HAL
open science

Réactivité chimique en phase gazeuse de molécules organiques d'intérêt atmosphérique et astrophysique

Chantal Sleiman

To cite this version:

Chantal Sleiman. Réactivité chimique en phase gazeuse de molécules organiques d'intérêt atmosphérique et astrophysique. Astrophysique [astro-ph]. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S104 . tel-01136391

HAL Id: tel-01136391

https://theses.hal.science/tel-01136391v1

Submitted on 27 Mar 2015

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

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

ANNÉE 2014

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Physique

Ecole doctorale « Science de la Matière »

présentée par

Chantal SLEIMAN

Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6251, IPR
Institut de Physique de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

Réactivité chimique en phase gazeuse de molécules organiques d'intérêt atmosphérique et astrophysique

Thèse soutenue à Rennes le 25 Novembre 2014

devant le jury composé de :

Dwayne HEARD
Professeur à l'Université de Leeds , Angleterre/ *rapporteur*

Elena JIMENEZ
Professeur à l'Université de Castilla – La Mancha, Ciudad Real, Espagne / *Rapporteur*

Abdelkhaleq CHAKIR
Maitre de conférences à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, France / *Examinateur*

Aline GHANEM
Professeur à l'Université Libanaise, Liban / *Examinateur*

André CANOSA
Directeur de recherche CNRS à l'Université de Rennes 1, France/ *Directeur de thèse*

Gisèle EL DIB
Maitre de Conférences à l'Université de Rennes 1, France/ *Co-directrice de thèse*

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du département Physique Moléculaire à l'Institut de Physique de Rennes à l'Université de Rennes 1. Ce département est dirigé par Mr. Robert Georges que je remercie pour son accueil.

Je remercie également les membres du jury de cette thèse. Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance envers Mr. Dwayne Heard et Mme Elena Jiménez d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Mr. Abdelkhaleq Chakir et Mme Aline Ghanem de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à ce jury de thèse.

Je souhaite remercier vivement mes directeurs de thèse Mr. André Canosa et Mme Gisèle El Dib qui ont assuré un encadrement parfait et m'ont accordé une grande confiance. Merci pour leur très grande disponibilité et leur aide qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions. Toutes leurs qualités tant humaines que scientifiques ont fait de ces trois années une période merveilleuse.

J'exprime aussi mes remerciements à tous les membres du département de Physique Moléculaire que j'ai côtoyés pendant ces trois années en tant que permanents que non-permanents.

Cette thèse m'a également donné l'occasion d'effectuer un séjour au Laboratoire de Chimie-Physique à l'Université de Castilla-La Mancha à Ciudad Real en Espagne sous la direction de Mr. José Albaladejo à qui j'adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli. Je remercie également Mr. Bernabé Ballesteros qui a dirigé le travail que j'ai effectué pendant cette période, pour son aide et ses conseils précieux.

J'aimerais exprimer ma gratitude envers la Région Bretagne pour avoir financé cette étude de recherche doctorale.

Mes dernières pensées très particulières iront vers mes parents, Joseph et Ghalia, sans qui je n'en serais pas là. Malgré la distance lointaine avec le Liban, ils m'encourageaient fortement et m'écoutaient dans les moments difficiles. Je remercie de tout mon cœur, mon fiancé Charbel de m'avoir soutenu et qui a pu supporter mes sauts d'humeurs pendant ces trois années difficiles. Je vous embrasse tous et je vous dédie ce travail.

Chantal

Table des matières

Chapitre 1 – Contexte Bibliographique

1. Réactivité chimique dans les milieux naturels 2

1.1 L'atmosphère terrestre.....3

1.1.1 Généralités sur les COV :.....4

1.1.2 Les principales voies de dégradation des COV dans l'atmosphère 7

1.1.3 Problématique des COV dans l'atmosphère.....13

1.2 Le milieu interstellaire 14

1.2.1 Composition du milieu interstellaire 15

1.2.2 Histoire du milieu interstellaire.....17

1.2.3 Synthèse chimique des molécules présentes dans le milieu interstellaire.....20

1.2.4 Chimie de l'azote dans le milieu interstellaire 21

1.3 Cinétique chimique en phase gazeuse 22

Bibliographie.....27

Chapitre 2 – Techniques expérimentales

2.1 Vue synthétique des techniques utilisées……...33

2.2 Etude cinétique……...34

2.2.1 Cinétique en méthode « absolue »……..34

2.2.2 Cinétique en méthode « relative »……..35

2.3 Techniques utilisées pour les études cinétiques en « absolue »…….37

2.3.1 Cellule cryogénique…….....37

2.3.2 Réacteur CRESU……....42

2.3.3 Techniques de détection PLP-LIF…….54

2.3.4 Acquisition et traitement des données……....61

2.4 Techniques utilisées pour les études cinétiques par la méthode « relative »……....66

2.4.1 Chambre de simulation couplée à la technique FTIR……...…66

2.4.2 Chambre de simulation couplée à la technique GC-MS……76

2.4.3 Evaluation des erreurs des études cinétiques en méthode « relative »……..86

2.5 Etude mécanistique……87

2.5.1 Identification des produits des réactions étudiées……....87

2.5.2 Quantification des produits des réactions étudiées……87

Bibliographie……..91

Chapitre 3 – Etude cinétique de réactions des hydroxycétones avec OH

3.1 Généralités sur les hydroxycétones……94

3.2 Conditions expérimentales…….99

3.2.1 Principes généraux de la méthode……..99

3.2.2 Mesures préliminaires……..102

3.3 Résultats…….....109

3.3.1 Mesures de pression de vapeur……....109

3.3.2 Mesure du rendement de formation de OH……..112

3.3.3 Détermination des constantes de vitesse……..114

3.4 Discussion……....121

3.4.1 Evaluation des erreurs……..121

3.4.2 Comparaison avec la littérature……122

3.4.3 Effet de la structure sur la réactivité……129

3.5 Implications atmosphériques……134

3.6 Conclusion……134

Bibliographie……....136

Chapitre 4 – Kinetic and mechanistic studies for the reactions of hydroxyketones with Cl

4. Introduction 146

4.1 Relative Kinetic Study 147

4.1.1 Experimental set-up.....147

4.1.2 Results 151

4.1.3 Discussion 157

4.2 Mechanistic study.....164

4.2.1 Experimental set-up.....164

4.2.2 Results and discussions 165

4.3 Atmospheric implications 193

4.4 Conclusion.....196

Bibliography 198

Chapitre 5 – Etude cinétique de réactions des composes azotes avec CN

5.1 Le radical CN.....204

5.1.1 Motivation pour l'étude du radical CN avec les composés azotés interstellaires……204

5.1.2 Spectroscopie de CN……207

5.2 Réaction du radical CN ($X^2\Sigma^+$, v=0) avec une série d'alkylamines.....212

5.2.1 Généralités sur les alkylamines……212

5.1 Le radical CN 204

5.1.1 Motivation pour l'étude du radical CN avec les composés azotés interstellaires……204

5.1.2 Spectroscopie de CN……207

5.2 Réaction du radical CN ($X^2\Sigma^+$, v=0) avec une série d'alkylamines.....212

5.2.1 Généralités sur les alkylamines……212

5.2.2 Conditions expérimentales……...218

5.2.3 Résultats……...223

5.2.4 Discussion……225

5.3 Réaction de CN ($X^2\Sigma^+$, v=0) avec l'acétronitrile CH_3CN 240

5.3.1 Généralités sur l'acétonitrile……240

5.3.2 Conditions expérimentales……...245

5.3.3 Résultats……...250

5.3.4 Discussion……254

5.4 Conclusion 264

Bibliographie.....266

Conclusions et Perspectives…….....312

Introduction

L'atmosphère terrestre et le milieu interstellaire sont deux milieux naturels gazeux contenant une large variété d'éléments chimiques. Outre la richesse chimique, des conditions physiques très diverses y règnent. Depuis la détection des premières molécules dans l'atmosphère terrestre et dans le milieu interstellaire, la question de leur formation n'a cessé de se poser. En ce sens, les conditions diverses rencontrées dans ces milieux en font de remarquables réacteurs naturels contenant une variété de réactions chimiques entre les éléments y présents. Par ailleurs, la modélisation précise de la chimie de ces environnements requiert la connaissance des paramètres cinétiques et mécanistiques de cette réactivité. Il est donc primordial de déterminer ces paramètres par des mesures en Laboratoire sur une large gamme de conditions physico-chimiques.

La Terre se trouve de plus en plus menacée par l'émission dans son atmosphère de la matière organique par des sources naturelles ou anthropiques. Cette matière, en effet, constitue un élément clé dans l'altération de la composition chimique de l'atmosphère mettant ainsi en danger la vie de l'homme et perturbant l'évolution naturelle de l'environnement et du climat. Parmi toutes les molécules responsables de ces effets, l'importance des Composés Organiques Volatils (COV), une catégorie de polluants, est prépondérante. Une fois émis dans l'atmosphère, les COV peuvent subir des transformations chimiques et donner naissance à d'autres composés parfois plus toxiques que leurs précurseurs.

Il est donc nécessaire de réaliser des études de réactivité chimique des COV dans les conditions proches des conditions de l'atmosphère de la Terre. C'est dans ce domaine de recherche que se situe une partie de ce présent travail, qui a pour objectif l'étude des processus de dégradation atmosphérique de quelques COV afin de définir leur devenir et d'estimer leur durée de vie atmosphérique.

En effet, à l'heure actuelle, plus de 180 molécules ont été identifiées dans le milieu interstellaire dont une partie est composée de matière organique. Parmi ces molécules, le rôle des molécules azotées peut être important dans la chimie prébiotique incluant les acides aminés, qui sont à l'origine de la vie.

La vie est-elle engendrée dans les conditions extrêmement froides de l'espace interstellaire ? Cette question est devenue d'actualité et la réponse nécessite de comprendre

les conditions et les processus qui ont permis l'émergence du vivant sur notre planète ou pourraient le permettre ailleurs.

En revanche, la difficulté de détecter les acides aminés dans l'espace interstellaire et le manque de données sur leur mécanisme de formation et de destruction conduisent à s'intéresser à leurs précurseurs dont les molécules azotées simples. Pour ce faire, des études en Laboratoire qui portent sur la cinétique et la réactivité de ces composés sont nécessaires afin de fournir des paramètres cinétiques pour alimenter les modèles interstellaires. C'est dans cette thématique que se situe la deuxième partie de ce travail, qui a pour objectif l'étude des réactions impliquant des molécules azotées, en particulier, la méthylamine et l'acétonitrile, dans des conditions proches du milieu interstellaire afin de mieux comprendre leur rôle dans la formation des acides aminés.

On peut remarquer dans cette introduction la nécessité de fournir de données expérimentales sur la cinétique en phase gazeuse des réactions entre espèces neutres en fonction de la température pour la modélisation de l'atmosphère terrestre et celui du milieu interstellaire et pour prédire correctement le comportement de ces réactions ainsi que leur implication dans les environnements naturels où elles sont présentent.

J'ai donc, au cours de cette thèse, mesuré plusieurs coefficients de vitesse de réactions entre espèces neutres sous les conditions atmosphériques ou les conditions du milieu interstellaire. En plus, j'ai identifié et quantifié les produits issus d'une série de réactions d'intérêt atmosphérique afin d'évaluer leur impact sur l'environnement.

Dans le premier chapitre, je présente un aperçu général sur la réactivité chimique dans les milieux naturels gazeux avec une attention particulière sur l'atmosphère terrestre et le milieu interstellaire. Je présente également le contexte bibliographique de ce travail en décrivant la composition chimique de ces deux milieux naturels ainsi que les réactions qui peuvent y avoir lieu.

Dans le deuxième chapitre, je décris les techniques expérimentales et les méthodologies employées pour réaliser ce travail.

Dans le troisième chapitre, je présente l'étude cinétique d'une série d'hydroxycétones (4-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-3méthyl-2-butanone et 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone) avec le radical OH à la température ambiante et en fonction de la pression. Le choix de ces composés est motivé par le fait qu'ils soient présents dans l'atmosphère (polluants primaires

et secondaires) et en raison de leur structure chimique. Les résultats obtenus permettent de calculer les durées de vie des hydroxycétones dans la troposphère via leur dégradation par le radical OH. Ce travail présente la première étude cinétique des hydroxycétones avec le radical OH en utilisant une méthode « absolue ». Dans ce chapitre, je présente également l'étude sur la mesure de pressions de vapeur des hydroxycétones étudiés en fonction de la température au Laboratoire des Sciences Analytiques à l'Université de Claude-Bernard à Lyon et à Rennes ainsi que la mesure du rendement de formation de OH issu de la photodissociation de ces hydroxycétones à 266 nm. Ces mesures constituent une étape préliminaire indispensable à l'étude cinétique.

Dans le quatrième chapitre, une première partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux concernant la cinétique des réactions impliquant ces mêmes hydroxycétones avec l'atome Cl en utilisant deux chambres de simulation atmosphérique couplées aux techniques analytiques FTIR et GC-MS. Cette étude est réalisée au laboratoire de Chimie-Physique à l'Université de Castilla La-Mancha à Ciudad Real en Espagne pendant un séjour de trois mois. Ces résultats ont permis de comprendre l'effet de la structure sur la réactivité de ces composés avec Cl et d'estimer leur durée de vie dans la troposphère via leur dégradation par l'atome Cl. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'identification et la quantification des produits formés des réactions étudiées. Ces observations ont été appuyées par des mécanismes réactionnels que j'ai proposés dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre présente l'étude des réactions impliquant le radical CN et des molécules azotées d'intérêt astrophysique et astrobiologique. Ce chapitre commence par une étude bibliographique générale sur le radical CN. Je présente ensuite les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des réactions de trois alkylamines (méthylamine, diméthylamine et triméthylamine) avec le radical CN dont j'ai mesuré les constantes de vitesse entre 23 K et 297 K en utilisant la technique CRESU couplée à la technique PLP-LIF. Ces résultats sont comparés entre eux et avec d'autres amines afin d'évaluer l'effet de la structure sur la réactivité. Cette étude est accompagnée d'une discussion de son application astrophysique. La réaction de la méthylamine avec le radical CN a fait l'objet d'une étude théorique réalisée par l'équipe de Perugia permettant de calculer la constante de vitesse globale de cette réaction ainsi que d'établir le chemin réactionnel en indiquant les voies possibles de la réaction.

Dans la seconde partie de ce chapitre, je présente les résultats expérimentaux de l'étude de la réaction de l'acétonitrile avec le radical CN dont j'ai mesuré les constantes de vitesse entre 23 et 354 K et en fonction de la pression en utilisant la technique CRESU et la cellule cryogénique couplées à la technique PLP-LIF. Pour mieux comprendre le comportement de la réaction en fonction de la température, cette étude expérimentale a été accompagnée de deux études théoriques effectuées par D. Talbi et S. Klippenstein, respectivement.

Enfin, ce manuscrit se termine avec une conclusion synthétique des principaux résultats obtenus et propose des pistes de recherche futures.

Chapitre 1

Contexte Bibliographique

Contenu

1. Réactivité chimique dans les milieux naturels 2

1.1 L'atmosphère terrestre 3

1.2 Le milieu interstellaire 14

1.3 Cinétique chimique en phase gazeuse 22

Bibliographie 27

1. Réactivité chimique dans les milieux naturels

Le terme *milieu* est, étymologiquement, ce qui se trouve au centre de l'espace. Par la suite, ce mot a fini par désigner la notion inverse, c'est-à-dire ce qui entoure, ce qui baigne le centre. Outre la richesse chimique, des conditions physiques très variées règnent dans les milieux naturels gazeux comme par exemple l'atmosphère de la Terre et le milieu interstellaire. En ce sens, les conditions diverses rencontrées dans ces milieux en font de remarquables réacteurs chimiques naturels contenant une variété de réactions stimulées par la détection des premières molécules chimiques dans ces milieux. La compréhension des processus de leur formation et de leur destruction passe par l'obtention d'un grand nombre de données sur les caractéristiques physico-chimiques des réactions chimiques sur une large gamme de température et de pression. En particulier une modélisation précise de la chimie de ces environnements très variés requiert la connaissance des vitesses de ces réactions chimiques et des produits qui en résultent. Il est donc primordial de déterminer ces paramètres par des mesures en laboratoire dans des gammes de température pertinentes pour ces environnements. Par exemple : (180 K – 320 K) dans l'atmosphère de la Terre et (10 K – 10000 K) dans le milieu interstellaire froid.

C'est dans ce contexte que se situe le sujet de ma thèse qui repose sur l'étude de la réactivité chimique d'espèces neutres à différentes températures. Il s'agit plus précisément de déterminer les vitesses des réactions impliquant d'une part, des molécules organiques oxygénées d'intérêt atmosphérique et d'autre part, des molécules organiques azotées d'intérêt astrophysique et d'élaborer des schémas cinétiques pour alimenter les modèles de simulation de l'évolution des composés organiques dans ces milieux naturels.

Je présente dans ce chapitre un aperçu des deux milieux naturels évoqués ci-dessus en insistant sur leur composition chimique et les différentes familles de réactions qui peuvent y avoir lieu. Un rappel élémentaire sur les bases de la cinétique chimique en phase gazeuse est également présenté.

1.1 L'atmosphère terrestre

L'atmosphère terrestre est divisée en plusieurs couches concentriques et superposées regroupées en trois grandes zones. On trouve successivement : l'homosphère (0 - 80 km), l'hétérosphère (80 - 300 km) et l'exosphère (> 300 km). L'homosphère est constituée en partant de la surface du sol de (Figure 1.1):

- La troposphère qui s'étend jusqu'à environ 10 km d'altitude. C'est la zone où les composés chimiques se mélangent et réagissent entre eux. La pression varie de 1.01 bar à 0.2 bar et la température de 15°C à -56°C.
- La stratosphère qui est comprise en moyenne entre 10 et 50 km d'altitude. Les polluants y sont rares mais très destructeurs. La pression varie de 0.2 bar à 0.0011 bar et la température de -56°C à -5°C.
- La mésosphère, est la dernière couche de l'homosphère. Elle est épaisse d'environ une trentaine de kilomètres. Son altitude maximum est d'environ 80 kilomètres. Son importance est négligeable en ce qui concerne la réactivité chimique en phase gazeuse. La pression dans cette couche varie de à 0.0011 bar à 3.74×10^{-6} bar et la température de -5°C à -90°C.

