-10	4,65E+10	6,88E-28	5,20E-48	-108,88	2,3E-30
300	3,53E-10	4,71E+10	1,15E-27	8,66E-48	-108,37	3,7E-30
310	3,63E-10	5,01E+10	1,70E-26	1,23E-46	-105,71	4,1E-29
320	3,72E-10	5,30E+10	2,11E-25	1,48E-45	-103,22	4,0E-28
330	3,80E-10	5,56E+10	2,25E-24	1,54E-44	-100,88	3,4E-27
340	3,89E-10	5,82E+10	2,08E-23	1,39E-43	-98,68	2,5E-26
350	3,98E-10	6,05E+10	1,70E-22	1,12E-42	-96,60	1,7E-25
360	4,06E-10	6,27E+10	1,23E-21	7,97E-42	-94,63	1,0E-24
380	4,23E-10	6,65E+10	4,72E-20	3,00E-40	-91,00	2,8E-23

Tableau V. 33 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère HAC0 voie III.

HAC0 + Cl $\leftrightarrow$ HAC0-C3 $\rightarrow$ HAC0-H3 + HCl						
T	K ₁	K ₋₁	K ₂	KIII	LnKIII	Γ a(rapport de branchement)
273	2,73E-10	4,92E+10	2,17E-21	1,20E-41	-94,22	1,01E-23
280	2,79E-10	6,14E+10	1,34E-20	6,07E-41	-92,60	4,23E-23
290	2,87E-10	8,26E+10	1,55E-19	5,36E-40	-90,42	2,89E-22
298	2,93E-10	1,04E+11	1,01E-18	2,85E-39	-88,76	1,26E-21
300	2,94E-10	1,09E+11	1,52E-18	4,10E-39	-88,39	1,74E-21
310	3,02E-10	1,41E+11	1,29E-17	2,76E-38	-86,48	9,29E-21
320	3,10E-10	1,79E+11	9,55E-17	1,65E-37	-84,70	4,47E-20
330	3,17E-10	2,25E+11	6,27E-16	8,84E-37	-83,02	1,96E-19
340	3,24E-10	2,78E+11	3,69E-15	4,31E-36	-81,43	7,86E-19
350	3,32E-10	3,39E+11	1,96E-14	1,92E-35	-79,94	2,91E-18
360	3,39E-10	4,09E+11	9,51E-14	7,88E-35	-78,53	1,00E-17
380	3,53E-10	5,76E+11	1,74E-12	1,07E-33	-75,92	9,78E-17

Tableau V. 34 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère HAC2 avec Cl voie I.

T	k_{1a}	k_{-1a}	k_{2b}	k_I	$\text{Ln}(k_I)$	$\Gamma a(\text{rapport de branchement})$
273	7,25E-12	1,76E+15	3,23E+10	1,33E-16	-36,56	100
280	8,19E-12	1,81E+15	3,58E+10	1,62E-16	-36,36	100
290	9,67E-12	1,88E+15	4,12E+10	2,12E-16	-36,09	100
298	1,10E-11	1,93E+15	4,59E+10	2,60E-16	-35,89	100
300	1,13E-11	1,94E+15	4,71E+10	2,73E-16	-35,84	100
310	1,31E-11	2,01E+15	5,33E+10	3,47E-16	-35,60	100
320	1,50E-11	2,07E+15	6,00E+10	4,35E-16	-35,37	100
330	1,70E-11	2,13E+15	6,71E+10	5,38E-16	-35,16	100
340	1,93E-11	2,18E+15	7,46E+10	6,59E-16	-34,96	100
350	2,16E-11	2,23E+15	8,26E+10	8,00E-16	-34,76	100
360	2,41E-11	2,28E+15	9,10E+10	9,62E-16	-34,58	100
380	2,95E-11	2,37E+15	1,09E+11	1,36E-15	-34,23	100

Tableau V. 35 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère HAC2 voie II.

T	K ₁	K ₋₁	K ₂	KII	LnKII	Γa (rapport de branchement)
273	2,09E-09	4,47E+13	6,90E-16	3,22E-38	-86,33	2,42E-20
280	2,04E-09	4,60E+13	2,96E-15	1,31E-37	-84,93	8,07E-20
290	1,97E-09	4,78E+13	2,10E-14	8,64E-37	-83,04	4,07E-19
298	1,92E-09	4,92E+13	9,13E-14	3,57E-36	-81,62	1,37E-18
300	1,91E-09	4,95E+13	1,30E-13	5,03E-36	-81,28	1,84E-18
310	1,86E-09	5,11E+13	7,20E-13	2,62E-35	-79,63	7,56E-18
320	1,81E-09	5,26E+13	3,58E-12	1,23E-34	-78,08	2,84E-17
330	1,77E-09	5,40E+13	1,61E-11	5,30E-34	-76,62	9,84E-17
340	1,73E-09	5,53E+13	6,67E-11	2,09E-33	-75,25	3,17E-16
350	1,70E-09	5,66E+13	2,54E-10	7,64E-33	-73,95	9,55E-16
360	1,67E-09	5,78E+13	9,00E-10	2,60E-32	-72,73	2,71E-15
380	1,62E-09	5,99E+13	9,26E-09	2,50E-31	-70,46	1,84E-14

Tableau V. 36 Les constantes de vitesse de la réaction du conformère HAC0 voie III.

HAC2 + Cl $\leftrightarrow$ HAC2-C3 $\rightarrow$ HAC2-H3 + HCl						
T	K ₁	K ₋₁	K ₂	K _{III}	LnK _{III}	Γ a(rapport de branchement)
273	4,99E-24	4,09E+15	2,74E-02	3,34E-41	-93,20	2,51E-23
280	1,13E-23	4,22E+15	6,20E-02	1,65E-40	-91,60	1,02E-22
290	3,36E-23	4,40E+15	1,86E-01	1,42E-39	-89,45	6,71E-22
298	7,67E-23	4,55E+15	4,27E-01	7,20E-39	-87,83	2,77E-21
300	9,36E-23	4,58E+15	5,21E-01	1,06E-38	-87,44	3,90E-21
310	2,44E-22	4,76E+15	1,37E+00	7,00E-38	-85,55	2,02E-20
320	5,98E-22	4,93E+15	3,38E+00	4,10E-37	-83,79	9,43E-20
330	1,39E-21	5,10E+15	7,91E+00	2,16E-36	-82,12	4,01E-19
340	3,08E-21	5,26E+15	1,76E+01	1,03E-35	-80,56	1,57E-18
350	6,52E-21	5,42E+15	3,76E+01	4,52E-35	-79,08	5,65E-18
360	1,32E-20	5,58E+15	7,70E+01	1,83E-34	-77,69	1,90E-17
380	4,89E-20	5,88E+15	2,89E+02	2,40E-33	-75,11	1,77E-16

Tableau V. 37 Constantes de vitesse globales (overall) en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ des conformères HAC0 et HAC2 (avec et sans effet tunnel).

<i>T</i>	<i>K_{overall} sans effet tunnel</i>		<i>K_{overall} avec effet tunnel</i>		κ (coeff de l'effet tunnel)	
	HAC0	HAC2	HAC0	HAC2	HAC0	HAC2
273	1,19E-16	1,33E-16	1,50E-16	1,56E-16	1,26	1,18
280	1,44E-16	1,62E-16	1,80E-16	1,89E-16	1,25	1,17
290	1,86E-16	2,12E-16	2,29E-16	2,45E-16	1,23	1,16
298	2,26E-16	2,60E-16	2,76E-16	2,98E-16	1,22	1,15
300	2,36E-16	2,73E-16	2,87E-16	3,13E-16	1,22	1,15
310	2,97E-16	3,47E-16	3,57E-16	3,94E-16	1,20	1,14
320	3,68E-16	4,35E-16	4,37E-16	4,90E-16	1,19	1,13
330	4,51E-16	5,38E-16	5,31E-16	6,03E-16	1,18	1,12
340	5,48E-16	6,59E-16	6,39E-16	7,34E-16	1,17	1,11
350	6,59E-16	8,00E-16	7,62E-16	8,86E-16	1,16	1,11
360	7,86E-16	9,62E-16	9,02E-16	1,06E-15	1,15	1,10
380	1,09E-15	1,36E-15	1,24E-15	1,48E-15	1,13	1,09