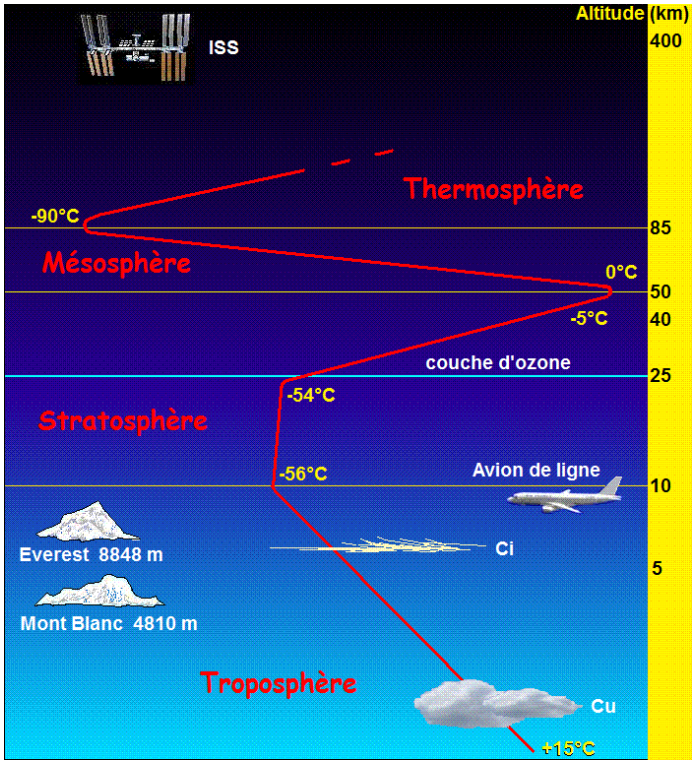


Figure 1.1 : Evolution de la température en fonction de l'altitude dans l'atmosphère terrestre (Meteo France)

L'atmosphère est principalement composée d'azote (78%) et d'oxygène (21%) ainsi que de petites quantités d'argon, de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone, ainsi que des aérosols et des poussières. La majorité des éléments se trouvent dans la troposphère où se trouve la plus grande partie des phénomènes météorologiques. Au fur et à mesure qu'on s'élève dans la troposphère, la température décroît de façon régulière d'environ 6°C tous les 1000 mètres. De plus, la troposphère est le site de la grande majorité des réactions atmosphériques. La quasi-totalité de ces réactions chimiques en phase gazeuse sont initiées par le rayonnement solaire et procèdent par un mécanisme radicalaire. Cependant, depuis la révolution industrielle et l'énorme croissance démographique, le cycle de ces réactions chimiques est perturbé ce qui s'est traduit par un excès de gaz à effet de serre, la création de l'ozone troposphérique et d'autres phénomènes qui conduisent à la dégradation de la pollution de l'air. Bien que ces polluants issus des activités humaines soient à l'état de trace par rapport à la composition totale de l'atmosphère, leur réactivité chimique est très impactante sur l'atmosphère. Certains polluants chimiques sont émis directement (polluants primaires), d'autres sont formés à partir des réactions chimiques dans l'atmosphère (polluants secondaires). Ces polluants sont principalement CO, SO_2, les NO_x, NH_3 et les gaz oxydants (l'ozone troposphérique) et les COV (Composés Organiques Volatils). Une fois émis dans l'atmosphère, ces polluants peuvent contribuer à diverses perturbations dans l'environnement et dans l'altération de sa composition chimique comme l'acidification, l'eutrophisation, et le changement climatique[1]. D'un autre côté, ils ont des effets néfastes sur la santé humaine et notamment sur le système respiratoire et cardio-vasculaire[2]. Parmi tous ces polluants, l'importance des COV est prépondérante. Dans ce qui suit, l'accent est mis sur ces composés en détaillant leurs sources de formation et leurs puits au sein de la troposphère.

1.1.1 Généralités sur les COV :

La définition du terme Composé Organique Volatil varie d'une organisation à l'autre ou d'un pays à l'autre. En France, le terme COV est défini par l'arrêté ministériel du 1er Mars 1993 comme tout composé contenant du carbone et de l'hydrogène, à l'exclusion du méthane. Ce dernier peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore. Selon l'Agence de Protection Environnementale aux Etats-Unis (US EPA, 2003), « *les COV constituent un large groupe de composés organiques contenant un atome de carbone participant aux réactions photochimiques dans l'atmosphère* ». Selon la directive européenne du 11 mars 1999 (n°99/13/CE) relative à la réduction des émissions de

COV, « *un composé organique volatil (COV) est tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0.01 kPa à une température de 293 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières* ». Les COV se trouvent à l'état gazeux dans les conditions ambiantes de température et de pression. Ils sont caractérisés par une durée de vie et une réactivité importante dans l'atmosphère, suffisante pour pouvoir participer à des réactions photochimiques[3]. L'origine des COV émis dans l'atmosphère est multiple (Figure 1.2).

- Les COV sont émis directement dans l'atmosphère (polluants primaires) par les sources anthropiques qui proviennent de plusieurs secteurs. Les pourcentages rapportés dans ce qui suit sont relatifs à la France[4].

  - Le transport (35 %): Les polluants issus du transport sont soit présents initialement dans les carburants soit sont utilisés comme additifs. Ils sont émis dans l'air par évaporation ou par combustion incomplète dans le moteur.

  - Le secteur industriel (31.4 %): Les émissions de ce secteur proviennent des processus de combustion mis en jeu dans certaines activités industrielles, des procédés de fabrication et d'utilisation des solvants. Ce secteur comprend d'autres activités génératrices de COV telles que la fabrication des peintures, d'encre, des adhésifs, du caoutchouc, du papier, le raffinage du pétrole, la distribution des essences, l'industrie chimique, et l'industrie du ciment[5]. L'utilisation des COV en grande quantité, notamment par l'industrie, a différents impacts sur la santé humaine. Ceci varie d'un composé à l'autre. En effet, certains de ces composés sont cancérigènes et mutagènes et d'autres peuvent être provoquer des irritations de la peau, des yeux et des organes respiratoires, des maux de tête, des troubles cardiaques, digestifs et des troubles du système nerveux central.

  - Le secteur résidentiel (18.6 %): ce secteur regroupe les émissions liées aux activités domestiques : le chauffage, l'utilisation des solvants et l'utilisation des produits de cosmétique et des articles de toilette.

- Les COV sont également émis dans l'atmosphère en grande quantité à partir des processus géologiques ou biologiques tant animal que végétal[6,7] (21 %). Les composés majoritaires sont l'isoprène (175 – 500 Tg C/an)[1] et les mono terpènes. Ces émissions incluent un grand nombre de COV oxygénés. Des estimations récentes suggèrent que les sources biogéniques de ces composés sont relativement importantes : 38 – 105 Tg C/an (méthanol) et > 25-29 Tg C/an (acétone)[8].

[1] Tg C/an= 10^{12} grammes de Carbone par an

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV peuvent subir des transformations chimiques et donner naissance à de nouveaux composés, appelés polluants secondaires. Ces composés ont un certain nombre d'effets sur l'environnement et sur la santé humaine qui seront détaillés dans ce qui suit.

Les transformations chimiques des COV peuvent conduire à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone troposphérique, et de photo-oxydants nocifs comme le PAN (peroxyacétyl nitrate) et à la formation de CO_2 et d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS)[1].

- L'ozone troposphérique se forme à partir des COV en présence d'oxyde d'azote et sous l'action des rayonnements solaires (voir paragraphe 1.1.2.2). Il a des incidences sur la santé telles que les irritations oculaires et des voies aériennes supérieures provoquant la toux et les maux de tête et des perturbations de la fonction respiratoire chez les enfants en particulier, et chez les asthmatiques. Il peut également agir sur les matériaux en provoquant un vieillissement prématuré des caoutchoucs et des plastiques[9]. A l'échelle planétaire, l'ozone participe aussi à l'effet de serre en piégeant le rayonnement infrarouge dans la troposphère.
- Le PAN, formé à partir de la dégradation de quelques COV, est très toxique. Il se dépose sur les feuilles des plantes et les empêche de respirer ce qui conduit à la réduction de l'activité de photosynthèse et de la durée de vie du cycle radiatif.
- Le CO_2 est un autre gaz à effet de serre qui contribue à l'augmentation de la température du globe terrestre.
- Les AOS contribuent d'une manière significative à la matière particulaire atmosphérique. Ces particules pénètrent dans les poumons et provoquent des effets toxicologiques au niveau des fonctions respiratoires et de l'appareil cardio-vasculaire.

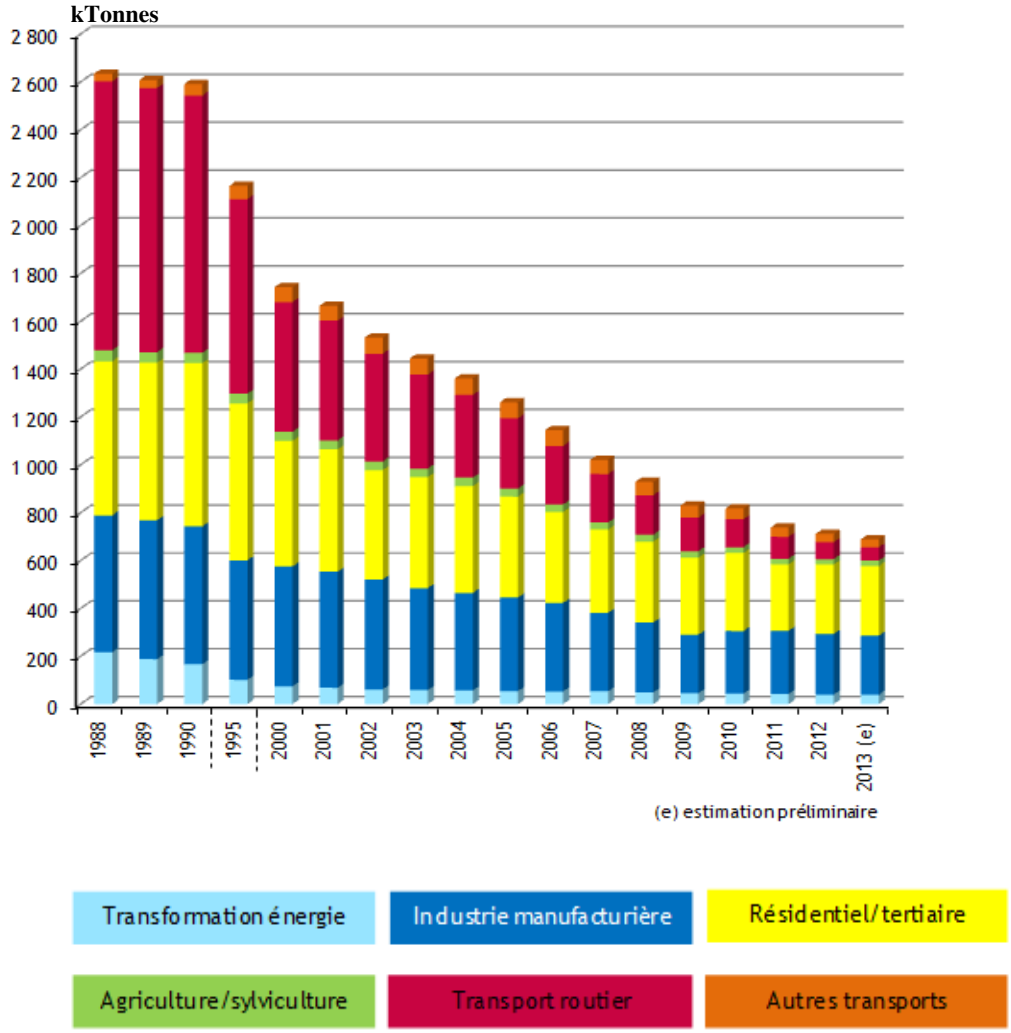


Figure 1.2 : Emission des COV non méthaniques en kT en France métropolitaine de 1988 à 2013 (site internet CITEPA[4])

1.1.2 Les principales voies de dégradation des COV dans l'atmosphère

Les COV peuvent être éliminés de l'atmosphère par des processus physiques et/ou chimiques. Les processus physiques se manifestent par les dépôts secs ou humides. Du point de vue chimique, les COV subissent la photolyse directe sous l'effet du rayonnement solaire ou se dégradent via leur réaction avec les principaux photo-oxydants atmosphériques OH, NO_3, l'atome Cl et l'ozone (O_3).

1.1.2.1 Photolyse directe

Au niveau de la troposphère, notre planète ne reçoit pas la totalité du rayonnement émis par le soleil car ce rayonnement est absorbé lors de sa traversée des différentes couches de l'atmosphère. Ainsi, le rayonnement qui atteint la troposphère est situé dans le visible et le proche UV (290 - 800 nm). Une molécule présente dans la troposphère peut absorber l'énergie apportée par ce rayonnement et peut passer à un niveau excité. Cette molécule

excitée peut soit réémettre son excès d'énergie et revenir à son niveau fondamental plus stable soit se dissocier. Quand les molécules se dissocient après leur absorption des radiations solaires, on dit qu'elles sont photolysées. La constante de la réaction de photodissociation d'une molécule A sous les conditions de pseudo-premier ordre peut s'écrire comme suit (Finaylson-Pitts and Pitts)[10]:

$$A + h\nu \rightarrow Produits$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = J_p[A] \tag{1.1}$$

Où $[A]$ est la concentration du COV présente dans l'atmosphère et J_p (s^{-1}) est la constante de photolyse qui dépend de plusieurs paramètres[10]:

- La section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ (cm^2 $molécule^{-1}$) d'une molécule. Elle représente la capacité d'absorption d'une molécule à une longueur d'onde déterminée.
- Le rendement quantique $\emptyset(\lambda)$. Il mesure l'efficacité du processus de photodissociation.
- Le flux actinique $F(\lambda)$ (photons cm^{-2} s^{-1}). Il représente le nombre de photons solaires qui convergent vers une molécule par unité de surface et par unité de temps. Ce paramètre dépend de l'endroit géographique, des saisons et du moment de la journée.

Ces trois paramètres varient en fonction de la longueur d'onde et la constante de photodissociation peut être décrite sous la forme suivante (Finaylson-Pitts[10]):

$$J_p(\lambda) = \int \sigma(\lambda)\emptyset(\lambda)F(\lambda)d\lambda \tag{1.2}$$

La Figure 1.3 représente l'évolution du flux solaire en fonction de la longueur d'onde en dehors de l'atmosphère et à la surface de la Terre.

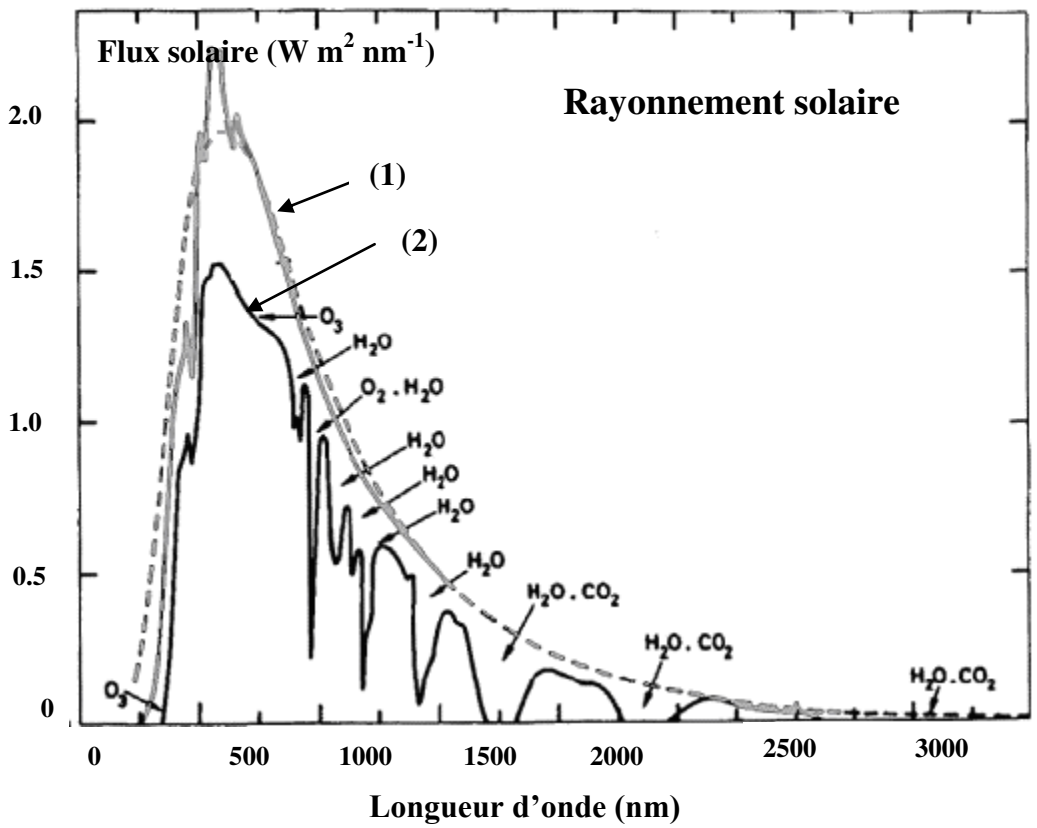


Figure 1.3 : Spectre solaire en dehors de l'atmosphère (1) et au niveau de la surface de la Terre (2). Les espèces responsables de l'absorption solaire sont précisées.

1.1.2.2 Réactions avec les oxydants atmosphériques

- ***Réaction avec le radical OH***

Bien qu'ils soient présents en faible quantité, les radicaux hydroxyles OH sont considérés comme les principaux oxydants de la troposphère. Le radical hydroxyle peut réagir très rapidement avec une large variété d'espèces organiques dans l'atmosphère due à sa forte capacité d'oxydation. Ceci rend la durée de vie atmosphérique de ces espèces vis-à-vis de leur dégradation par le radical OH très courte (de l'ordre de quelques secondes à quelques jours).

Dans la troposphère, la source principale de OH est la photolyse de l'ozone sur une gamme de longueur d'onde allant de 290 à 336 nm selon le mécanisme suivant[11] :

$$O_3 + h\nu(\lambda < 336\,nm) \rightarrow O_2 + O(^1D)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$$

Dans les zones polluées, le radical OH peut être formé par la photolyse de HONO et de H_2O_2 selon les mécanismes[10]:

$$HONO + h\nu(\lambda < 400nm) \rightarrow OH + NO$$

$$H_2O_2 + h\nu(\lambda < 370nm) \rightarrow 2OH$$

De plus, les radicaux HO_2 générés à partir de la photo-oxydation du monoxyde de carbone (CO) et des COV, peuvent également conduire à la formation des radicaux OH dans les zones polluées selon les réactions suivantes[10]:

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$$

La photolyse des COV conduit à la formation des radicaux OH en particulier celle du formaldéhyde suivie de la production des radicaux hydroperoxyles HO_2 à partir de l'oxydation de $H^{\cdot}$ et $HCO^{\cdot}$ [12] :

$$HCHO + h\nu(\lambda < 330nm) \rightarrow H + HCO$$

$$H + O_2 + (M) \rightarrow HO_2$$

$$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

Les mesures de la concentration du radical OH dans l'atmosphère ont été réalisées depuis 1974 par Wang et al.[13]. Une concentration diurne de OH égale à 1.5×10^8 radicaux.cm^{-3} et une concentration nocturne de 5×10^5 radicaux.cm^{-3} ont été déterminées par ces auteurs. En 2009, les campagnes de mesures de OH réalisées à l'observatoire atmosphérique de Capverde ont montré la présence d'une concentration égale à 9×10^6 radicaux.cm^{-3} sur 12 h de journée dans les zones marines en été[14]. Dans ce présent travail, j'ai utilisé une valeur de 1×10^6 radicaux.cm^{-3} recommandée par Atkinson et al.[15] correspondante à une concentration moyenne sur 24 h.

- ***L'atome de Chlore Cl***

Sa présence est principalement observée dans les atmosphères marines ou côtières. Il se forme par des réactions faisant intervenir des aérosols de sel marin selon le mécanisme suivant :

$$N_2O_5 + NaCl \rightarrow ClNO_2 + NaNO_3$$

$$ClNO_2 + h\nu \rightarrow Cl + NO_2$$

$$ClONO_2 + NaCl \rightarrow Cl_2 + NaNO_3$$

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$$

La concentration annuelle globale moyenne du Cl atmosphérique est inférieure à 10^3 atomes.cm^{-3} [16,17]. En 1998, Spicer et al.[18] ont effectué différentes mesures de la concentration de Cl dans la zone côtière de Floride et ils ont trouvé une valeur maximale de 1.3×10^5 atomes.cm^{-3} au lever du soleil. Même si la concentration de Cl est très faible par rapport à celle de OH, sa réactivité reste importante. Les processus d'oxydation des COV initiés par Cl peuvent donc être compétitifs par rapport à celles avec OH dans les régions marines où la concentration de Cl est suffisamment élevée (10^5 atomes.cm^{-3})[18].