Liste des abréviations

B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
CFC	Chlorofluorocarbones
COV	Composé organique volatil
CTEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
CBS	Complete basis set
CCSD(T)	Coupled Cluster Singles and Doubles with perturbative Triples
CSA	Chambre de simulation Atmosphérique CPG-DPI
	Chromatographe en Phase
	Gazeuse Couplée à un Détecteur à Photoionisation
CI	Configuration Interaction
DTGS	Deuterated Tri-glycine Sulfate
DFT	Density Functional Theory
FP	Flach photolyse
HF	Hartree-Fock
PL	photolyse laser
FIL	Fluorescence induite par laser
MCT	Mercury Cadmium Telluride
FTIR	Fourier Transform InfraRed
GC	Gas Chromatography
FFT	Transformation de Fourier
CSA	Chambre de simulation atmosphérique
FEP	Fluoro-Ethène-Propène
3HB	3-hydroxy-2-butanone
4HB	4 hydroxy -2 butanone
HAC	Hydroxyacetone
RF	Resonnance fluorescence;
RED	Réacteur à écoulement et décharge

SAR	Relation structure réactivité.
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
MP2	Second-order Moller-Plesset Perturbation theory
PAN	PéroxyAcétylNitrates

Bibliographie

A

- Atkinson, R. and Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews*, 103, 4605-4638.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625-4055.
- Atkinson, R., 1997b. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. alkanes and alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26, 215-290.
- Aumont, B., Chervier, F., and Laval, S., 2003. Contribution of HONO sources to the $\text{NO}_x/\text{HO}_x/\text{O}_3$ chemistry in the polluted boundary layer. *Atmospheric Environment*, 37, 487- 498.
- Atkinson, R. and Arey, J., 2003b. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37, 197-219.
- Atkinson, R., and Arey, J., 2003. Studies of the atmospheric chemistry of volatile organic compounds and of their atmospheric reaction products.
- Atkinson, R., 1994. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph*, 2, 1-216.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Pitts, J. N. Jr., 1983. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of α , β -unsaturated carbonyls at $299 \pm 2\text{K}$. *International Journal of Chemical Kinetics*, 15, 75.
- Anderson, R.S., Huang, L., Iannone, R., Rudolph, J., 2007. Measurements of the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of light alkanes with chlorine atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, 111, 495 – 504.
- AOPWIN, 2000. Atmospheric Oxidation Program for Microsoft Windows . Version 1.92. U.S. Environmental Protection Agency.
- Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 2000a. Atmospheric Chemistry of Selected Hydroxycarbonyls. *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 3998 - 4003.
- Aschmann, S. M., Arey, J., Atkinson, R., 2000b. *Environmental Science and Technology*, 34, 1702.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., 2008. Atmospheric chemistry of alkanes Review and recent Developments. *Atmospheric Environment*, 42, 5859-5871.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M.J., Troe, J., 2001. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for

atmospheric Chemistry. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for atmospheric Chemistry Web Version December, 1-56.

Atkinson, R., 1994. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph, 2, 1-216.

Alvarez-Idaboy, J. R., Galano, A., Bravo-Pérez, G., 2001. Ruiz-Santoyo, Ma. E. Journal of the American Chemical Society, 123, 8387.

Alvarez-Idaboy, J. R., Cruz-Torres, A., Galano, A., Ruiz-Santoyo, Ma. E., 2004. Journal of Physical Chemistry A, 108, 2740.

Alvarez-Idaboy, J. R., Mora-Diez, N., Vivier-Bunge, A., 2000. Journal of the American Chemical Society, 122, 3715.

Aloisio, S., Francisco, J. S., 2000. Journal of Physical Chemistry A, 104, 3211.

B

Baker, J., Arey, J., Atkinson, R., 2004. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of hydroxyaldehydes at 296 ± 2 K. Journal of Physical Chemistry A, 108, 7032 – 7037.

Baker, J., Arey, J., Atkinson, R., 2005. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 176, 143-148.

Ballesteros, B., Garzon, A., Jiménez, E., Notario, A., Albaladejo, J., 2007. Relative and absolute kinetic studies of 2-butanol, and related alcohols with tropospheric Cl atoms. Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 1210-1218.

Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, Th., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W. and Warnatz, J., 1994. Evaluated kinetic data for combustion modelling supplement I. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 23, 847-1033.

Bethel, H.L., Atkinson, R., Arey, J., 2001. Kinetics and products of the reactions of selected diols with the OH radical. International Journal of Chemical Kinetics, 33, 310.

Bethel, H.L., R. Atkinson, J. Arey., 2003. Hydroxycarbonyl products of the reactions of selected diols with the OH radical. Journal of Physical Chemistry A, 107, 6200.

Bossmeyer, J., Brauers, T., Richter, C., Rohrer, F., Wegener R., Wahner A., 2006. Simulation chamber studies on the NO₃ chemistry of atmospheric aldehydes, Geophysical Research Letters, 33, 1-5.

Butkovskaya, N. I., Pouvesle, N., Kukui, A., Mu, Y., and Le Bras, G., 2006. Journal of Physical Chemistry A, 110, 6833-6843.

- Becke, A. D., 1993. Density-functional thermo chemistry the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- Bernhard, H., Schlegel, H., 1982. Optimization of equilibrium geometries and transition structures, *J. Comp. Chem*, 3, 214.
- Bravo-Perez, G., Alvarez-Idaboy, J. R., Cruz-Torres, A., Ruiz, M. E., 2006. *Journal of Physical Chemistry*, 106, 4645.
- Becke, A. D., 1993. Density-functional thermo chemistry the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- Bowman, F.M., Odum, J.R., Pandis, S.N., and Seinfeld, J.H., 1997. Mathematical model for gas/particle partitioning of secondary organic aerosols, *Atmos. Environ*, 31, 3921-3931.

C

- Calvert, J.G., Pitts, J.N., 1996. *Journal of Photochemistry*, Wiley, New York.
- Canosa-Mas, C., Smith, S.J., Toby, S., Wayne, R.P., 1988. Reactivity of the nitrate radical towards alkynes and some other molecules. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 84.
- Carter, W.P.L., Atkinson R., 1996. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28, 497.
- Carrasco, N.; Doussin, J.F.; O'Connor, M.; Wenger, J.C.; Picquet-Varrault, B.; Durand-Jolibois, R.; Carlier, P., 2007. Simulation chamber studies of the atmospheric oxidation of 2-methyl-3-buten-2-ol: Reaction with hydroxyl radicals and ozone under a variety of conditions. *J. Atmos. Chem*, 56, 33-55, 2007.

D

- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V., H., 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, 640.
- Dodge, M. C., 1977. Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone precursor relationships. *Proceedings of the International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control*, vol, 2, 881-889.
- Dagaut, P., Liu, R., Wallington, T. J., Kurylo, M. J., 1989. *Journal of Physical Chemistry*, 93, 7838.
- Demerjian, K. L., Schere, K. L., 1980. Peterson J.T., *Adv. Environmental Science and Technology*, 10, 369.
- Dillon, T.J., Horowitz, A., Hölscher, D., Crowley, J.N., Vereecken, L., and J. Peters., 2008. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 8, 236.