- ***L'ozone troposphérique O_3***

L'ozone est l'un des oxydants atmosphériques les plus abondants. Il est naturellement concentré dans la stratosphère (90%) où il joue un rôle important dans l'absorption des rayons UV toxiques $\lambda < 290$ nm[12]. 10% de O_3 est présent dans la troposphère dont 10% provient de la stratosphère et le reste est formé par la photolyse de NO_2 à $\lambda < 420$ nm. L'ozone troposphérique est formé par un cycle photochimique naturel se déroulant dans la troposphère selon le mécanisme suivant[10]:

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

$$O(^3P) + O_2(+M) \rightarrow O_3(+M)$$

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

Où M est un troisième corps, dans la plupart des cas, O_2 ou N_2 ce qui établit un état quasi-stationnaire entre O_3, NO et NO_2.

La présence des COV perturbe cet équilibre par l'intermédiaire des radicaux peroxyles RO_2 qui réagissent principalement avec NO pour l'oxyder en NO_2 :

$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$$

Cette réaction entre en concurrence avec la réaction :

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

Ce qui entraîne une accumulation de O_3 dans la troposphère.

L'ozone a une durée de vie suffisamment longue lui permettant de survivre durant la nuit. Cet oxydant joue le même rôle pendant la journée que la nuit. Depuis 1979, la concentration de O_3 a été mesurée dans la troposphère avec une valeur égale à 100 ppb[19]. Récemment, la concentration de l'ozone troposphérique a augmenté due à l'émission des COV anthropogéniques et des NO_x. Cette concentration présente une dépendance géographique[10]. Elle est égale à 30 - 40 ppb dans les zones rurales, où l'émission des COV et des NO_x est plus faible que dans les régions urbaines où la concentration de O_3 peut atteindre 80 à 150 ppb[10]. La valeur de la concentration troposphérique de O_3 souvent utilisée est égale à 7×10^{11} molécules.cm^{-3} correspondante à une concentration moyenne sur 24 h[20].

- ***Le radical NO_3***

En dépit de la concentration troposphérique des radicaux nitrates relativement faible (de l'ordre du ppt), le radical NO_3 joue un rôle important dans la chimie troposphérique pendant la nuit[10,21]. Il est principalement formé à partir de l'oxydation de NO et NO_2 par l'ozone:

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

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$

Ce radical subit une photolyse rapide pour former NO et NO_2 à $\lambda < 670$ nm. Ceci conduit à une durée de vie courte (quelques dizaines de secondes) de ce radical pendant la journée. Cependant, pendant la nuit, en absence des radiations solaires, les concentrations de NO_3 peut atteindre des valeurs supérieures à 350 ppt[10].

A titre indicatif je mentionne ci-dessous quelques études sur la concentration de NO_3 dans l'atmosphère. En 1979, des mesures ont été réalisées dans une zone polluée de Los Angeles. Une concentration de NO_3 pendant la nuit dans la gamme allant de 8 à 30 ppt a été mesurée et qui peut atteindre un maximum de 355 ppt[21]. En 1981, des mesures ont été effectuées dans la zone désertique du sud de la Californie. Ces mesures ont montré la présence d'une concentration de NO_3 allant de 10 à 100 ppt[22]. La valeur de la concentration troposphérique de O_3 souvent utilisée est égale à 2.5×10^{8} molécules.cm^{-3} correspondante à une concentration moyenne sur 24 h[23].

1.1.3 Problématique des COV dans l'atmosphère

Dans l'atmosphère, les COV sont émis par des sources naturelles et anthropiques. Ils peuvent aussi être formés par des réactions chimiques initiées par les photo-oxydants atmosphériques. Ces réactions peuvent conduire à la formation de polluants photochimiques secondaires tels que l'ozone, et d'autres COV parfois plus toxiques que leurs précurseurs, tels que les aldéhydes et les composés azotés. L'émission de ces composés dans l'atmosphère conduit aux problèmes environnementaux liés à la pollution photo-oxydante, la formation du smog photochimique et le changement climatique. Cette pollution atmosphérique induite par les COV est un problème qui préoccupe les pouvoirs publics et les populations de tous les pays en raison des effets néfastes qu'elle engendre sur la santé de l'homme et son environnement. Plusieurs programmes de recherches internationaux ont été développés dans le but de réduire ou de limiter les émissions des COV. L'objectif de ces programmes est d'élaborer des stratégies efficaces permettant de contrôler les problématiques de la pollution atmosphérique pour améliorer la qualité de l'air. Par exemple, en France plusieurs actions ont été mise en place récemment:

- Le Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie et le Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt qui a signé le 25 novembre 2013 deux arrêtés renforçant la lutte contre les pollutions par les nitrates. L'objectif de l'action gouvernementale était de concilier la performance économique des activités agricoles et le respect des exigences environnementales.

- Le Plan National Santé et Environnement (PNSE) 2008. Ce plan établit un diagnostic des impacts de l'environnement sur la santé pour mieux prévenir les risques.
- Directive européenne 2001/81/CE sur les plafonds nationaux d'émissions de certains polluants atmosphériques qui exige à chaque état membre des objectifs de réduction globaux des émissions des COV.

Par ailleurs, plusieurs rapports ont été élaborés par les ministères concernés sur les risques sanitaires liés à la pollution atmosphérique :

- Rapport de l'Institut Français des Sciences et Technologiques des Transports de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR, en juillet 2012) : « Mise au point d'un indicateur d'impact sanitaire chronique des émissions de polluants ».

- Rapport de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale (AFSSE, en décembre 2004) : « Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine ».

Afin d'atteindre les objectifs, il est essentiel d'évaluer et de suivre avec précision la transformation chimique de ces composés dans l'atmosphère. C'est dans ce contexte que se situe la première partie de ce travail qui porte sur :

- L'étude cinétique des hydroxycétones, une sous famille des Composés Organiques Volatils carbonylés, avec le radical OH dans les conditions atmosphériques.
- L'étude cinétique et mécanistique de ces composés avec l'atome de Chlore dans les conditions atmosphériques.

1.2 Le milieu interstellaire

Le milieu interstellaire (MIS) est, comme son nom l'indique, le milieu situé entre les étoiles de la Voie Lactée et des autres galaxies. Cet espace est constitué d'ions, d'atomes et de molécules à l'état gazeux (gaz interstellaire), ainsi que de très petits grains de poussières (poussière interstellaire). La poussière et le gaz sont bien mélangés dans ce milieu dont la masse totale serait de l'ordre de 5% de la masse totale des étoiles et de l'ordre de 0.5% de la masse de la Galaxie. Le milieu interstellaire reflète les interactions entre ses différents composants ce qui peut nous donner des informations sur le passé, le présent et le futur de chaque galaxie. Il est constitué de deux phases :

- une phase gazeuse, elle-même composée principalement d'hydrogène (90% en nombre), d'Hélium ($\leq$ 10%), d'autres atomes (~0.1% comme le carbone, l'azote et l'oxygène) et de molécules à l'état de trace.
- une phase solide constituée de poussières qui sont composées principalement d'éléments lourds (C, O, Mg, Si et Fe).

Le Tableau 1.1 présente les abondances des principaux éléments chimiques dans le milieu interstellaire.

Elément (X)	Abondance (X / H)
H	1.0
He	0.1
C	1.4×10^{-4}
N	8×10^{-5}
O	3×10^{-4}
Mg	1×10^{-6}
Si	2×10^{-6}
S	3×10^{-5}
Fe	2×10^{-7}
Poussière	$\sim10^{-12}$

Tableau 1.1 : Abondance des principaux éléments dans le milieu interstellaire rapportée à l'hydrogène[24]

1.2.1 Composition du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire est soumis à des environnements très différents. Le gaz interstellaire existe donc avec des propriétés physiques variées, que l'on peut regrouper en cinq phases : le milieu moléculaire, le milieu neutre froid, le milieu neutre tiède, le milieu ionisé tiède et le milieu ionisé chaud. Les caractéristiques physiques de ces différentes phases sont regroupées dans le Tableau 1.2. Pour simplifier, je divise ces différents environnements en trois grands ensembles :

- Le gaz neutre atomique
- Le gaz moléculaire
- Le gaz ionisé

Le critère du classement correspond à l'état majoritaire de l'hydrogène dans le milieu considéré qui peut se trouver sous forme d'atomes H, de molécules H_2 ou d'ions. Une caractéristique générale de tous ces environnements est leur extrême dilution en particulier si l'on compare à l'atmosphère terrestre. Les densités estimées sont de très loin inférieures à ce que les capacités des meilleures enceintes expérimentales d'ultravide ($\approx10^{-12}$ mbar) peuvent produire.

Milieu		*Densité* / cm^{-3}	*Température* / K
Atomique (H_I)	Diffus	~25	~ 100
	Tiède	~ 0.25	~ 8 000
Moléculaire (H_2)		≥ 1 000	≤ 100
Ionisé	Régions H_{II}	~ $1\text{-}10^4$	~ 10 000
	Diffus	~ 0.03	~ 8 000
	Chaud	~ $6\ 10^{-3}$	~ $5\ 10^5$

Tableau 1.2 : Classification schématique des composantes du milieu interstellaire dans la Galaxie, d'après Lequeux J. 2002[24].

1.2.1.1 Le gaz neutre atomique

Cette composante est la plus importante, en masse, du milieu interstellaire et représenterait en tout 40 à 50% de la masse totale du MIS. On distingue deux types de milieux pour les gaz neutres atomiques :

- Le milieu neutre froid, dit nuages diffus, possédant une densité importante typique de ~25 particules.cm^{-3} et une température basse ($\leq 100\ K$). Les observations montrent que ce milieu occupe une faible fraction du volume mais sa distribution exacte est mal connue car les observations de celui-ci ne peuvent se faire que dans des lignes de visées particulières.
- Le milieu neutre tiède a une température plus élevée d'environ 8000 K et une densité bien plus faible (<1 particule).

La colonne de densité du gaz neutre atomique ainsi que sa température peuvent être mesurées à l'aide de la raie de structure hyperfine de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental H_I ou la raie à 21 cm de l'hydrogène atomique.

1.2.1.2 Le gaz moléculaire

Lorsque le champ de rayonnement n'est pas trop élevé et que la densité est suffisante, des molécules peuvent se former dans le milieu interstellaire. Ces molécules sont constituées majoritairement d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène. Dans ces régions, l'hydrogène est présent principalement sous sa forme moléculaire H_2 et se forme majoritairement à la surface des grains de poussière, qui servent alors de « catalyseurs ». Ces derniers absorbent le rayonnement UV des étoiles, ce qui a pour effet, d'une part, de faire baisser la température jusqu'à des valeurs basses (10 K - 30 K), et d'autre part, de protéger les éléments chimiques des radiations, ce qui leur permet ainsi de se combiner pour former des molécules. Le gaz moléculaire représente une part très importante de la masse totale du milieu

interstellaire de la Galaxie : 40% de la masse totale du milieu interstellaire. Cet environnement présente une forte densité ($\geq 1000\ cm^{-3}$) par rapport au milieu atomique.

1.2.1.3 Le gaz ionisé

Le gaz interstellaire peut être ionisé par le rayonnement ultra-violet des étoiles chaudes, lors des chocs, par les rayons X ou par des particules chargées de haute énergie. Pour cela, on peut distinguer plusieurs sortes de régions ionisées :

- Les régions H_{II}, sont liées à la présence de jeunes étoiles, et représentent l'environnement autour de l'étoile. La température qui règne dans ces régions est de l'ordre de 10000 K et la densité varie de 1 à 10^4 cm^{-3}.
- Plus loin de l'étoile, on trouve une région dominée par les photons ou région de photodissociation qui assure la transition avec le gaz neutre.
- Le milieu interstellaire ionisé et diffus ainsi que le milieu interstellaire chaud, sont formés principalement par le gaz éjecté à très grande vitesse lors d'une explosion d'une supernova. Lorsque ce gaz rencontre le milieu interstellaire qui est à haute température dans ces régions (peut atteindre 10^5 K), des forces de friction apparaissent qui chauffent le gaz et l'ionisent.

1.2.2 Histoire du milieu interstellaire

L'étude des éléments chimiques et de la composition de l'environnement du milieu interstellaire a débuté autour des années 1940[25] avec la découverte des premières molécules y présentes, détectées dans un nuage diffus, grâce à leurs transitions observées en absorption dans le spectre des étoiles brillantes.

Les radicaux CH[26] et CN[27] ainsi que l'ion CH^+[28] possèdent en effet des transitions électroniques dans le proche UV. De nombreux efforts ont ensuite suivi ces découvertes, que ce soit en spectroscopie expérimentale, ou sur le plan théorique, afin d'identifier les processus expliquant la présence, la formation et la destruction des molécules dans les milieux où elles sont détectées. Ceci a été suivi par la découverte de l'hydrogène atomique[29], celle du radical hydroxyle OH en 1963[30], de l'ammoniac NH_3[31] et du formaldéhyde H_2CO[32] grâce à la radioastronomie qui a permis d'explorer les ondes centimétriques et décimétriques. Les pionniers de cette avancée décisive ont été Townes et Shklovskii dans les années 1950[33,34]. Des molécules plus complexes ont été détectées depuis, grâce au formidable développement de la radioastronomie dans le domaine des ondes millimétriques et submillimétriques. Plus de

188 molécules ont été observées à ce jour, allant de H_2 à $HC_{11}N$. Très récemment les fullerènes C_{60} et C_{70} ont été également détectés et constituent à ce jour les plus grosses molécules jamais observées dans le milieu interstellaire[35]. Toutes ces molécules ainsi que leur année de détection sont listées dans le Tableau 1.3 en fonction du nombre d'atomes au sein de chaque molécule. Toutes ces molécules ont été observées dans les atmosphères stellaires, dans les nuages moléculaires, denses ou diffus et d'autres encore. Pour reproduire l'observation de ces molécules détectées, des modèles ont été élaborées afin de tenir compte de tous les processus physico-chimiques susceptibles d'intervenir dans la formation et de la destruction de celles-ci. Ces modèles requièrent la connaissance de nombreux paramètres tels que le champ de photons, le flux de rayons cosmiques, les coefficients de vitesse ainsi que la nature des produits issus des différentes réactions chimiques. Par ailleurs, les conditions régnant dans ces milieux sont extrêmes en terme de température et de pression et les processus chimiques qui y sont présents sont très variés. Je présenterai dans ce qui suit l'ensemble des familles de processus chimiques dont tiennent compte les modèles du milieu interstellaire.

Tableau 1.3 : Liste des 188 espèces détectées dans le milieu interstellaire (Octobre 2014)

Numéro d'atomes dans chaque molécule									
2		3		4	5	6	7	8	≥ 9
H_2 1970	OH 1963	H_2O 1969	CO_2 1989	C_2H_2 1989	CH_4 1991	C_2H_4 1983	CH_2CHCN 1975	CH_3COOH 1997	CH_3OCH_3 1974
CH 1937	CH^+ 1941	CH_2 1989	HDO 1975	CH_3 2000	$C4H^-$ 2007	C_4H_2 2001	$C6H^-$ 2006	C_6H_2 2001	C_8H^- 2007
CN **1940**	O_2 2011	C_2H 1974	HNO 1977	C_3H 1985	C_4H 1978	C_5H 1986	C_6H 1986	C_7H 1997	C_8H 1996
N_2 2004	LiH* 1998	N_2O 1994	N_2H^+ 1974	c-C_3H 1987	HCOOH 1971	CH_3OH 1970	CH_3CHO 1973	CH_3C_3N 1984	CH_3C_4H 1984
NH 1991	NO 1978	NH_2 1993	HCO^+ 1970	NH_3 1968	CH_2NH 1973	**CH_3CN** **1971**	CH_3CCH 1973	CH_2OHCHO 2000	CH_3CH_2CN 1977
CO 1970	CO^+ 1993	C_2O 1991	HOC^+ 1983	C_3O 1985	CH_2CN 1988	CH_2CNH 2006	**CH_3NH_2** **1974**	CH_2CHCHO 2004	CH_3CONH_2 2006
SO 1973	SO^+ 1992	OCS 1971	HCO 1976	HC_2N 1991	HC_3N 1971	HC_4N 2004	HC_5N 1978	CH_2CCHCN 2006	HC_7N 1978
C_2 1977	CS 1971	C_3 1988	C_2S 1987	C_3S 1987	C_5 1989	c-H_2C_3O 2006	c-C_2H_4O 1997	NH_2CH_2CN 2008	CH_3CH_2OH 1975
NS 1975	SH 2013	H_2S 1972	SO_2 1975	H_3O^+ 1986	H_2CCO 1977	CH_3NC 1988	CH_2CHOH 2001	$HCOOCH_3$ 1975	CH_2CHCH_3 2007

HF 1997	CF^+ 2006	HCN 1971	HNC 1973	H_2CO 1969	NH_2CN 1975	NH_2CHO 1971	t-$HCOOCH_3$ 2012	CH_3CH_2CHO 2004
SiS 1975	SiN 1992	SiCN 2000	SiNC 2004	H_2CN 1994	HCCNC 1992	HC_2CHO 1988	CH_3CHNH 2013	$(CH_3)_2CO$ 1987
SiO 1971	SiC 1989	c-SiC_2 1984	HCS^+ 1981	SiC_3 1999	SiC_4 1989	HC_3NH^+ 1994	$(NH_2)_2CO$ 2014	$(CH_2OH)_2$ 2002
AlCl 1987	AlF 1987	AlNC 2002	MgNC 1986	H_2CS 1973	H_2COH^+ 1996	CH_3SH 1979		NH_2CH_2COOH* 2003
KCl 1987	NaCl1 987	NaC 1994	MgCN 1995	C_3N 1977	HNCCC 1992	C_5N 1998		CH_3C_5N 2006
HCl 1985	FeO 2002	H_3^+ 1996	C_2P 2008	$HOCO^+$ 1981	c-C_3H_2 1985	C_5N^- 2008		HC_9N 1978
CP 1990	PN 1987	H_2O^+ 2010	H_2Cl^+ 2010	$HCNH^+$ 1986	l-C_3H_2 1991	E-HNCHCN 2013		CH_3C_6H 2006
PO 2007	AlO 2009	AlOH 2010	HMgN C 2013	HNCO 1972	SiH_4 1984			C_6H_6 2001
CN^- 2010	OH^+ 2010	KCN 2010	FeCN 2011	HCNO 2009	CNCHO 2008			$CO(CH_2OH)_2$* 2005
HCl^+ 2012	SH^+ 2011	HO_2 2012		HNCS 1979	HNCNH 2012			$HC_{11}N$ 1997
TiO 2013	ArH^+ 2013	TiO_2 2013		C_3N^- 2008	CH_3O 2012			C_2H_5OCHO 2009
				PH_3* 2008				C_3H_7CN 2009
				HCNO 2009				C_{60} 2010
				HOCN 2009				C_{70} 2010
				HSCN 2009				$C_{14}H_{10}^{+}$ * 2010
				HOOH 2011				C_{60}^+ 2013
				l-C_3H^+ 2012				CH_3COOCH_3 2013
				NH_3D^+ 2013				$(CH_3)CH_2SH$ 2014
				H_2NCO^+ 2013				

*A confirmer

1.2.3 Synthèse chimique des molécules présentes dans le milieu interstellaire

Depuis la détection des premières molécules dans le milieu interstellaire, la question de leur formation est un sujet de préoccupation des scientifiques. Les molécules sont synthétisées dans des environnements extrêmes, la plupart d'entre elles dans des nuages moléculaires dits denses, via des processus en phase gazeuse ou à l'interface gaz-grain. Compte tenu de la faible densité de ces molécules dans de tels milieux, la probabilité de collisions à trois corps en phase gazeuse est extrêmement faible. La deuxième contrainte très forte au regard de possibles réactions chimiques en phase gazeuse, provient de très basses températures rencontrées dans ces milieux (10-100 K). Dans de telles conditions, seules les réactions exothermiques sont possibles. De plus, certaines réactions, même exothermiques, présentent une barrière d'énergie que doivent franchir les molécules réactives lors de leur approche. Si la température est trop basse pour que cette barrière d'énergie soit franchie, la réaction ne pourra pas avoir lieu. On verra néanmoins dans la discussion du Chapitre 5 que cette contrainte pourrait être revisitée dans un futur proche si le franchissement de barrières par effet tunnel s'avérait un mécanisme général au-delà des résultats récents obtenus à Leeds[36,37] et dans le cadre de ma thèse. La situation est différente dans les régions de photodissociation ou les régions de chocs et de turbulence où les températures élevées autorisent les réactions endothermiques et les réactions avec barrière à avoir lieu. La chimie de ces milieux est donc très différente de celle des milieux froids. Le Tableau 1.4 résume les différents types de réactions et processus élémentaires susceptibles de se produire en phase gazeuse dans le milieu interstellaire.