Dagaut, P., Wallington, T.J., Liu, R., Kurylo, M. J., 1988. A kinetics investigation of the gas-phase reactions of OH radicals with cyclic ketones and diones: mechanistic insights. *Journal of Chemical Physics*, 92, 4375-4377.

Danielsen, E. F., 1968. Stratosphere-troposphere exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, *J. Atmos. Sci.*, 25, 502-518.

E

Emese Szabo., Mokhtar Djehiche., Matthieu Riva., Christa Fittschen., Pricc Coddeville., Dariusz Sarzynski., Alexandre Tomas., and Sandor Dobé., 2011. Atmospheric Chemistry of 2,3-Pentanedione: Photolysis and Reaction with OH Radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 9160-9168.

Ervens, B., George, C., Williams, J. E., Buxton, G. V., Salmon, G. A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F., Mirabel, P., Wolke, R., and Herrmann, H.: CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, 4426, doi:10.1029/2002jd002202, 2003.

F

Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press ed.

Fenske J.D., Hasson A.S., Paulson S.E., Kuwata K.T., Ho A., Houk K.N. The pressure dependence of the OH radical yield from ozone-alkene reactions., 2000. *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 7821-7833

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K.N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Boboul, A. G.; Stefnov, B. B.; Liu, G.; Liaschenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, L.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head- Gordon, M.; Replogle E. S.; Pople, J. A. GAUSSIAN 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.

Faust, B. C., 1994. Photochemistry of clouds, fogs, and aerosols, *Environ. Sci. Technol*, 28, A217-A222.

G

- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P., 1995. *Journal of Geophysical Research*, 100, 8873-8892.
- Galano, A., Alvarez-Idaboy, J. R., Ruiz-Santoyo, M. E., Vivier-Bunge, A., 2005. *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 169.
- Galano, A., Alvarez-Idaboy, J. R., Ruiz-Santoyo, M. E., Vivier-Bunge, A., 2004. *Chem Phys Chem*, 5, 1379.

H

- Hein, R., Crutzen, P. J. et Heimann, M., 1997. An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global biogeochemical cycles*, 11, 143.
- Holloway, A. L., Treacy, J., Sidebottom, H. W., Mellouki, A., Daële, V., Le Bras, G., Barnes, I. Rate coefficients for the reactions of OH radicals with the keto/enol tautomers of 2,4-pentanedione and 3-methyl-2,4-pentanedione, allyl alcohol and methyl vinyl ketone using the enols and methyl nitrite as photolytic sources of OH. *Journal of Photobiology and Biochemistry*, 2005. *A. Chem*, 176, 183-190.
- Hohenberg, P. et Kohn, W., 1964. *Phys. Rev. B*, 136, 864. Huber, K. and Herzberg, G., 1997. *Molecular Spectra and Molecular Structure 4. Constants of Diatomic Molecules* Van Nostrand, Princeton.
- Hoffman, T., Odum, J. R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H., 1997. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26, 189-222.

I

- Ichikawa, N., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., 2005. Synthesis of 3-buten-2-one from 4-hydroxy-2-butanone over anatase-TiO₂ catalyst. *Catal. Commun*, 6, 19-22.
- Ishida, T., Hirata, F., Kato, S., 1999. Thermodynamic analysis of the solvent effect on tautomerization of acetylacetone: an ab initio approach. *J. Chem. Phys*, 110, 3938-3945.
- Iglesias, E., 1997. Determination of the keto-enol equilibrium constants and the kinetic study of the nitrosation reaction of dicarbonyl compounds", *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 431-439.

J

- Jackson, A. W. and Yarwood, A. J., 1972. Fluorescence and phosphorescence of 2,3-pentanedione. *Canadian Journal of Chemistry*, 50, 1331-1337.

Jean-Louis Rivail., 1999. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, CNRS Editions, Paris, 326-327.