Les réactions ion-molécule sont souvent favorisées dans le milieu interstellaire grâce à la présence des forces électrostatiques résultant de la charge électrique qui rendent ce type de réactions efficaces. Elles mènent aussi à la formation d'ions moléculaires de plus en plus complexes. Des molécules neutres peuvent ensuite être formées par recombinaison dissociative de ces molécules avec des électrons libres. De plus, de nombreuses réactions ion-molécule présentent une dépendance nulle ou négative avec la température, ce qui a longtemps laissé penser qu'elles jouaient un rôle dominant dans la chimie du milieu interstellaire, et que les réactions entre espèces neutres étaient insignifiantes.

Cependant, depuis plus d'une vingtaine d'années, on s'est aperçu que la plupart des réactions entre espèces neutres (entre radicaux libres ou entre un radical et une molécule neutre) peuvent procéder sans barrière, et peuvent donc jouer un rôle significatif dans la

chimie du milieu interstellaire, même à basse température. Il est alors crucial pour la chimie interstellaire de déterminer le taux de réactions aux basses températures, par des études expérimentales et théoriques complémentaire.

Réactions photochimiques	
Photodissociation	$AB + h\nu \rightarrow A + B$
Photoionisation	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e$
Recombinaison électronique	
Recombinaison radiative	$A^+ + e \rightarrow A + h\nu$
Recombinaison dissociative	$AB^+ + e \rightarrow A + B$
Réactions ion-molécule	
Transfert de charge	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$
Association radiative	$A^+ + B \rightarrow AB^+ + h\nu$
Réaction d'échange	$AB^+ + C \rightarrow A^+ + BC$
Réactions neutre-neutre	
Association radiative	$A + B \rightarrow AB + h\nu$
Réaction d'échange	$A + BC \rightarrow AB + C$
Autres réactions	
Réactions ion positif-ion négatif	$A^- + B^+ \rightarrow AB + h\nu$
Réactions neutre-ion négatif	$A^- + B \rightarrow AB + e$
	$A^- + BC \rightarrow AB^- + C$
Attachement électronique	$A + e \rightarrow A^-$
	$AB + e \rightarrow A^- + B$

Tableau 1.4 : Type de réactions chimiques dans le milieu interstellaire

Afin d'améliorer la compréhension de l'évolution photochimique d'environnements ultra-froids et de renforcer le pouvoir prédictif des théories existantes concernant les processus chimiques, une base de données dédiée au milieu interstellaire, KIDA (Kinetic Database for Astrochemistry), élaborée par Valentine Wakelam, a fait l'effort de rationaliser les données cinétiques mesurées dans la littérature pour que les modélisateurs incluent ces paramètres dans leurs modèles. Cette base de données a également une vision critique sur l'ensemble de modèles élaborées pour les différents types de processus chimiques et sur leur implication dans la chimie interstellaire.

1.2.4 Chimie de l'azote dans le milieu interstellaire

La compréhension de l'origine de la vie est aujourd'hui un sujet de préoccupation de la communauté scientifique stimulé par la détection de molécules organiques azotées complexes (polyatomiques) dans le milieu interstellaire comme par exemple CH_3CN[38] (1971), CH_3NH_2[39] (1974), HC_7N (1978), $HC_{11}N$[40] (1997), CH_3C_5N (2006)[41]. La majorité des

théories actuellement retenues pour expliquer l'origine de la vie repose sur le concept d'une évolution chimique de la matière organique en amont de la formation d'un organisme vivant. Cette évolution, dénommée « chimie prébiotique » s'appuie sur les lois fondamentales de la physique et de la chimie et vise à comprendre les conditions et les processus qui ont permis l'émergence du vivant sur notre planète, et ont pu ou pourraient le permettre ailleurs[42].

Depuis, une question que les scientifiques ne cessent de se poser est : la vie est-elle engendrée dans les conditions extrêmement froides du milieu interstellaire[43,44]? Parmi les molécules détectées dans le milieu interstellaire, le rôle des molécules azotées est prépondérant dans la chimie prébiotique incluant les acides aminés. En revanche, la difficulté de détecter les acides aminés dans l'espace interstellaire et le manque de données sur leurs mécanismes de formation et de destruction conduisent à s'intéresser à leurs précurseurs dont les molécules azotées simples.

La première molécule azotée observée dans le milieu interstellaire a été l'ammoniac (NH_3)[45]. A l'heure actuelle, plus de 40 molécules azotées ont été détectées dans le milieu interstellaire (Tableau 1.3) dont quelques-unes peuvent être des précurseurs d'acides aminés comme par exemple l'aminoacétonitrile[46,47] (NH_2CH_2CN), la cyanamide[48] (NH_2CN), la méthylamine[39,49] (CH_3NH_2), l'acétonitrile (CH_3CN)[50]…

C'est dans ce contexte que se situe la deuxième partie de ma thèse qui consiste à étudier en laboratoire dans les conditions astrophysiques extrêmes, des réactions impliquant le radical CN détecté dans le milieu interstellaire avec une série de molécules azotées dont deux sont des précurseurs d'acides aminés (la méthylamine et l'acétonitrile) et sont détectées dans le milieu interstellaire.

1.3 Cinétique chimique en phase gazeuse

Comme on a pu le remarquer dans la section 1.1 et 1.2 de ce chapitre, les conditions physiques diverses régnant dans l'atmosphère terrestre et dans le milieu interstellaire font de ces milieux un siège d'une variété de réactions chimiques. Pour cette raison, il est intéressant d'étudier la cinétique chimique de ces réactions par des études en Laboratoire simulant les conditions de ces milieux. Je présente dans ce qui suit un rappel élémentaire sur la cinétique chimique en phase gazeuse.

La cinétique chimique est, en terme général, l'étude de la vitesse des réactions chimiques. C'est une science qui interprète et rend compte de données expérimentales sur les

vitesses des réactions, mais également sur leurs dépendances envers certains paramètres physiques comme la pression ou la température. Cependant, le sujet s'est considérablement développé, et la cinétique chimique permet par exemple de décrire les mécanismes de réactions complexes, via une série de réactions élémentaires. De plus, de nombreux efforts ont également été réalisés sur le plan théorique afin de modéliser plus précisément les collisions entre les réactifs des réactions chimiques et de prédire leur évolution comme nous le verrons dans les paragraphes suivants. Considérons le cas général d'une réaction chimique de la forme :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Où a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques des espèces A, B, C et D. Lorsque la réaction progresse, les réactifs de départ A et B disparaissent alors que les produits C et D se forment. En supposant que le volume total du système considéré reste constant pendant toute la durée de la réaction chimique, on peut alors définir la vitesse de réaction $\vartheta(t)$ comme suit :

$$\vartheta(t) = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} = k(T)[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \tag{1.3}$$

Le facteur de proportionnalité $k(T)$ défini dans l'équation (1.3) est la constante de vitesse de la réaction fonction de la température. L'ordre global de la réaction est la somme des exposants correspondants aux différentes concentrations, donc pour la réaction ci-dessus, l'ordre vaut $\alpha + \beta$. L'exposant α est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce A et l'exposant β est celui de la réaction par rapport à l'espèce B. Les ordres partiels ne sont pas nécessairement égaux aux coefficients stœchiométriques et pas nécessairement entiers ni positifs. Durant ma thèse, je me suis intéressée aux réactions de type bimoléculaire dont l'ordre global est égal à 2 ($\alpha = 1; \beta = 1$) .

La loi de vitesse de ce type de réactions peut s'avérée complexe dans le cas d'une réaction d'ordre deux faisant intervenir deux réactifs différents. Dans ce cas, les réactions d'ordre deux peuvent être traitées comme des réactions dites du pseudo-premier ordre, à condition que la concentration d'un des deux réactifs soit en excès suffisant pour qu'elle apparaisse comme constante au cours de la réaction. La description détaillée d'une réaction du pseudo-premier ordre, ainsi que la détermination de la constante *k(T)*, seront données au Chapitre 2 dans la section 2.2.1. Cette constante de vitesse est exprimée en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}.

Comme mentionné précédemment, la cinétique chimique dépend de certains paramètres physiques comme la température et la pression. Je présente dans ce qui suit une vision élémentaire de l'influence de la température sur les vitesses des réactions. La dépendance en pression des constantes de vitesse sera développée dans le Chapitre 5.

Dépendance en température de la vitesse des réactions

La dépendance en température des réactions chimiques suit en général la loi évoquée par Svante August Arrhenius en 1889, qui a fait le constat que pour une réaction chimique donnée, et sur une gamme de température donnée, la constante de vitesse d'une réaction augmente lorsque la température augmente. Il propose alors la loi empirique suivante connue sous le nom de loi d'Arrhenius[51]:

$$\frac{dlnk(T)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{1.4}$$

où E_a représente l'énergie d'activation d'Arrhenius, c'est-à-dire l'énergie que les molécules doivent acquérir pour pouvoir franchir une barrière pour former les produits. R est la constante des gaz parfaits (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$). En supposant que E_a ne dépend pas de la température, on peut écrire :

$$k(T) = A\ exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{1.5}$$

où A est le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence qui ne dépend pas de la température.

En revanche, cette équation prédit des taux de réaction insignifiant aux basses températures telles que celles rencontrées dans le milieu interstellaire car en général $E_a << RT$ lorsque T~ 10 K. C'est cette analyse qui, pendant des années, a conduit les modélisateurs à négliger l'influence des réactions entre espèces neutres à basse température. Cependant, depuis qu'il a été possible d'effectuer des mesures cinétiques sur une gamme de température très large (de l'ambiante à 10 K), les scientifiques ont trouvé que certaines réactions chimiques ont un comportement qui montre des différences significatives par rapport à la loi d'Arrhenius. C'est le cas de réactions qui n'ont pas ou très peu de barrière d'activation à franchir avant de réagir. Elles présentent un comportement non-Arrhenius, c'est-à-dire que

leur constante de vitesse de réaction augmente ou reste constante quand la température diminue. Il reste toutefois possible de définir une énergie d'activation telle que :

$$E_a = RT^2 \frac{dlnk(T)}{dT} \tag{1.6}$$

Afin de modéliser ces réactions qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius, une expression plus réaliste consiste à introduire une certaine dépendance en température de A et de E_a. Ceci se traduit par une équation de type Arrhenius modifiée de la forme suivante proposée par Kooij en 1893[52]:

$$k(T) = BT^m exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \tag{1.7}$$

Ou sous la forme :

$$lnk(T) = lnB + mlnT - \frac{E_0}{RT} \tag{1.8}$$

En différentiant (1.8) et en supposant que le paramètre E_0 est une constante, on peut relier E_0 à l'énergie d'activation E_a par l'expression suivante :

$$E_a = E_0 + mRT \tag{1.9}$$

Pour les réactions sans barrière, E_0 tend vers zéro ce qui donne l'expression suivante pour k(T) dans laquelle le paramètre m est le plus souvent négatif.

$$k(T) = BT^m \tag{1.10}$$

Expression dans laquelle le paramètre m est le plus souvent négatif.

Les mesures cinétiques à basse température effectuées à Rennes et à Birmingham depuis plus d'une vingtaine d'années[53] ont montré que l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température présente des comportements très variés et complexes. Ces évolutions sont représentées dans la Figure 1.4 pour les réactions a) l'aluminium Al (^2P_J) avec O_2, b) l'atome de Bore B(^2P_J) avec l'acétylène, c) le radical CN avec C_2H_6 et d) le radical CN avec le propadiène. Elles suivent la loi d'Arrhenius modifiée via l'équation (1.7) :

a) $k(T)_{cm^3 molécule^{-1} s^{-1}} = 1.72 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{298\ K}\right)^{-0.36}$

b) $k(T)_{cm^3 molécule^{-1} s^{-1}} = 3.21 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{300\ K}\right)^{-0.5} \exp\left(-\frac{37}{T}\right)$

d) $k(T)_{cm^3 molécule^{-1} s^{-1}} = 4.1 \times 10^{-10}$

Comme on le verra dans la suite de ce manuscrit, les réactions d'intérêt astrophysique que j'ai étudiées au cours de ma thèse sont principalement de type b) et d). Cependant, d'autres comportements ont été également observés pour ces réactions qui sont plus complexes et ne peuvent pas suivre la loi simple via l'équation (1.7).

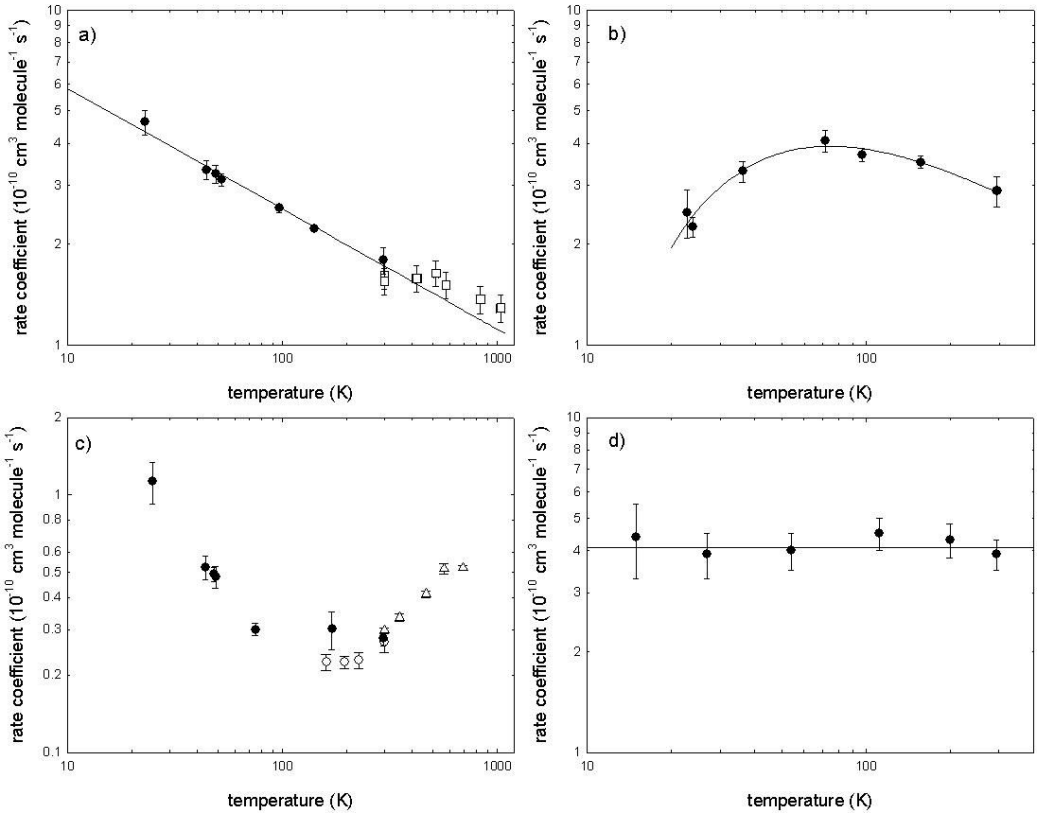


Figure 1.4 : Constantes de vitesse des réactions a) Al + O_2, b) B + Acétylène, c) CN+ C_2H_6 d) CN + Propadiène en fonction de la température. Les cercles noirs représentent les valeurs mesurées à l'aide de la technique CRESU et les autres symboles dans a) et c) représentent des valeurs obtenues dans la littérature par Garland et al.[54], Hebert et al.[55] et Sims et al.[56].

Bibliographie

1. Heard, D. E.; Saiz-Lopez, A. Atmospheric chemistry. *Chemical Society Reviews* **2012,** *41* (19), 6229-6230.

2. Zeghnoun, A.; Eilstein, D.; Saviuc, P.; Filleul, L.; Le Goaster, C.; Cassadou, S.; Boumghar, A.; Pascal, L.; Medina, S.; Prouvost, H.; Le Tertre, A.; Declercq, C.; Quenel, P. Monitoring of short-term effects of urban air pollution on mortality. Results of a pilot study in 9 French cities. *Revue D Epidemiologie et de Sante Publique* **2001,** *49* (1), 3-12.

3. Heard, D. E.; Pilling, M. J. Measurement of OH and HO_2 in the troposphere. *Chemical Reviews* **2003,** *103* (12), 5163-5198.

4. *http: www.citepa.org/fr;* 2014.

5. Passant N.R. Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds. AEAT/ENV/R/0545 issue 1 ed.; 2002.

6. Roukoz, J. Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multi-influencée. 2010.

7. Guenther, A.; Zimmerman, P.; Klinger, L.; Greenberg, J.; Ennis, C.; Davis, K.; Pollock, W.; Westberg, H.; Allwine, G.; Geron, C. Estimates of regional natural volatile organic compound fluxes from enclosure and ambient measurements. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **1996,** *101* (D1), 1345-1359.

8. Fall, R. Abundant oxygenates in the atmosphere: A biochemical perspective. *Chemical Reviews* **2003,** *103* (12), 4941-4951.

9. Le Cloirec P. *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environemment;* Lavoisier TEC et DOC ed.; 1998.

10. Barbara Finlayson-Pitts; James Pitts, Jr. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. 1999.

11. Stone, D.; Whalley, L. K.; Heard, D. E. Tropospheric OH and HO_2 radicals: field measurements and model comparisons. *Chemical Society Reviews* **2012,** *41* (19), 6348-6404.

12. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics From air Pollution to Climate Change;* John Wiley and Sons Inc., New Jersey ed.; 2006.

13. Wang, C. C.; Davis, L. I. Measurement of Hydroxyl Concentrations in Air Using A Tunable UV Laser Beam. *Physical Review Letters* **1974,** *32* (7), 349-352.

14. Vaughan, S.; Ingham, T.; Whalley, L. K.; Stone, D.; Evans, M. J.; Read, K. A.; Lee, J. D.; Moller, S. J.; Carpenter, L. J.; Lewis, A. C.; Fleming, Z. L.; Heard, D. E. Seasonal observations of OH and HO_2 in the remote tropical marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2012,** *12* (4), 2149-2172.

15. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry .5. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1997,** *26* (3), 521-1011.

16. Wingenter, O. W.; Blake, D. R.; Blake, N. J.; Sive, B. C.; Rowland, F. S.; Atlas, E.; Flocke, F. Tropospheric hydroxyl and atomic chlorine concentrations, and mixing timescales determined from hydrocarbon and halocarbon measurements made over the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **1999,** *104* (D17), 21819-21828.

17. Singh, H. B.; Thakur, A. N.; Chen, Y. E.; Kanakidou, M. Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere (vol 23, pg 1529, 1996). *Geophysical Research Letters* **1996,** *23* (19), 2713.

18. Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastridge, R. A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature* **1998,** *394* (6691), 353-356.

19. Davies, T. D.; Schuepbach, E. Episodes of High Ozone Concentrations at the Earths Surface Resulting from Transport Down from the Upper Troposphere Lower Stratosphere - A Review and Case-Studies. *Atmospheric Environment* **1994,** *28* (1), 53-68.

20. Logan, J. A. Tropospheric Ozone - Seasonal Behavior, Trends, and Anthropogenic Influence. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **1985,** *90* (ND6), 10463-10482.

21. Brown, S. S.; Stutz, J. Nighttime radical observations and chemistry. *Chemical Society Reviews* **2012,** *41* (19), 6405-6447.

22. Platt, U.; Allan, W.; Lowe, D. Hemispheric average Cl atom concentration from C_{13}/C_{12} ratios in atmospheric methane. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2004,** *4*, 2393-2399.

23. Atkinson, R. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO_3 Radical with Organic Compounds. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1991,** *20* (3), 459-507.

24. Lequeux, J. *Le milieu interstellaire;* EDP:Sciences ed.; 2002.

25. Adams, W. S. Some results with the coude spectrograph of the Mount Wilson Observatory. *Astrophysical Journal* **1941,** *93* (1), 11-23.

26. Swings, P.; Rosenfeld, L. Considerations regarding interstellar molecules. *Astrophysical Journal* **1937,** *86* (4), 483-486.

27. McKellar, A. Comparsion of the λ 3883 CN band in the spectra of comets 1940c and 1942g. *Astrophysical Journal* **1944,** *100* (1), 69-75.

28. Douglas, A. E.; Herzberg, G. CH^+ in interstellar space and in the laboratory. *Astrophysical Journal* **1941,** *94* (2), 381.

29. Ewen, H. I.; Purcell, E. M. Observation of A Line in the Galactic Radio Spectrum. *Nature* **1951,** *168* (4270), 356.

30. Weinreb, S.; Barrett, A. H.; Henry, J. C.; Meeks, M. L. Radio Observations of OH in Interstellar Medium. *Nature* **1963,** *200* (490), 829-831.

31. Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Welch, W. J. Further Microwave Emission Lines and Clouds of Ammonia in Our Galaxy. *Nature* **1969,** *221* (5184), 917-919.

32. Snyder, L. E.; Buhl, D.; Zuckerma, B.; Palmer, P. Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde. *Physical Review Letters* **1969,** *22* (13), 679-681.

33. Townes, C. H. Radio astronomy in Proc. 1959.

34. Shklovskii, I. S. O Proiskhozhdenii Kosmicheskikh Luchei. *Doklady Akademii Nauk Sssr* **1953,** *91* (3), 475-478.

35. Cami, J.; Bernard-Salas, J.; Peeters, E.; Malek, S. E. Detection of C_{60} and C_{70} in a Young Planetary Nebula. *Science* **2010,** *329* (5996), 1180-1182.

36. Shannon, R. J.; Taylor, S.; Goddard, A.; Blitz, M. A.; Heard, D. E. Observation of a large negative temperature dependence for rate coefficients of reactions of OH with oxygenated volatile organic compounds studied at 86-112 K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010,** *12* (41), 13511-13514.

37. Shannon, R. J.; Caravan, R. L.; Blitz, M. A.; Heard, D. E. A combined experimental and theoretical study of reactions between the hydroxyl radical and oxygenated hydrocarbons relevant to astrochemical environments. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014,** *16* (8), 3466-3478.

38. Solomon, P. M.; Jefferts, K. B.; Penzias, A. A.; Wilson, R. W. Detection of Millimeter Emission Lines from Interstellar Methyl Cyanide. *Astrophysical Journal* **1971,** *168* (3), L107-L110.

39. Kaifu, N.; Morimoto, M.; Nagane, K.; Akabane, K.; Iguchi, T.; Takagi, K. Detection of Interstellar Methylamine. *Astrophysical Journal* **1974,** (3), L135-L137.

40. Bell, M. B.; Feldman, P. A.; Travers, M. J.; McCarthy, M. C.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P. Detection of $HC_{11}N$ in the cold dust cloud TMC-1. *Astrophysical Journal* **1997,** *483* (1), L61-L64.

41. Snyder, L. E.; Hollis, J. M.; Jewell, P. R.; Lovas, F. J.; Remijan, A. Confirmation of interstellar methylcyanodiacetylene (CH_3C_5N). *Astrophysical Journal* **2006,** *647* (1), 412-417.

42. Raulin, F. Prebiotic Chemistry: Laboratory Experiments and Planetary Observations. In *Lectures in Astrobiology*, Gargaud, M., Barbier, B., Martin, H., Reisse, J., Eds.; Springer, Berlin Heidelberg: 2005.

43. Hily-Blant, P.; Walmsley, M.; des Forets, G. P.; Flower, D. Nitrogen chemistry and depletion in starless cores. *Astronomy & Astrophysics* **2010,** *513*.

44. Le Gal, R.; Hily-Blant, P.; Faure, A.; des Forets, G.; Rist, C.; Maret, S. Interstellar chemistry of nitrogen hydrides in dark clouds. *Astronomy & Astrophysics* **2014,** *562*.

45. Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thornton, D. D.; Welch, W. J. Detection of NH_3 Molecules in Interstellar Medium by Their Microwave Emission. *Physical Review Letters* **1968,** *21* (25), 1701-1705.

46. Danger, G.; Bossa, J. B.; de Marcellus, P.; Borget, F.; Duvernay, F.; Theule, P.; Chiavassa, T.; d'Hendecourt, L. Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ices analogs: acetonitrile and amino acetonitrile. *Astronomy & Astrophysics* **2011,** *525*.

47. Danger, G.; Borget, F.; Chomat, M.; Duvernay, F.; Theule, P.; Guillemin, J. C.; d'Hendecourt, L. L.; Chiavassa, T. Experimental investigation of aminoacetonitrile formation through the Strecker synthesis in astrophysical-like conditions: reactivity of methanimine (CH_2NH), ammonia (NH_3), and hydrogen cyanide (HCN). *Astronomy & Astrophysics* **2011,** *535*.

48. Maryanoff, C. A.; Stanzione, R. C.; Plampin, J. N.; Mills, J. E. A Convenient Synthesis of Guanidines from Thioureas. *Journal Of Organic Chemistry* **1986,** *51* (10), 1882-1884.

49. Fourikis, N.; Takagi, K.; Morimoto, M. Detection of Interstellar Methylamine by Its $2_{02} \rightarrow 1_{10}$ A_a-State Transition. *Astrophysical Journal* **1974,** (3), L139-L141.

50. Hudson, R. L.; Moore, M. H.; Dworkin, J. P.; Martin, M. P.; Pozun, Z. D. Amino Acids from Ion-Irradiated Nitrile-Containing Ices. *Astrobiology* **2008,** *8* (4), 771-779.

51. Arrhenius, S. Z. Physik. Chem. (Leipzig). 1889; p 226.

52. kooij, D. M. Z. Physic. Chem. 1893; p 155.

53. André Canosa; Fabien Goulay; Ian Sims; Bertrand Rowe Gaz Phase Reactive Collisions at Very Low Temperature: Recent Experimental Advances and Perspectives. In *LOW TEMPERATURES AND COLD MOLECULES*, Ian W.M.Smith, Ed.; 2008; pp 55-120.

54. Garland, N. L.; Nelson, H. H. Temperature-Dependence of the Kinetics of the Reaction $Al+O_2 \rightarrow AlO+O$. *Chemical Physics Letters* **1992,** *191* (3-4), 269-272.

55. Herbert, L.; Smith, I. W. M.; Spencersmith, R. D. Rate Constants for the Elementary Reactions Between Cn Radicals and CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_6, and C_2H_2 in the Range $295 < T/K < 700$. *International Journal Of Chemical Kinetics* **1992,** *24* (9), 791-802.

56. Sims, I. R.; Queffelec, J. L.; Travers, D.; Rowe, B. R.; Herbert, L. B.; Karthauser, J.; Smith, I. W. M. Rate Constants for the Reactions of CN with Hydrocarbons at

Low and Ultra-Low Temperatures. *Chemical Physics Letters* **1993,** *211* (4-5), 461-468.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Contenu

2 Vue synthétique des techniques utilisées……..……33

2.1 Etude cinétique 34

2.2 Techniques utilisées pour les études cinétiques en « absolue » 37

2.3 Techniques utilisées pour les études cinétiques par la méthode « relative » 66

2.4 Etude mécanistique 86

Bibliographie 91

2 Vue synthétique des techniques utilisées

Dans ce travail, j'ai étudié du point de vue cinétique et mécanistique des réactions en phase gazeuse de type :

Radical (R) + Molécule stable (A) → Produits

Ceci a été réalisé à l'aide de plusieurs dispositifs expérimentaux permettant de travailler sur une large gamme de température et de pression.

Sur le plan cinétique, j'ai utilisé plusieurs réacteurs associés à différentes techniques de détection du milieu gazeux :

- Un réacteur CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme), permettant de réaliser des études cinétiques à basse température (jusqu'à 20 K),
- Deux cellules cryogéniques, permettant de réaliser des études cinétiques en fonction de la température sur une gamme allant de 196 K à 360 K.
- Ces deux réacteurs, sont couplés à la technique de détection, PLP-LIF (Photolyse par Laser Pulsé – Fluorescence Induite par Laser), permettant de déterminer la constante de vitesse des réactions par une méthode dite « absolue ». L'ensemble est disponible au département de Physique Moléculaire de l'Institut de Physique de Rennes (IPR).
- Deux Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA) disponibles au Laboratoire Physico-Chimie de l'Université de Castilla-La Mancha (UCLM), à Ciudad Real en Espagne permettant de déterminer les constantes de vitesse par une méthode dite « relative ». L'une des deux chambres est couplée à un dispositif FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) et la deuxième à un GC-MS (Chromatographe en Phase Gazeuse-Spectromètre de Masse).

Ces derniers dispositifs m'ont également servi pour la réalisation d'**études mécanistiques** complémentaires au travail cinétique.

Le principe de fonctionnement de ces différents dispositifs ainsi que leurs composants sont décrits dans ce chapitre.

2.1 Etude cinétique

Comme indiqué dans le chapitre précédent, l'un des objectifs principal de cette thèse est de déterminer la constante de vitesse de réactions entre une molécule stable et un radical afin de mieux comprendre les processus de destruction et de formation de ces molécules dans les milieux naturels où elles sont présentes. Ceci a été réalisé soit par une méthode « absolue », soit par une méthode « relative ».

Dans la méthode « absolue », l'évolution du radical R est suivie en fonction du temps à l'aide de moyens optiques. Quant à la méthode « relative », l'évolution du réactif A est suivie à l'aide d'une technique analytique par rapport à celle d'un composé de référence dont la cinétique est bien connue.

2.1.1 Cinétique en méthode « absolue »

Soit la réaction du type :

$$R + A \rightarrow Produits$$

où R est un radical et A une molécule stable dont on peut varier et contrôler facilement la concentration introduite dans les réacteurs utilisés.

L'évolution de la concentration de R en fonction du temps $\frac{d[R]}{dt}$ peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$\frac{d[R]}{dt} = -k[R][A] - \sum_i \left(k_i[S_i] + k_{diff}\right)[R] = -\left[k[A] + \sum_i \left(k_i[S_i] + k_{diff}\right)\right][R]$$

$$\text{avec } \left(k_i[S_i] + k_{diff}\right) = k_0 \qquad (2.1)$$

où $[R]$ est la concentration du radical, $[A]$ la concentration (connue) de la molécule A, $[S_i]$ la concentration des impuretés présentes dans le milieu réactionnel, k la constante de vitesse de second ordre de la réaction qu'on cherche à déterminer et k_0 est la somme de constantes de vitesse de la perte des impuretés k_i et par diffusion k_{diff}. La concentration de la molécule A est parfaitement maîtrisable. On s'arrange alors pour maintenir sa concentration constante et très largement en excès par rapport à celle du radical. De cette façon on considère que [A] reste

constante, ce qui nous permet de définir une constante de vitesse de pseudo premier ordre k_{1st} exprimée en s^{-1}, comme suit :

$$k_{1st} = k[A] + k_0 \tag{2.2}$$

L'évolution temporelle de la concentration de R devient alors :

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_{1st}[R] \tag{2.3}$$

En intégrant l'équation (2.3), on obtient une variation de la concentration de R en fonction du temps pour une concentration donnée de A qui peut s'écrire de la façon suivante :

$$[R]_t = [R]_0 e^{-k_{1st}t} \tag{2.4}$$

où $[R]_t$ est la concentration du radical R à un temps t et $[R]_0$ est la concentration de R au temps initial. Cette variation est une simple exponentielle décroissante à partir de laquelle on peut extraire le coefficient k_{1st}. La détermination de ce coefficient pour différentes concentrations de A nous permet d'extraire la constante de vitesse de la réaction de second ordre k d'après l'équation (2.2).

2.1.2 Cinétique en méthode « relative »

Soit les deux réactions du type:

$R + A \rightarrow Produits$ k_A à déterminer

$R + Réf \rightarrow Produits$ $k_{Réf}$ connue

Où *R* est le radical; *Réf* le composé de référence et *A* la molécule stable.

La loi de vitesse de ce type de réaction peut s'écrire selon les équations suivantes:

$$-\frac{d[Réf]}{dt} = k_{Réf}[Réf][R]$$

(2.5)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A][R]$$

(2.6)

$$\frac{1}{k_{Réf}}\frac{d[Réf]}{[Réf]} = \frac{1}{k_A}\frac{d[A]}{[A]}$$

(2.7)

En intégrant l'équation (2.7), on obtient:

$$\frac{1}{k_{Réf}}\int_{[Réf]_0}^{[Réf]_t} dln[Réf] = \frac{1}{k_A}\int_{[A]_0}^{[A]_t} dln[A]$$

(2.8)

$$\frac{1}{k_{Réf}}\ln\left(\frac{[Réf]_0}{[Réf]_t}\right) = \frac{1}{k_A}\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right)$$

(2.9)

$$ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = \frac{k_A}{k_{Réf}}ln\left(\frac{[Réf]_0}{[Réf]_t}\right)$$

(2.10)

où $[Réf]_0$, $[A]_0$ sont les concentrations initiales des réactifs au temps t=0 et $[Réf]_t$, $[A]_t$ sont les concentrations des réactifs au temps t.

En plus des réactions indiquées ci-dessus, des réactions secondaires peuvent avoir lieu dans le milieu réactionnel et qui sont dues à la photolyse lorsqu'on utilise des lampes ou autres sources de lumière pour produire les radicaux et à l'adsorption sur les parois du réacteur du composé A ou du composé de référence (*Réf*). k_w et k'_w sont la somme des constantes de vitesse de l'ensemble de ces réactions secondaires pour le composé A et le composé de référence, respectivement.

$A \rightarrow Produits$ k_w

$Réf \rightarrow Produits$ k'_w

Il est donc nécessaire de tenir compte de cette perte de réactifs due aux réactions secondaires dans l'équation (2.10) qui devient:

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t} - k_w t\right) = \frac{k_A}{k_{Réf}} \ln\left(\frac{[Réf]_0}{[Réf]_t} - k'_w t\right) \tag{2.11}$$

A partir de cette équation, on peut tracer une droite représentant $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} - k_w t$ en fonction de $\ln \frac{[Réf]_0}{[Réf]_t} - k'_w t$ dont la pente est égale à $\frac{k_A}{k_{Réf}}$. La valeur de $k_{Réf}$ étant connue, il est donc possible de déterminer la constante de vitesse k_A de la réaction étudiée.

2.2 Techniques utilisées pour les études cinétiques en « absolue »

2.2.1 Cellule cryogénique

J'ai utilisé ce type de réacteur durant ma thèse pour étudier la cinétique des réactions en phase gazeuse d'une série de COV (hydroxycétones) avec OH et de l'acétonitrile avec CN en fonction de la température (258 K – 354 K) et de la pression (5 – 745 Torr).

Afin de réaliser ces études, j'ai utilisé deux types de cellule cryogénique :

- Une cellule en pyrex à triple parois permettant d'étudier la cinétique des réactions des hydroxycétones avec le radical OH. Cette cellule a été utilisée uniquement à température ambiante.
- Une cellule en inox à double parois permettant de travailler pour l'instant à une température allant de 258 K à 354 K. Dans cette cellule, j'ai étudié la cinétique des réactions de l'acétonitrile avec le radical CN.

Cellule cryogénique à triple parois

Le réacteur utilisé est une cellule en pyrex à triple paroi de 65 cm de longueur, de 4 cm de diamètre interne et de volume interne égale à 320 cm^3 où les deux premières couches externes sont délimités par une enveloppe sous vide permettant d'isoler le milieu intérieur de la cellule du milieu extérieur. Cette cellule contient plusieurs ouvertures :

- deux d'entre elles, sont prévues pour monter des fenêtres en quartz correspondant à l'entrée et à la sortie des faisceaux des lasers qui passent longitudinalement et colinéairement dans la cellule.
- Deux autres, correspondent à l'entrée et à la sortie des gaz dans la cellule.
- Une ouverture, dont l'axe est perpendiculaire au plan généré par les faisceaux lasers, correspond au système de détection et est localisée au milieu de la cellule.
- Et finalement, une ouverture permettant la mesure de la pression dans la cellule.

Cellule cryogénique à double parois

Il s'agit ici d'une cellule en inox, de 65 cm de longueur et de 4 cm de diamètre interne. Cette cellule a été réalisée pendant ma thèse. Elle possède une double paroi dans laquelle l'eau ou l'éthanol circule pour réguler la température à l'intérieur de la cellule. Cette régulation est assurée par un cryostat de type LAUDA RP 890 (C) dont la température varie de -90°C à 200°C avec une variation ne dépassant pas 0.05°C et un débit de fluide maximal régulé à 20 L/min. La température de la cellule est contrôlée à l'aide de deux thermocouples à gaine en acier positionnés au centre du milieu réactionnel dans la zone de détection et à l'entrée des gaz, respectivement. Ces thermocouples peuvent mesurer des températures variant de -200 à 105°C. Le gradient de température entre ces deux positions est inférieur à 2°C. Cette cellule présente deux ouvertures supplémentaires, comparée à la cellule en pyrex, correspondant à deux fenêtres en quartz, permettant ainsi de croiser les faisceaux de photolyse et de sonde dans la zone de détection (voir Figure 2.1).

La pression totale de ces deux cellules est régulée à l'aide d'une vanne placée devant une pompe primaire de type OerlikonTrivac de capacité 16 m^3/h. Cette pression est mesurée à l'aide de jauges de pression MKS (100 mbar, 1000 Torr, et 2000 Torr).

Figure 2.1: Photo du montage utilisant la cellule cryogénique à Rennes (inox)

Système d'introduction des réactifs dans la cellule cryogénique

Ce système est composé de débitmètres massiques dans la gamme allant de 10 à 5000 sccm préalablement calibrés en mesurant la variation de la pression dans un volume connu. Les réactifs en phase liquide, sont quant à eux introduits dans la cellule en phase gazeuse par un système de bulleur, dans lequel un faible débit de gaz porteur régulé par un débitmètre massique traverse ces réactifs et entraîne leur vapeur dans la cellule. Cette méthode d'introduction requiert la connaissance exacte de la pression de vapeur du liquide à la température du travail. Compte tenu de la fluctuation de température dans la salle d'expérience, une incertitude sur la pression de vapeur du liquide à la température ambiante est à prendre en compte. Par ailleurs, cette méthode présente l'avantage d'introduire une quantité importante de réactifs sans consommer beaucoup de produit (Figure 2.2). Un deuxième système a été utilisé pour les réactifs liquides ayant une pression de vapeur suffisamment élevée. Il consiste à introduire dans un réservoir en inox une quantité du réactif de façon à ce que sa pression reste inférieure à sa pression de vapeur saturante à la température ambiante et de compléter avec du gaz porteur jusqu'à une pression suffisante pour que les débitmètres fonctionnent. On connaît alors parfaitement la proportion du réactif que l'on introduit dans le réacteur sans la nécessité de connaître précisément sa pression de vapeur

saturante. Cette méthode d'introduction des réactifs est cependant limitée au volume total du réservoir qu'on pourra utiliser durant les expériences. Par la suite, la durée de vie du mélange est limitée. Ceci implique de temps perdu vu le soin apporté au remplissage : pompage complet du réservoir en vide secondaire, remplissage avec le réactif, remplissage avec le gaz porteur.