K

Keller-Ruder, H., and Moortgat, G. K. MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules, A database of Atmospherically Relevant Species Numerical Data and graphical Representation.

Kohn, W. et L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965. A 140, 1133.

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R. and Baltensperger., 2004. U. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, 303, 1659-1662.

L

Lightfoot, P. D., Crowley, J. N., Destriau, M., Hayman, G. D., Jenkin, M. E., Moortgat, G.K., Zabel, F., 1992. Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry . *Atmospheric Environment*, 26A, 1805.

Lesclaux, R., 1997. Peroxy Radicals, Z. B. Alfassi, Ed., John Wiley et Son.

Le Calvé, S., 1998. Cinétique et mécanismes d'oxydation atmosphérique par le radical OH de composés organiques volatils oxygénés (esters, cétones, diéthers, éthers et carbonates), Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Logan, J. A., 1985. Tropospheric ozone: seasonal behaviour, trends and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research*, 90, 10463-10482.

Lee Y, N., Zhou, X., Hallock, K., 1995. Atmospheric carbonyl compounds at a rural Southeastern U.S. Site, *J. Geophys. Res.*, 25933-25944.

Laidler, K. J., 1981. *Chemical Kinetics*, 3rd edition, Harper International Edition, New York.

M

Magneron, I., 2001. Cinétiques et mécanismes de photooxydation atmosphérique de composés oxygénés (aldéhydes insaturés, hydroaldéhyde, diol, hydroxycétone et alcool aromatique. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Matsunaga, S., Wiedinmyer C., Guenther A., Orlando J., Karl T., Toohey D. W., Greenberg J. P., Kajii Y., 2005. Isoprene oxidation products are a significant atmospheric aerosol component. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 11143.

- Meller, R., Crowley, J. N., 1990. personal communication to. Röth E.-P, Ruhnke R., Moortgat G., Meller R., and Schneider W., 1991. Berichte des Forschungszentrums Jülich, jül-3341.
- Mellouki, A., le Bras, G., and Sidebottom, H., 2003. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. Chem. Rev., 103, 5077-5096.
- Montgomery, J. A. Jr., Frisch, M. J., Ochterski, J. W., and Petersson, G. A., 1999. J. Chem. Phys., 110, 2822.
- Mokrushin, V., Tsang, W., 2006. Chemrate v.1.5.2; NIST, Ed. Gaithersburg, MD 20899, USA, <http://www.mokrushin.com/ChemRate/chemrate.html>
- Moore, C., Natl. Bur., 1952. Stand. (U.S) Circ. 467.
- Mora-Diez, N., Alvarez-Idaboy, J. R., Boyd, R. J., 2001. J. Phys. Chem. A , 105, 9034.
- MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Database.
- Monod A. and P. Carlier., 1999. Impact of clouds on tropospheric ozone budget :direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds. Atmospheric Environment, 33, 4431-4446.

N

- Nelson, L., Rattigan, O., Neavyn R., Sidebottom, H.W., Treacy, J., Nielsen, O. J., 1990. absolute and relative rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with a series of aliphatic alcohols and ethers at 298 K. International Journal of Chemical Kinetics, 22, 1111-1126.
- Notario., Le Bras, G., Mellouki, A., 1998. Absolute rate constants for reactions of Cl atoms with a series of esters. The Journal of Physical Chemistry A, 102 , 3112-311.
- Nakanishi, H., Morita, H., Nagakura, S., 1977. Electronic structures and spectra of the keto and enol forms of acetylacetone. Bull. Chem. Soc. Jpn, 50, 2255-2261.

O

- Orlando, J., Tyndall, G., Fracheboud, J.M., Estupin, E.G., Haberkorn, S., Zimmer, A., 1999 Atmos. Environ, 33,1621.
- Ochterski, J. W., Petersson, G. A and Montgomery, J. A. Jr., 1996. J. Chem. Phys. 104, 2598.
- Odum, J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Forstner H.J.L., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., 1997. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. Environmental Science and Technology 31 : 1890-1897.

P

- Pszenny, A. A. P., Fischer, E. V., Russo, R. S., Sive, B. C., Varner, R. K., and White, A., 2007. Estimates of Cl atom concentrations and hydrocarbon kinetic reactivity in surface air at Appledore Island, Maine (USA) during ICARTT CHAIOS, J. Geophys. Res., doi:10.1029/2006JD007725.
- Paulson, S. E. and Orlando, J. J., 1996. The reactions of ozone with alkenes : An important source of HOx in the boundary layer. Geophysical Research Letters, vol. 23, 3722-3730, 1996.
- Petersson, G. A., Tensfeldt, T. G., and Montgomery, Jr. J. A., 1991. A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods, J. Chem. Phys, 94, 60, 91-101.
- Pitzer, K.S., Gwin, W. D., 1942. J. Chem. Phys, 10, 428.
- patrick chaquin ellipses., 2000. Manuel de chimie théorique application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire.
- Pitzer et Gwin., Pitzer, K.S., Gwin W .D., 1942. J. Chem. Phys., 10, 428.
- Paulson, S. E. and Orlando, J. J., 1996. The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOX in the boundary layer. Geophysical Research Letters, 23, 3727-3730.
- Pankow J. F., J. H. Seinfeld, W. E. Asher, and G. B. Erdakos., 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol: 1. The application of theoretical principles to measurements obtained in the α -pinene-, β -pinene-, sabinene-, Δ^3 -carene-, and cyclohexene-ozone systems, Environmental Science and Technology, 35, 1164-1172.

R

- Rivas, B., Torre, P., Dominguez, J. M., Perego, P., Converti, A., Parajo, J. C., 2003. Carbon material and bioenergetic balances of xylitol production from corncobs by *Debaryomyces. hansenii*. Biotechnol Prog, 19, 70, 6-13.
- Rivas, B., Torre, P., Dominguez, J. M., Perego, P., Converti, A., Parajo, J. C., 2003. Carbon material and bioenergetic balances of xylitol production from corncobs by *Debaryomyces.hansenii*. Biotechnol Prog, 19, 706-13.
- Robert Delmas, Gérard Mégie, Vincent-Henri Peuch., 2005. Physique et chimie de l'atmosphère, Editions Belin, 127-132.
- Rajakumar, B., Gierczak, T., Flad, J.E., Ravishankara, A.R., Burkholder, J.B., 2008. The CH₃CO quantum yield in the 248 nm photolysis of acetone, methyl ethyl ketone, and biacetyl. J. Photochem. Photobiol. A, 199, 336.

Rudich, Y.; Talukdar, R.; Burkholder, J.B.; Ravishankara, A.R., 1995. Reaction of methylbutanol with hydroxyl radical: mechanism and atmospheric implications. *J. Phys. Chem*, 99, 12188-12194.

S

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, Inc., New York.

Sauer, C. G., Barnes, I., Becker, K. H., Geiger, H., Wallington, T. J., Christensen, L. K., Platz, J. and Nielsen, O. J., 1999. Atmospheric Chemistry of 1,3-Dioxolane: Kinetic, Mechanistic, and Modeling Study of OH Radical Initiated Oxidation. *J. Phys. Chem. A*, 103, 30, 5959-5966.

Semadeni, M., Stocker, D. W., Kerr, J. A., 1995. The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, 287-304.

Spicer C.W., Chapman E.G., Finlayson-Pitts B.J., Plastringer R.A., Hubbe J.M., Fast J.D., Berkowitz C.M., 1998. *Nature*, 394, 353-356.

Shouming Zhou, Ian Barnes, Tong Zhu., 2008. Justinian Bejan, Mihaela Albu, Thorsten Benter, Atmospheric Chemistry of Acetylacetone. *Environ. Sci. Technol*, 42, 7905-7910.