Pour les réactifs en phase gazeuse, ils sont introduits directement dans la cellule purs ou dilués dans un gaz inerte avec un rapport de dilution déterminé précisément. Ces systèmes d'introduction des réactifs seront détaillés dans le chapitre correspondant à chaque type de réactifs.

Lorsqu'on utilise un mélange dilué, le débit du réactif pur Q dilué dans l'hélium introduit dans le réacteur est calculé suivant la formule suivante:

$$Q_{(l)} = \frac{x}{100} \times \left[\left(G \times \left(a \times {R_{He/réactif}}^2 + b \times R_{He/réactif} + c\right) \times \frac{FC_{mélange}}{FC_{N2}}\right)\right] \tag{2.12}$$

où x est le facteur de dilution en %.

G est la gamme du débitmètre utilisé en litre.

a, b et c sont les coefficients de la courbe de calibration du débitmètre utilisé. La calibration étant effectuée dans l'azote N_2 pur (voir Annexe 2.1 à la fin de ce chapitre).

$R_{He/réactif}$ est le débit du mélange gazeux He/réactif en %.

FC_{N2}, $FC_{mélange}$ sont les facteurs de conversion de l'azote $FC_{N2} = 1$ et du mélange He/réactif respectivement. La méthode de calcul du $FC_{mélange}$ est présentée en Annexe 2.2 à la fin de ce chapitre.

La connaissance du débit total Q_t, ainsi que la densité totale n_t à la température et la pression de l'expérience, permettent de calculer la concentration du réactif introduite dans l'écoulement selon la formule suivante :

$$[Réactif] = n_t \times \frac{Q}{Q_t} \tag{2.13}$$

Par ailleurs, la concentration des réactifs introduits dans le réacteur sous forme gazeuse à l'aide du système bulleur est calculée selon l'équation suivante :

$$[Réactif] = n_{tot} \times \frac{Q_{gaz\ porteur/Réactif}}{Q_{tot}} \times \frac{P_v(Réactif)}{P_{gaz\ porteur/Réactif}}$$

$$[Réactif] = n_{tot} \times \frac{Q_{gaz\ porteur/Réactif}}{Q_{tot}} \times \frac{P_v(Réactif)}{P_{bull} - P_v(Réactif)}$$

(2.14)

Où n_{tot} est la concentration totale du mélange réactionnel correspondant à la pression totale P dans la cellule, Q_{tot} est le débit total dans la cellule, $Q_{gaz\ porteur/Réactif}$ et $P_{gaz\ porteur/Réactif}$ sont le débit et la pression partielle du gaz porteur respectivement, passant à travers le bulleur contenant le réactif et $P_v(Réactif)$ est la pression de vapeur du réactif à la température du bulleur. $P_{gaz\ porteur/Réactif}$ est la différence entre la pression mesurée dans le bulleur contenant le réactif P_{bull} et sa pression de vapeur.

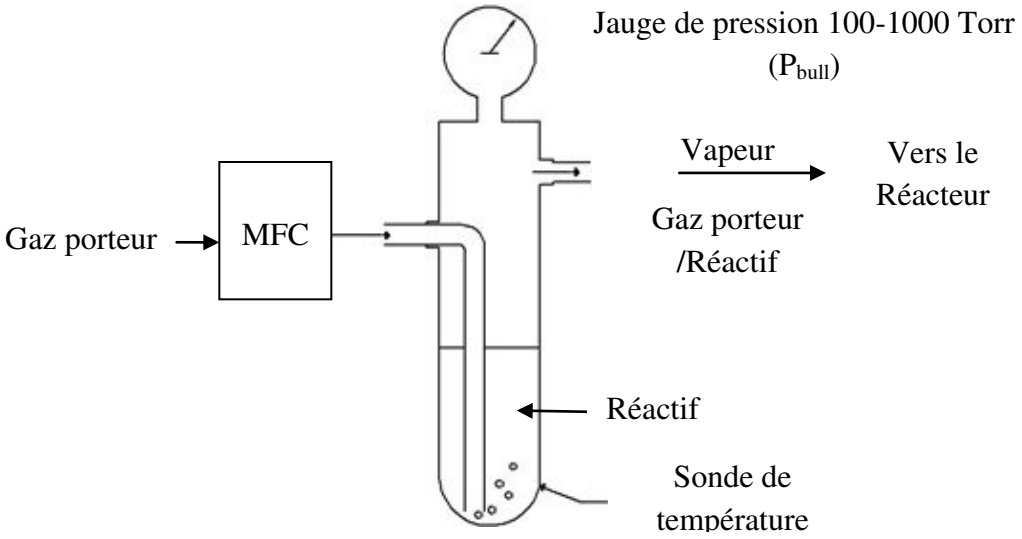


Figure 2.2: Bulleur utilisé pour l'introduction du réactif liquide dans le réacteur

2.2.2 Réacteur CRESU

Durant ma thèse, j'ai utilisé le réacteur CRESU pour réaliser l'étude cinétique d'une série de composés azotés (alkylamines et acétonitrile) d'intérêt astrophysique avec le radical CN à basse température allant de 23 à 200 K. L'obtention de telles températures est basée sur la détente isentropique à basse pression d'un gaz à travers une tuyère de Laval constituée d'un convergeant et d'un divergeant. Dans les conditions de pression bien précises en entrée (réservoir, pression élevée) et en sortie de tuyère (chambre, basse pression), un écoulement supersonique uniforme est généré dans le caisson d'expérience, ce qui permet d'obtenir ces températures.

Description générale

La chambre d'expérience est totalement fabriquée en acier inoxydable de 3 m de longueur environ. Elle est constituée de plusieurs sections cylindriques de 0.5 m de diamètre. L'ensemble est suspendu au plafond par de haubans afin que les différentes sections et l'intérieur de la chambre restent accessibles. Les sections sont équipées de nombreux ports d'entrée pour faire introduire à l'intérieur du caisson les dispositifs optiques, les mesures de pression, et les gaz. Une des extrémités mobile du caisson permet d'atteindre facilement l'endroit où se trouvent le réservoir et la tuyère de Laval (voir Figure 2.3). L'autre extrémité est reliée d'un côté à un autre caisson réservé aux réactions ion-molécule et d'un autre côté au groupe de pompage. Entre le caisson et le groupe de pompage, il existe une grosse vanne papillon permettant de régler le débit de pompage et donc la pression de la chambre. Les deux extrémités du caisson sont fermées à l'aide de fenêtres en borosilicate afin de faire passer les différents faisceaux lasers. A l'intérieur de la chambre se trouve un réservoir mobile posé sur des rails. Une des extrémités du réservoir est fermée par une fenêtre en borosilicate. Quant à l'autre, elle accueille la tuyère de Laval.

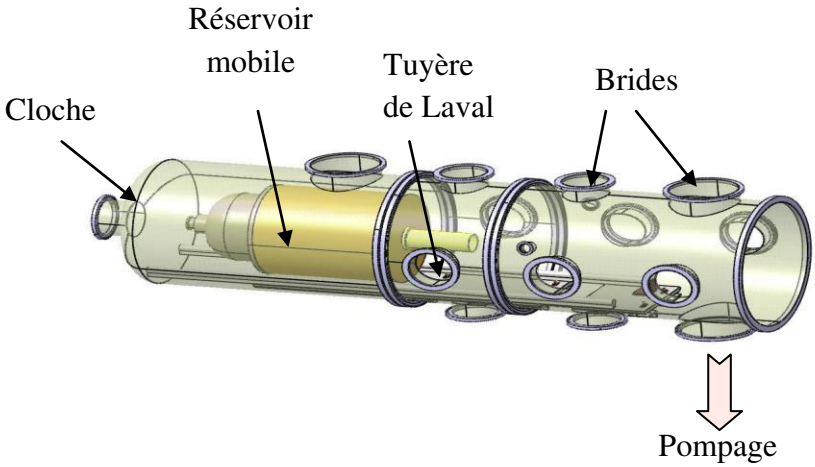


Figure 2.3: Eléments de la chambre d'expérience CRESU à Rennes

La position du réservoir est commandée par ordinateur à l'aide d'un moteur et un capteur de position. Ce réservoir est percé de différents piquages afin de faire rentrer le gaz porteur et les réactifs. Une grille en Téflon à l'intérieur du réservoir permet d'assurer un mélange homogène à une pression relativement élevée par rapport à celle au niveau de la chambre (1.29 mbar à 448 mbar typiquement selon la tuyère utilisée). Deux piquages au niveau de la chambre d'expérience sont utilisés pour lire la pression dans le réservoir et dans la chambre. En aval du réservoir, un photomultiplicateur (de type Thorn EMI, 6723 QL30F) (Figure 2.17) et un système optique de collecte des photons sont montées perpendiculairement à l'axe de l'écoulement supersonique. La Figure 2.4 présente une photo du dispositif CRESU que j'ai utilisé à Rennes.

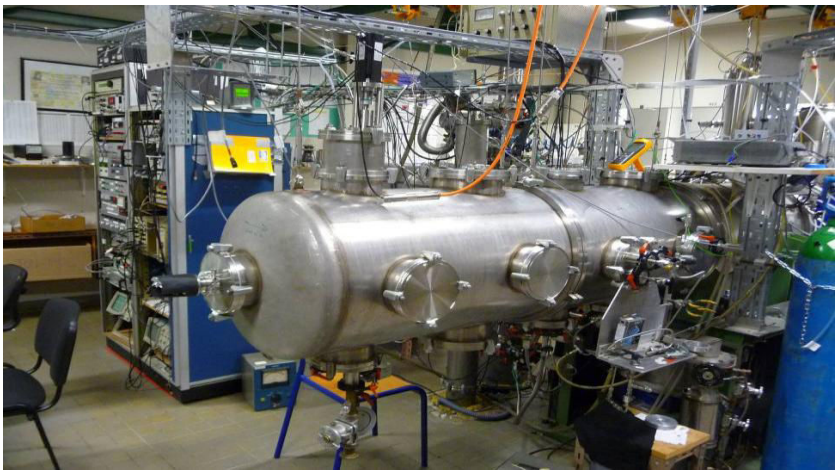


Figure 2.4: Photo du dispositif CRESU utilisé pendant cette thèse

Tuyère de Laval

La tuyère de Laval est l'élément principal dans la technique CRESU. Elle est constituée d'une partie convergente-divergente séparée par un col permettant au gaz qui la traverse d'être guidé lors de sa détente (Figure 2.5). Quand les conditions expérimentales spécifiques à chaque tuyère sont respectées (pression, débits des gaz, etc.), un écoulement supersonique uniforme en densité, vitesse et température est généré. Vu que les collisions sont relativement fréquentes (densité= 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} typiquement), l'équilibre thermodynamique est assuré. Les caractéristiques de l'écoulement généré dans le caisson d'expérience dépendent du profil de chaque tuyère utilisé. Les propriétés de l'écoulement sont conservées sur une distance de quelques dizaines de centimètres, correspondant à un temps hydrodynamique de quelques centaines de microsecondes.

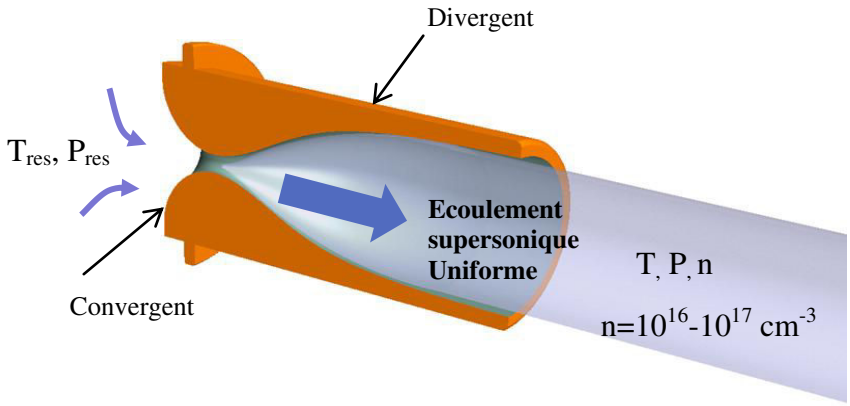


Figure 2.5: La tuyère de Laval

La détente à travers cette tuyère se fait d'une manière isentropique c'est-à-dire adiabatique (il n'y a pas d'échange de chaleur donc peu de frottements) et réversible. Dans ce cas, le premier principe de la thermodynamique ainsi que l'équation de conservation de l'énergie permettent d'écrire l'équation suivante :

$$C_p T_{res} = C_p T + \frac{\nu^2}{2} \tag{2.15}$$

où C_p est la capacité calorifique massique à pression constante. T_{res} est la température dans le réservoir avant la détente, T est la température de l'écoulement supersonique en sortie de la tuyère et ν est la vitesse du gaz après la détente. La vitesse du gaz dans le réservoir est ici

supposée totalement négligeable. L'équation (2.15) montre que plus la vitesse des gaz en sortie de la tuyère sera importante, plus l'écoulement généré atteindra des basses températures. Introduisons maintenant un paramètre essentiel dans la description des écoulements rapides, le nombre de Mach, qui est égal au rapport entre v la vitesse du fluide et a la vitesse du son dans le gaz considéré.

$$M = \frac{v}{a} = v\left(\frac{\gamma RT}{m}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{2.16}$$

où γ est le rapport des capacités calorifiques $\frac{C_p}{C_v}$ où C_v est la capacité calorifique à volume constant; m est la masse molaire du gaz utilisé pour la détente et R est la constante des gaz parfaits.

En utilisant également la relation de Mayer $C_p - C_v = \frac{R}{m}$, la conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$\frac{T_{res}}{T} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right) \tag{2.17}$$

Puisque la détente est adiabatique, on pourra utiliser la loi de Laplace ($PV^{\gamma} = cte$) afin d'obtenir les autres paramètres physiques de l'écoulement telles que la pression et la densité.

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = cte;\ \frac{P_{res}}{P} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{\gamma/\gamma-1} \tag{2.18}$$

$$Tn^{1-\gamma} = cte;\ \frac{n_{res}}{n} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{1/\gamma-1} \tag{2.19}$$

où P_{res} et n_{res} sont respectivement la pression et la densité dans le réservoir et P et n sont la pression et la densité dans l'écoulement.

Dans ce qui suit, j'explique le principe de la détente à travers une tuyère. Dans un premier temps, le gaz, initialement au repos dans le réservoir, commence à être accéléré dans le convergent de la tuyère (en restant subsonique ; M<1) jusqu'à atteindre un nombre de Mach égal à 1 au col de la tuyère. Ensuite, le gaz continue d'être accéléré dans la partie divergente de la tuyère et devient supersonique (M>1). La qualité de l'écoulement en sortie de la tuyère dépend essentiellement du profil de la partie divergente mais aussi de la pression de la chambre dans laquelle se fait la détente. Si cette pression n'est pas adaptée, on n'obtiendra pas un écoulement uniforme et rectiligne en sortie de la tuyère. Pour adapter cette pression à la tuyère, il est nécessaire d'effectuer des calculs plus conséquents en prenant en compte les effets de viscosité et d'échange de chaleur avec les parois de la tuyère.

Calcul du profil des tuyères

Le calcul exact du profil d'une tuyère de Laval fonctionnant dans des conditions précises de pression et de température en prenant en compte les phénomènes de viscosité et des échanges de chaleur n'est pas facile. Un tel calcul impliquerait une résolution inverse des équations de Navier-Stokes pour le mouvement du gaz, couplées aux équations de l'énergie et de continuité. Ceci consiste à déterminer les bonnes conditions aux limites de la tuyère afin d'obtenir un écoulement dont le cœur est uniforme et isentropique. Même si la viscosité des gaz est faible, il faut en tenir compte dans les calculs. En effet, il existe toujours une couche limite d'épaisseur δ (zone où le fluide n'est pas isentropique) qui sépare la paroi de la tuyère du cœur isentropique. Pour cela, il faut diviser le calcul en deux parties : on considère dans un premier temps que le fluide est parfait (sans viscosité et on néglige les pertes d'énergie) et on détermine dans ce cas le contour d'une tuyère idéale. Ensuite, on prend en compte cette épaisseur δ dans laquelle la viscosité des gaz et le transfert de chaleur agissent sur l'écoulement. Ceci permet de déterminer le contour réel de la tuyère (Figure 2.6). En principe, on doit avoir $\delta \ll L$ où L est le diamètre de sortie du contour purement isentropique.

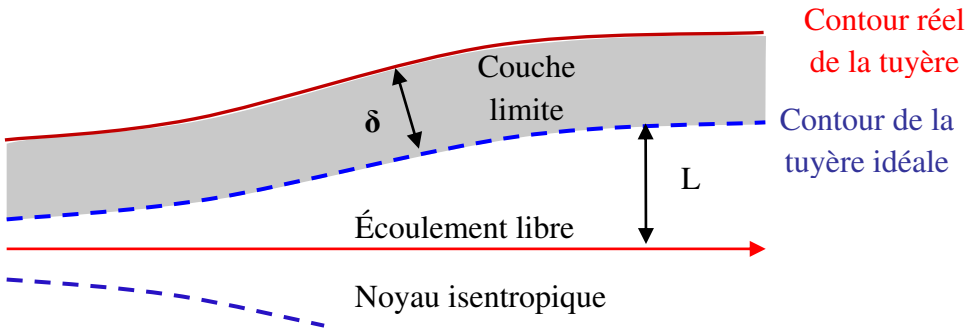


Figure 2.6: La couche limite dans la tuyère de Laval à travers laquelle est généré un écoulement supersonique uniforme

Pour que le profil de la tuyère soit de bonne qualité et que la zone d'uniformité de l'écoulement soit importante, il est essentiel que l'épaisseur de la couche limite ne soit pas trop importante par rapport à celle du noyau isentropique. Pour cela, il faut minimiser au maximum le rapport $\frac{\delta}{L}$ ce qui a des conséquences pratiques importantes. Ce rapport est directement lié à une constante sans dimension, appelée le nombre de Reynolds, caractéristique de l'écoulement.

$$R_e = \frac{\rho \vartheta L}{\eta} \tag{2.20}$$

Où ρ est la masse volumique du gaz, ϑ la vitesse de l'écoulement, η la viscosité dynamique du gaz et L une longueur caractéristique de l'écoulement. Si on réécrit le nombre de Reynolds de la façon suivante :

$$R_e = \frac{\rho \vartheta^2 L^2}{\eta \vartheta L} \tag{2.21}$$

on peut l'interpréter comme étant le rapport entre les forces d'inertie aux forces de viscosité. Par ailleurs, le nombre de Reynolds est lié à la couche limite par l'expression suivante:

$$\frac{\delta}{L} \propto \frac{1}{\sqrt{R_e}}$$

(2.22)

Il faut donc avoir un écoulement ayant un nombre de Reynolds grand pour obtenir des couches limites faibles. Ceci implique que les forces d'inertie doivent être bien plus importantes que celles de viscosité.

On peut également relier le nombre de Reynolds à la pression de l'écoulement P et au débit massique de gaz passant à travers la tuyère Q_m selon l'équation suivante :

$$R_e \propto \frac{Q_m}{\eta L}$$

(2.23)

La seule façon d'obtenir un nombre de Reynolds grand est de maintenir un débit massique important. Ce qui va nécessiter l'utilisation de fortes capacités de pompage.

Groupe de pompage

Le groupe de pompage utilisé durant ces études (Figure 2.7) est constitué de cinq pompes possédant une capacité de pompage maximale de 24000 m^3/h. Ce groupe comprend deux pompes roots montées en parallèle ayant une capacité de 12000 m^3/h, suivies de deux autres roots montées en série ayant des capacités respectives de 8000 m^3/h et 2000 m^3/h. Tout le système est pompé via une pompe primaire ayant une capacité de 250 m^3/h (Figure 2.8).

Figure 2.7: Groupe de pompage utilisé pour le dispositif CRESU à Rennes

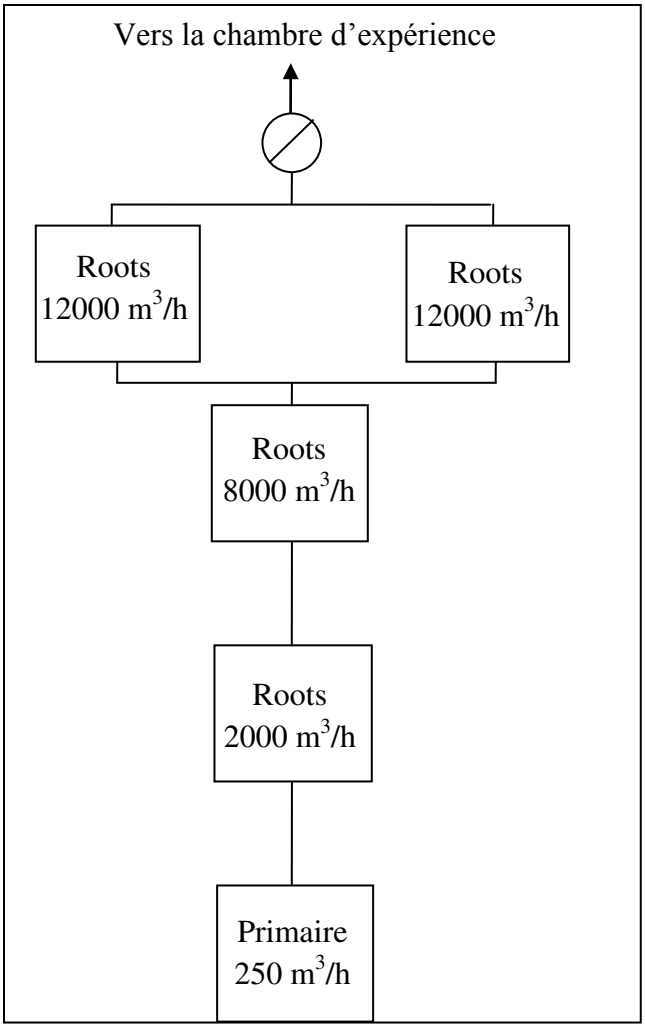


Figure 2.8 : Principe du groupe de pompage CRESU de Rennes (24000 m^3 /h)

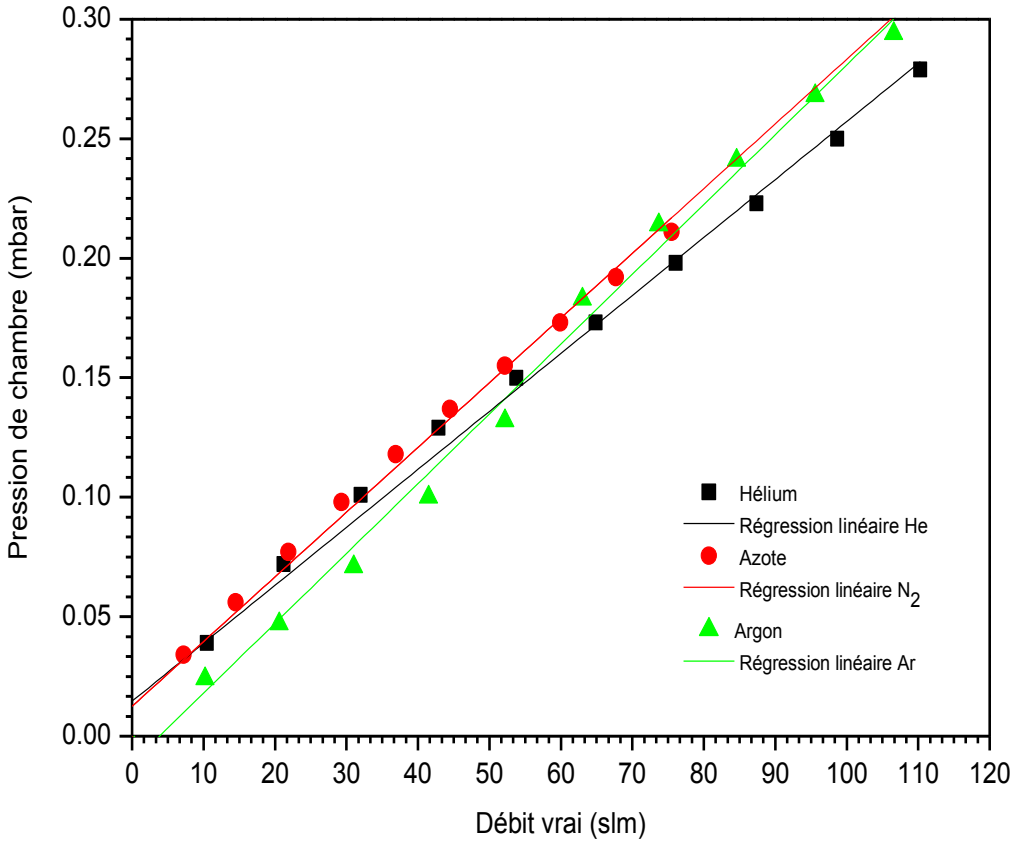


Figure 2.9: Les courbes de pompage du groupe utilisé à Rennes pour 3 gaz porteurs (He, Ar, N_2) (Janvier 2014)

Vérification expérimentale des conditions de fonctionnement de la tuyère de Laval

Une fois que le profil de la tuyère est calculé pour obtenir les conditions de température et de densité souhaitées par la détente d'un gaz donné, il faut vérifier expérimentalement que les paramètres donnés par le calcul sont exacts. Ces paramètres sont la pression et la température de l'écoulement supersonique, le débit et la pression du réservoir. Il faut ainsi trouver les meilleures conditions de fonctionnement possibles afin d'obtenir l'écoulement le plus uniforme. Pour cela, on utilise un tube de Pitot (en inox) qui, placé au cœur du noyau isentropique de l'écoulement, provoque une onde de choc (voir Figure 2.10).

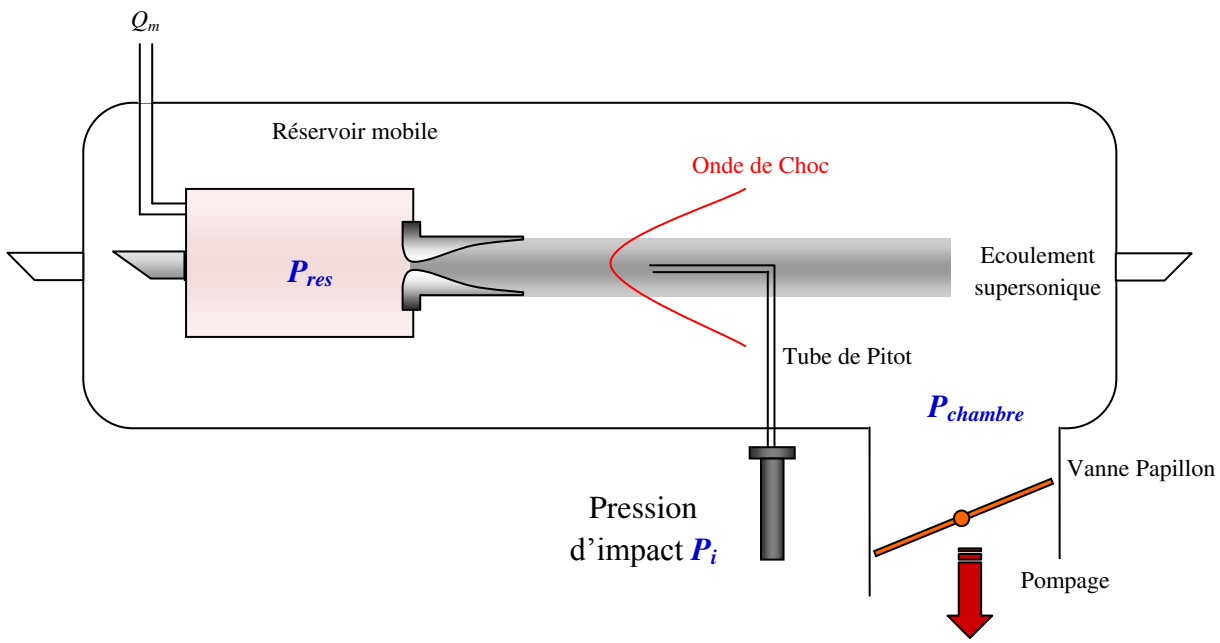


Figure 2.10: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures Pitot

On mesure alors à l'intérieur de ce tube une pression d'impact P_i reliée à la pression de l'écoulement et au nombre de Mach M grâce à la relation de Rayleigh :

$$\frac{P_i}{P} = \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right)} M^{\frac{2\gamma}{\gamma-1}} \left(\gamma M^2 - \frac{\gamma+1}{2}\right)^{1/1-\gamma} \tag{2.24}$$

Puisque la détente est isentropique au cœur de l'écoulement, la pression d'impact P_i pourra également être reliée à la pression du réservoir P_{res} ainsi qu'au nombre de Mach en utilisant la relation suivante:

$$\frac{P_i}{P_{res}} = \left(\frac{(\gamma+1)M^2}{(\gamma+1)M^2+2}\right)^{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)} \left(\frac{\gamma+1}{2\gamma M^2-\gamma+1}\right)^{1/1-\gamma} \tag{2.25}$$

Expérimentalement, on fixe le débit du gaz entrant dans le réservoir de manière à obtenir une pression de réservoir égale à la valeur théorique. Ensuite, on ajuste l'ouverture de la vanne papillon de manière à obtenir une pression de chambre égale à la valeur théorique. La pression du réservoir, la pression de chambre et la pression d'impact sont mesurées à l'aide de jauges de pression de type Edwards Baratron 600AB-TRANS (10, 100 et 1000 mbar). Ensuite, on déplace le réservoir de façon à sonder tout l'écoulement à partir d'une position à l'intérieur de la tuyère jusqu'à la fin de la zone d'uniformité. Le programme va ensuite calculer le nombre de Mach qui va servir à déterminer la température, la pression et la densité de l'écoulement grâce aux équations (2.17) à (2.19). A l'aide du programme informatique, on pourra obtenir des courbes d'évolution de la pression d'impact, de la densité, et de la température en fonction de la position du réservoir. A partir de ces courbes, on pourra déterminer la zone d'uniformité de l'écoulement. Dans la Figure 2.11, le trait vertical plein correspond à la sortie de la tuyère et les deux autres traits en pointillé délimitent la zone d'uniformité de l'écoulement convenable pour les mesures de cinétique. Lorsque l'uniformité n'est pas satisfaisante, la pression de chambre ou/et le débit de gaz peuvent etre modifiés et un nouveau profil est alors réalisé. En général, le meilleur profil est obtenu pour des conditions expérimentales proches (≤10%) du calcul théorique.

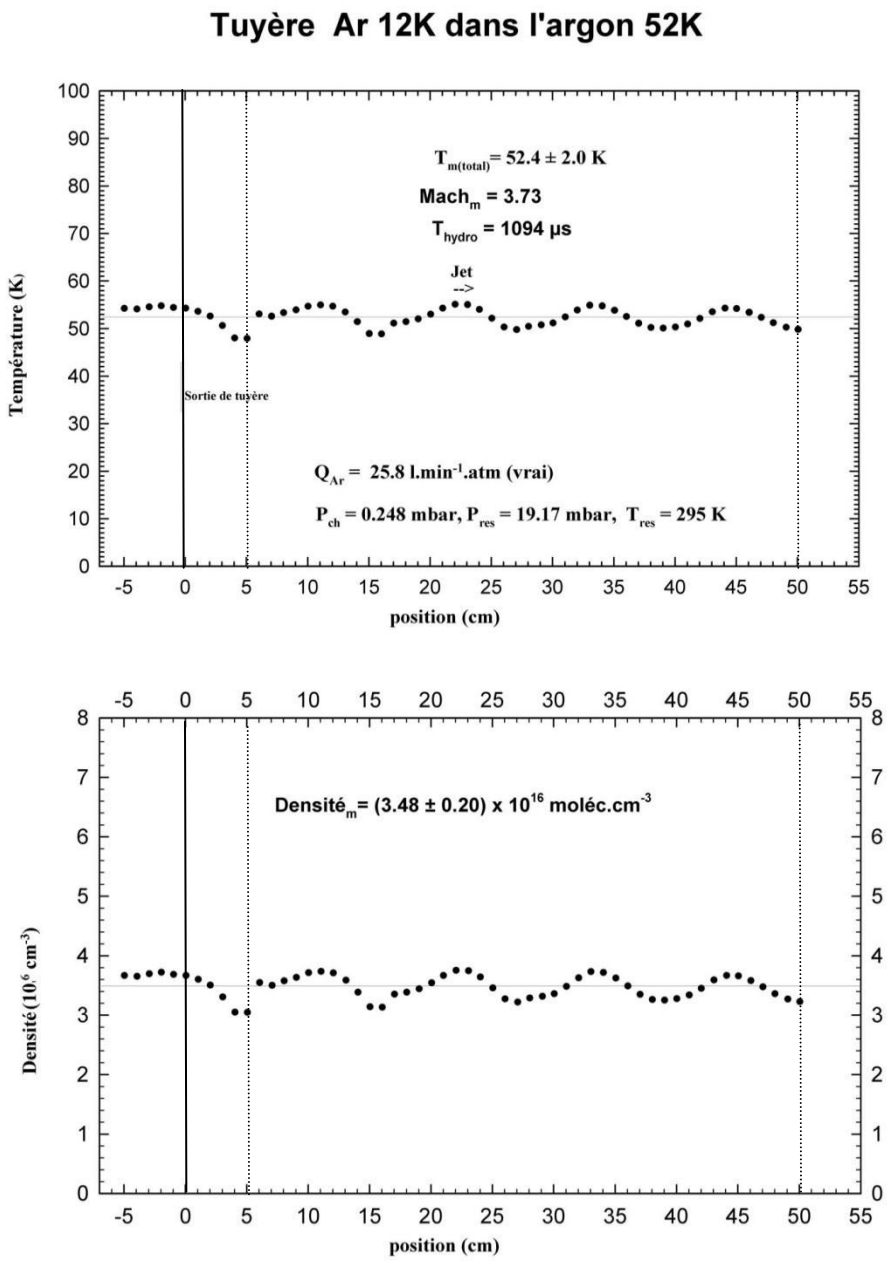


Figure 2.11: Exemple de profils de pitot représentant la température et la densité de l'écoulement en fonction de la position du réservoir pour la tuyère Ar12K fonctionnant dans l'Ar à 52 K

Chaque tuyère dispose d'un temps utile appelé temps hydrodynamique qui est relié à la longueur d'uniformité de l'écoulement. Il est donc important de placer le réservoir sur lequel est montée la tuyère à la distance maximale correspondante à un écoulement uniforme afin de disposer du maximum de temps pour mesurer une constante de vitesse. En général un

écoulement est uniforme sur quelques dizaines de centimètres ce qui correspond à un temps hydrodynamique de 100 µs à 1 ms. C'est un facteur qui limite principalement l'étude cinétique en CRESU à des constantes de vitesse supérieures à 10^{-13} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ car les cinétiques trop lentes ne pourront pas être mesurées dans le temps disponible. Lorsque la concentration du réactif est trop importante, on doit traiter l'écoulement comme un mélange et pas unique ce qui induit à des propriétés physiques de l'écoulement différentes. Normalement, on se limite à des concentrations de l'ordre de 3 à 4%.

Système d'introduction des réactifs

L'écoulement généré dans le caisson d'expérience nécessite l'introduction du gaz porteur (Hélium, Azote, Argon), le réactif, et le précurseur du radical à étudier en phase gazeuse dans le réservoir CRESU. Leur système d'introduction est constitué de débitmètres massiques dans la gamme allant de 100 sccm à 100 slm préalablement calibrés en mesurant la variation de la pression dans un volume connu. Ces débitmètres sont pilotés par ordinateur. La méthode d'introduction des réactifs dans le réacteur CRESU est la même que celle utilisée dans la cellule cryogénique. Elle sera détaillée dans le chapitre correspondant à chaque type de réactifs. La pression du réservoir et celle de la chambre ont été mesurées à l'aide des jauges de pression de type Baratron Edwards 600 AB TRANS de 10 à 1000 mbar.

2.2.3 Techniques de détection PLP-LIF

Afin de réaliser les études cinétiques en méthode « absolue », les deux réacteurs décrits ci-dessus sont couplés à la technique PLP-LIF (Photolyse à Laser Pulsé - Fluorescence Induite par Laser) (Figure 2.12 et Figure 2.13). Cette technique repose sur l'utilisation de deux lasers pulsés à la fois pour produire et détecter les radicaux que l'on souhaite étudier.