Smith, I. W. M., Ravishankara, A. R., 2002. *J. Phys. Chem. A*, 106, 4798. Skodje, R.T., Truhlar, D.G., 1981. *J. Phys. Chem.*, 85, 624.

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucault, J.F., Zahraa, O., 1996. Cinétique et catalyse, Génie des procédés de l'Ecole de Nancy, Technique et documentation, Lavoisier.

T

Tyndall, G. S., Orlando J. J., Wallington T. J., Dill M., Kaiser E. W., 1997. Kinetics and mechanisms of the reactions of chlorine atoms with ethane, propane and n-butane. *Int. J. Chem. Kinet*, 29, 43.

Thévenet, R., 2000. Etude des cinétiques et mécanismes de dégradation atmosphérique de composés organiques volatils oxygénés: aldéhydes, cétones et esters. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Tuazon, E. C., Atkinson R., 1989. *Int. J. of Chem. Kinet*, 21, 1141-1152.

Tuazon, E. C., Atkinson R., *Int. J. of Chem. Kinet.*, 1990. 22, 591-602.

Tadic, T., Moortgat, G.K., Wirtz, K., 2006. Photolysis of glyoxal in air. *J. Photochem. Photobiol. A*, 177, 116.

Tolocka, M.P., Jang M., Ginter J.M., Cox F.J., Kamens R.M., Johnston M.V., 2004. Formation of oligomers in secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1428-1434.

V

Vasva'ri, V., Szila'gyi, I., Bencsura, A., Do'be, S., Berces, T., Henon, E., Canneaux, S.; Bohr, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 551.

W

Winer, A.M., Biermann, H.W., 1994. Long pathlength differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of gaseous HONO, NO₂ and HCHO in the California South Coast Air Basin. *Research on Chemical Intermediates*, 20, 423-445.

Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosa-Mas, C. E., Hjorth, J., LeBras, G., K. Moortgat, Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., and Sidebottom, H., 1991. The nitrate radical : Physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmospheric Environment part, A*, 5, 1-203.

Wallington, T. J., Dagaut P., Kurylo M. J., 1992. Ultraviolet Absorption Cross Sections and Reaction Kinetics and Mechanisms for Peroxy Radicals in the Gas Phase. *Chem. Rev.*, 92, 667.

Williams, J., Poeschl, U., Crutzen P. J., Hansel, A., Holzinger, R., Warneke, C., Lindinger W., Lelieveld J., 2001. An atmospheric chemistry interpretation of mass scans obtained from a proton transfer mass spectrometer flown over the tropical rainforest. of Surinam. *J. Atmos. Chem.*, 38, 133-166. Wigner, E, Z., 1932. *Chem. B*, 19, 203.

Y

Yoon M.C., Chio, Y. S., Kim, S. K., 1999a. The OH production from the π - π^* transition of acetylacetone. *Chemical Physics Letters*, 300, 207-212.

Yoon, M.C., Chio, Y. S., Kim, S. K., 1999b. Photodissociation dynamics of acetylacetone: the OH product state distribution. *J. Chem. Phys.*, 110, 11850-11855.

Z

Zhou, X., Huang, G., Civerolo, K. and Schwab, J., 2009. *Environmental Science and Technology*, 43, 2753-2759.

Zhou, S. M, Barnes I., Zhu T., Bejan I., Albu M., Benter T., 2008. Atmospheric chemistry of acetylacetone. *Environmental Science and Technology*, 42, 7905-7910.

Sites Internet

1. Site Journal officiel:

http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_399L0013.html

2. Site de : " Ors-idf " les observatoires régionaux de santé d'Ile-de-France

http://www.ors-idf.org/dmdocuments/rapport_cov_final.pdf

décret 2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules.

GUIDELINES FOR AIR QUALITY, WHO, Geneva 2000

3. Site de: " CITEPA " (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) : <http://WWW.citepa.org/emissions/index.htm>