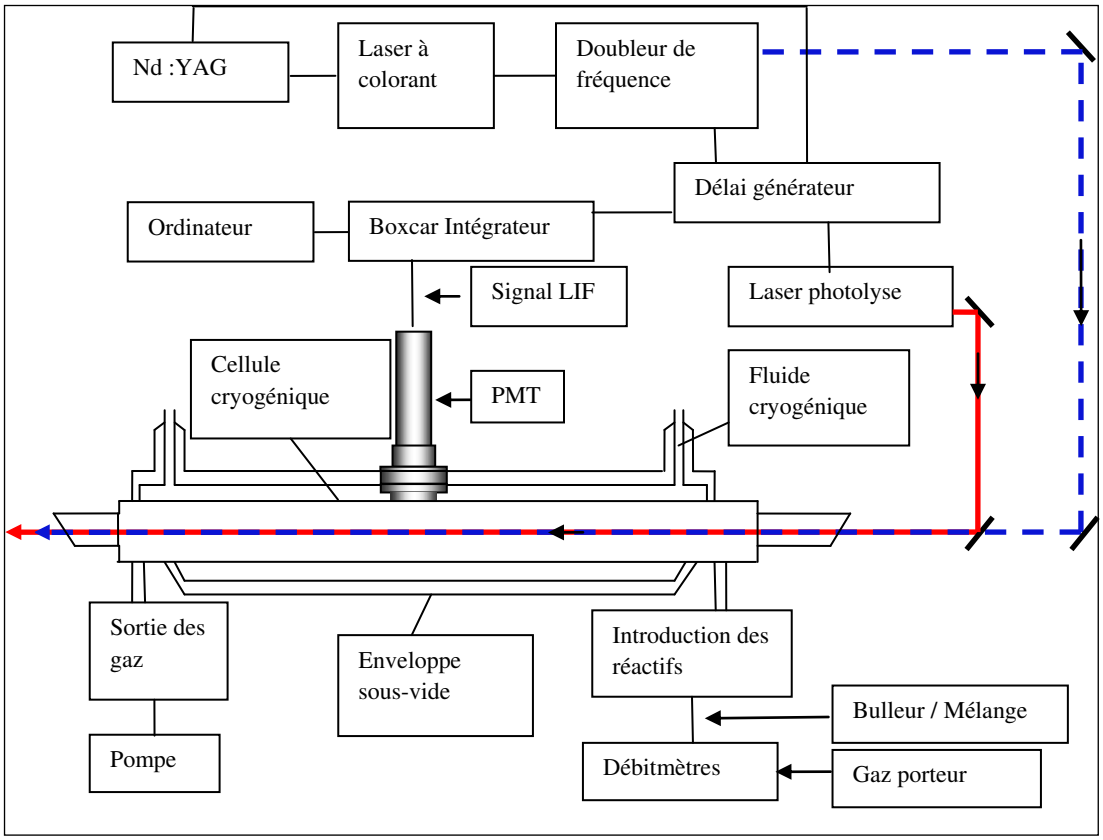


Figure 2.12: Schéma général du dispositif expérimental incluant la cellule cryogénique

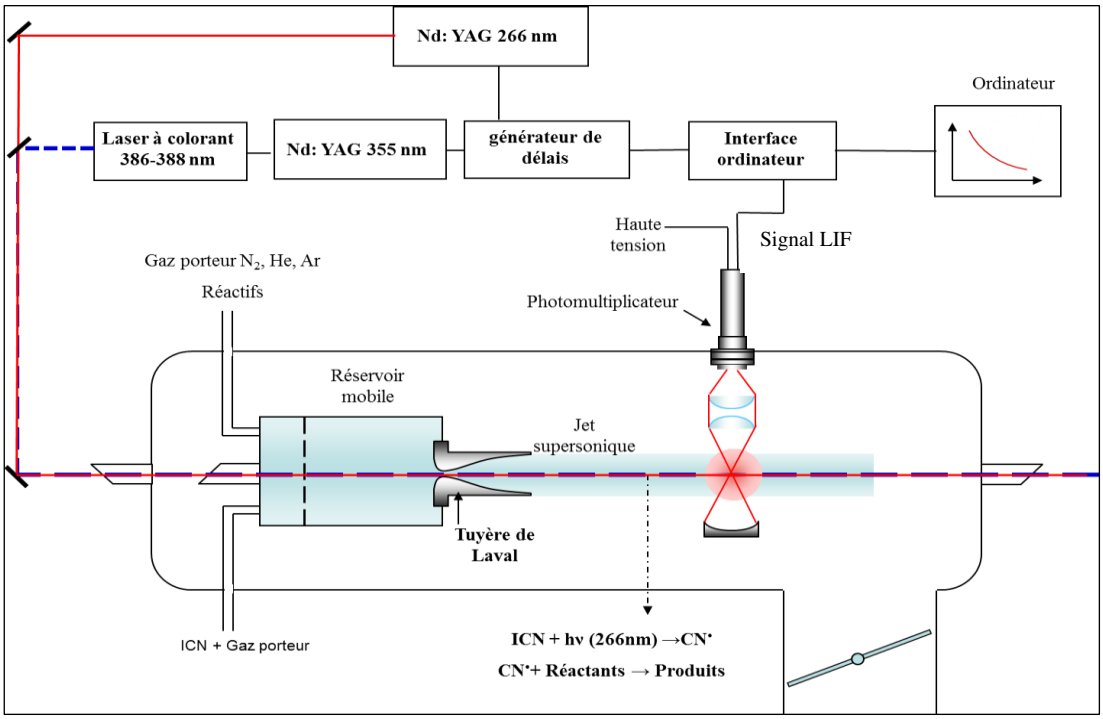


Figure 2.13: Schéma général du dispositif expérimental incluant le réacteur CRESU

Photolyse à laser pulsé

Cette technique consiste en la rupture de la liaison chimique au sein de la molécule du précurseur suite à l'absorption d'un ou de plusieurs photons. Si l'énergie apportée par le ou les photons dépasse le seuil de dissociation de la molécule, celle-ci se fragmente en un ou plusieurs morceaux. Normalement, les énergies de dissociation des molécules sont de l'ordre de quelques eV, accessibles aux photons UV. Suite à la photolyse, les fragments possèdent tout ou partie de l'excès d'énergie. Il est alors important avant d'effectuer les mesures de cinétique de s'assurer que les radicaux produits dans des états excités ont été relaxés totalement par le gaz porteur présent dans le milieu réactionnel, en particulier pour ce qui concerne la rotation.

Pour ce faire, j'ai utilisé un laser Nd :YAG (Neodymium-doped ythrium aluminium garnet) de type Continuum Surelite pulsé à 10 Hz quadruplé en fréquence à 266 nm ayant un pulse de durée de 10 ns pour générer les radicaux **OH** dans leur état fondamental ($X^2\Pi;\nu'' = 0$) à partir du précurseur H_2O_2. Le faisceau émis par ce laser a une section circulaire de diamètre 0.8 cm et une énergie qui peut varier de 6 à 25 mJ.pulse^{-1}.

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH \qquad \lambda = 266\,nm$$

Quant à la génération de **CN**, j'ai utilisé un laser ND : YAG (Spectra-Physics GCR 190) pulsé à 10 Hz quadruplé également en fréquence à 266 nm pour générer les radicaux CN dans leur niveau fondamental ($X^2\Sigma^+; \nu'' = 0$) à partir du précurseur ICN. Le faisceau émis par ce laser a une section circulaire de diamètre 1 cm et a une énergie de 60 - 70 mJ.pulse^{-1}.

$$ICN \xrightarrow{h\nu} CN + I \qquad \lambda = 266\,nm$$

Fluorescence Induite par Laser

Le principe de cette technique consiste premièrement à exciter, à l'aide d'un laser, le radical généré dans l'écoulement par l'absorption d'un photon faisant passer ce radical d'un état fondamental à un état excité. Une telle transition correspond à la promotion d'un électron vers une orbitale libre d'énergie supérieure. Immédiatement, après cette excitation, un photon est émis lorsque la molécule retourne vers son état fondamental ou vers un état excité inférieur. Cette désexcitation est appelée fluorescence. Cependant, des voies supplémentaires de

désexcitation, représentées dans le diagramme Jablonski (Figure 2.14), peuvent également avoir lieu et entrent en compétition avec la fluorescence. Comme on peut le remarquer dans la Figure 2.14, dans le cas de la fluorescence, la multiplicité des spins est conservée. La phosphorescence, quant à elle, nécessite un transfert de l'état singulet vers l'état triplet par « Inter System Crossing »[2,3]. La molécule excitée peut également, suite à sa désexcitation, atteindre d'autres états électroniques par des transitions non-radiatives. Enfin, la relaxation de la molécule excitée est possible suite aux différentes collisions avec d'autres molécules présentes dans le milieu réactionnel. Ce phénomène s'appelle le quenching[2].

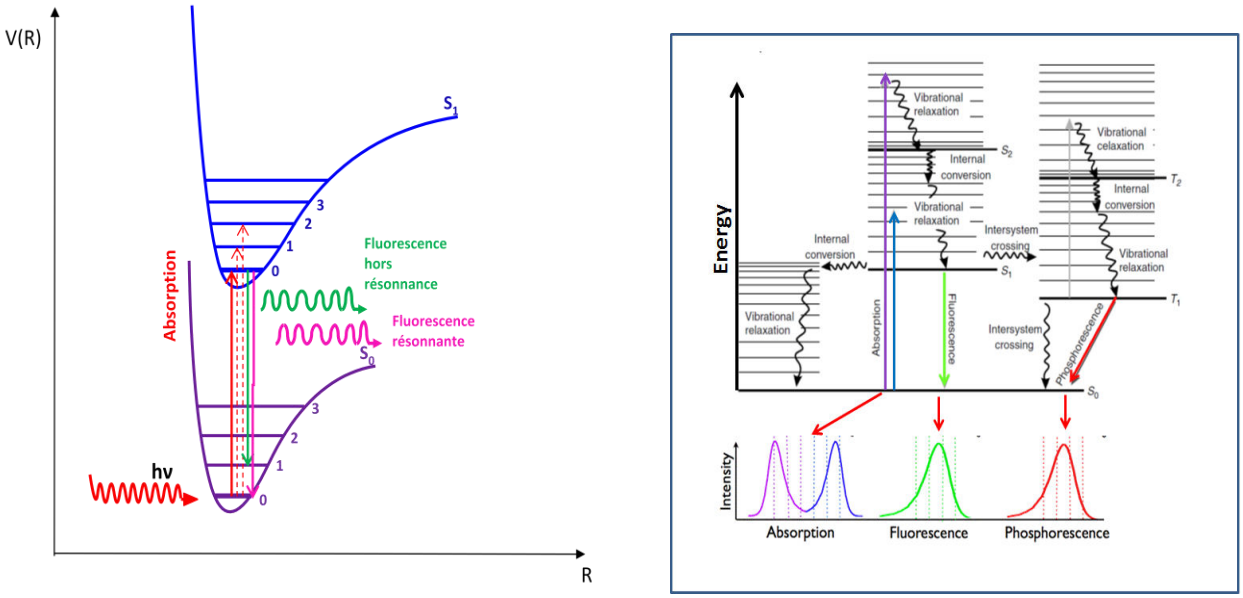


Figure 2.14: Schéma de fluorescence (à gauche) et du diagramme Jablonski (à droite)

Laser Sonde utilisé pour la fluorescence de OH

La cellule cryogénique est couplé à un laser à colorant doublé en fréquence (Spectron SL 4000G, utilisant la rhodamine 590 dissoute dans du méthanol ; [osc]=120.6 mg/l et [amp]=51 mg/l). Ce laser est pompé par un laser Nd : YAG (Spectron SL 803) pulsé à 10 Hz, doublé en fréquence (532 nm ; 170 mJ.pulse^{-1}) et ayant un pulse d'une durée de 10 ns. Le laser à colorant émet un faisceau, d'énergie égale à 0.25 mJ.pulse^{-1} après doublage. Ce faisceau peuple l'état électronique excité de OH ($A^2\Sigma^+$, v'=1) à partir de l'état électronique fondamental ($X^2\Pi$, v''= 0) à une longueur d'onde d'environ 282 nm. Immédiatement, après cette excitation, les radicaux OH retournent à leur niveau électronique fondamental en émettant de la fluorescence correspondante à deux transitions (Figure 2.15):

- ($A^2\Sigma^+$- $X^2\Pi$) (1,0) à 282 nm (fluorescence résonnante) ;
- ($A^2\Sigma^+$- $X^2\Pi$) (0,0) à 308 nm (fluorescence hors résonnance) ;
- ($A^2\Sigma^+$- $X^2\Pi$) (1,1) à 314nm (fluorescence hors résonnance) ;

La fluorescence récupérée dans notre cas est hors résonnance (à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde d'excitation) et émet des photons à 308 nm lors de la transition.

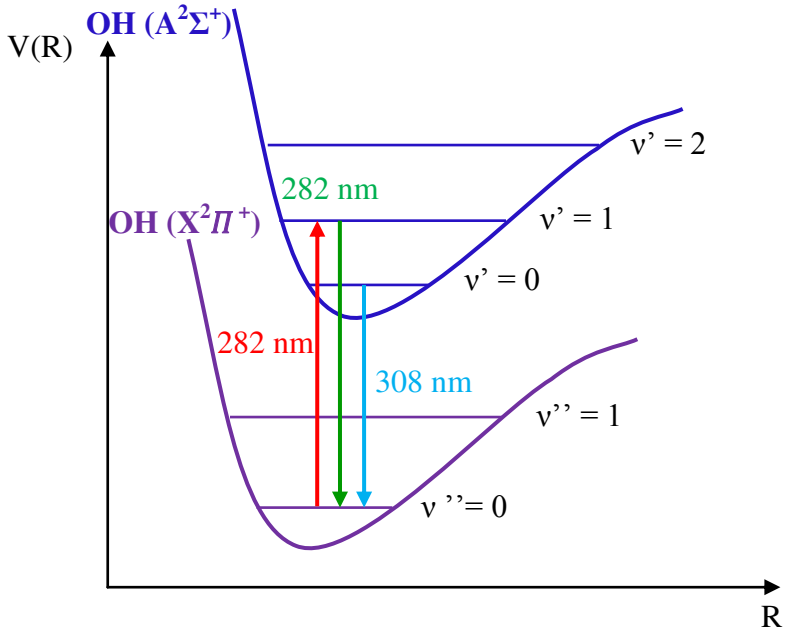


Figure 2.15: Fluorescence du radical OH après excitation à 282 nm

Laser Sonde utilisé pour la fluorescence de CN

Il s'agit ici d'utiliser un laser à colorant (Continuum ND 6000), pompé par un ND :YAG (Spectra-Physics GCR 230) pulsé à 10 Hz. Ce laser provoque l'excitation de la bande (0,0) du système CN ($B^2\Sigma^+$ - $X^2\Sigma^+$) autour de 387 nm. Cette longueur d'onde est obtenue par l'utilisation du colorant exalite 389 (Exciton) dilué dans le dioxane et pompé par le laser Nd :YAG triplé en fréquence (355 nm ; 70 mJ.pulse^{-1}) avec des concentrations égales à [amp]= 0.1 g/L et [osc]=0.2 g/L. Le faisceau du colorant a une énergie égale à 0.3 – 0.4 mJ.pulse^{-1}. Immédiatement, après cette excitation, les radicaux CN ($B^2\Sigma^+$, ν'=0) retournent au niveau électronique fondamental $X^2\Sigma^+, \nu'' = 1$ en émettant de la fluorescence hors résonnance à 421.6 nm (voir Figure 2.16).

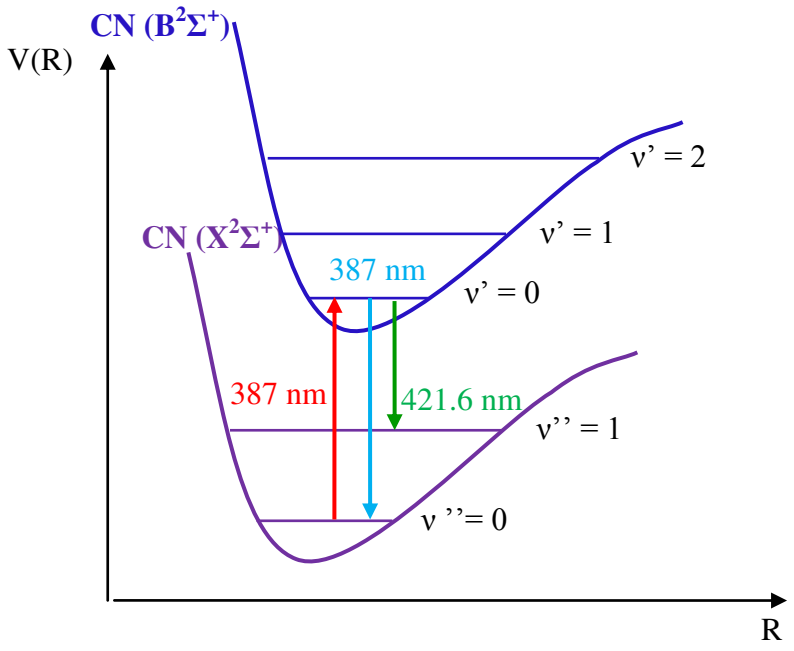


Figure 2.16: Fluorescence du radical CN après une excitation à 387 nm

Collecte de la fluorescence

La fluorescence issue des radicaux OH est collectée par un photomultiplicateur de type (Electron Tubes 9128QB) à travers une lentille et un filtre interférentiel (λ= 310 nm, et de 10 nm de largeur à mi-hauteur). Quant à la fluorescence issue des radicaux CN, elle est collectée via un système de miroir et de lentilles pour être ensuite concentrée sur la fenêtre d'entrée d'un photmultiplicateur de type (Thorn EMI, 6723). Un filtre interférentiel (λ= 420 nm, et de 10 nm de largeur à mi-hauteur) est placé à l'entrée du photomultiplicateur (Figure 2.17).

La principale limitation des mesures de fluorescence induite par laser est la faible intensité du signal de fluorescence comparée au bruit lumineux ambiant. La principale source de ce bruit provient de la lumière diffusée du laser sonde et du laser de photolyse issue de réflexions sur les fenêtres, sur le col de la tuyère dans le cas de CRESU et sur les parois de la cellule cryogénique. Pour minimiser ces problèmes, les différentes fenêtres sont placées à l'angle de Brewster, et le système de détection de fluorescence est monté à 90° par rapport au plan des deux lasers ainsi seule la lumière non directionnelle (comme la fluorescence et la diffusion) est en contact avec le photomultiplicateur. L'utilisation du filtre interférentiel permet de ne sélectionner que la zone de

fluorescence désirée en évitant ainsi d'aveugler le photomultiplicateur avec la lumière très intense du laser sonde ou de photolyse. Enfin, lorsque cela est possible, détecter la fluorescence hors résonnance permet d'éliminer en grande partie la lumière diffusée du laser sonde.

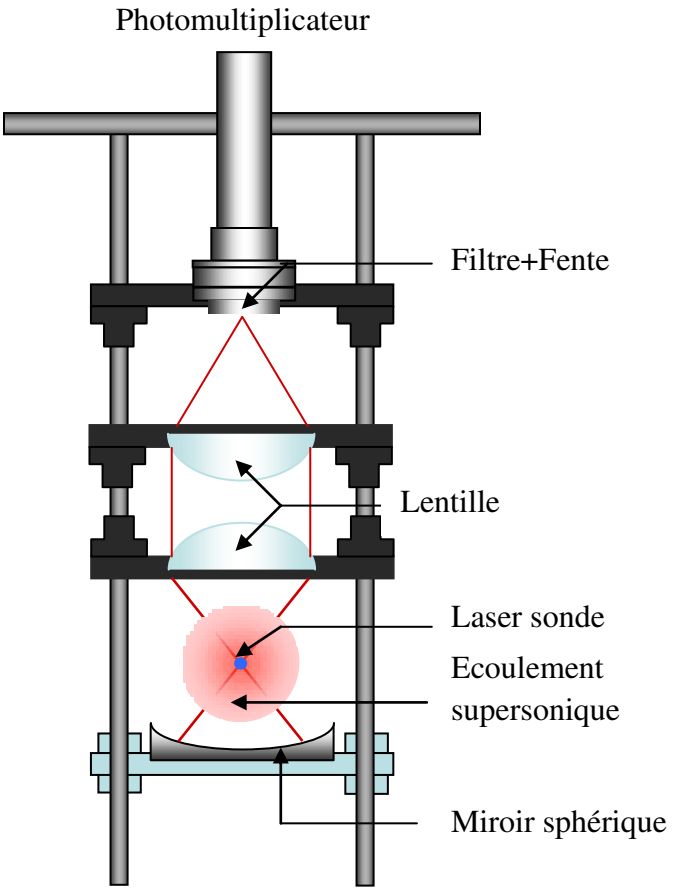


Figure 2.17: Photomultiplicateur et système optique pour la collecte de la fluorescence

Intégration du signal issu du PM

Le signal électrique issu du PM est converti en une tension. Cette tension est ensuite intégrée sur un temps déterminé à l'aide d'une porte temporelle rectangulaire appelée porte d'intégration par l'intermédiaire d'un boxcar intégrateur (Standford Research Systems) synchronisé avec le pulse du laser sonde. La porte d'intégration est placée juste après le pulse du laser sonde, et sa largeur est choisie en fonction de la durée de vie du signal de fluorescence afin de maximiser le rapport signal sur bruit. Le signal intégré et moyenné est visualisé sur un oscilloscope et transmis à l'ordinateur via une carte d'acquisition interfacée IEEE (Stanford

Research Systems, SR 245). L'acquisition du signal est contrôlée dans un programme Labview (National Instruments) développé par l'ingénieur de recherche D. Travers.

2.2.4 Acquisition et traitement des données

Le retard entre les pulses est géré par un générateur de délais numérique de type (BNC-575) pour OH et de type (Stanford Research Systems, SR 245) pour CN, lui-même relié via une interface IEEE au programme d'acquisition de données Labview. Le premier tir laser, qui intervient à t=0, est celui du laser de photolyse, permettant de générer les radicaux tout le long de l'écoulement. Après un temps Δt, intervient le tir du second laser, le laser sonde, qui provoque la fluorescence, laquelle est détectée directement sous le photomultiplicateur. Le signal de fluorescence est proportionnel à la concentration du radical présent dans l'écoulement au temps t. Les mesures sont réalisées pour une série d'intervalle de temps successifs ce qui permet d'obtenir une courbe de décroissance LIF comme l'indique la Figure 2.18.

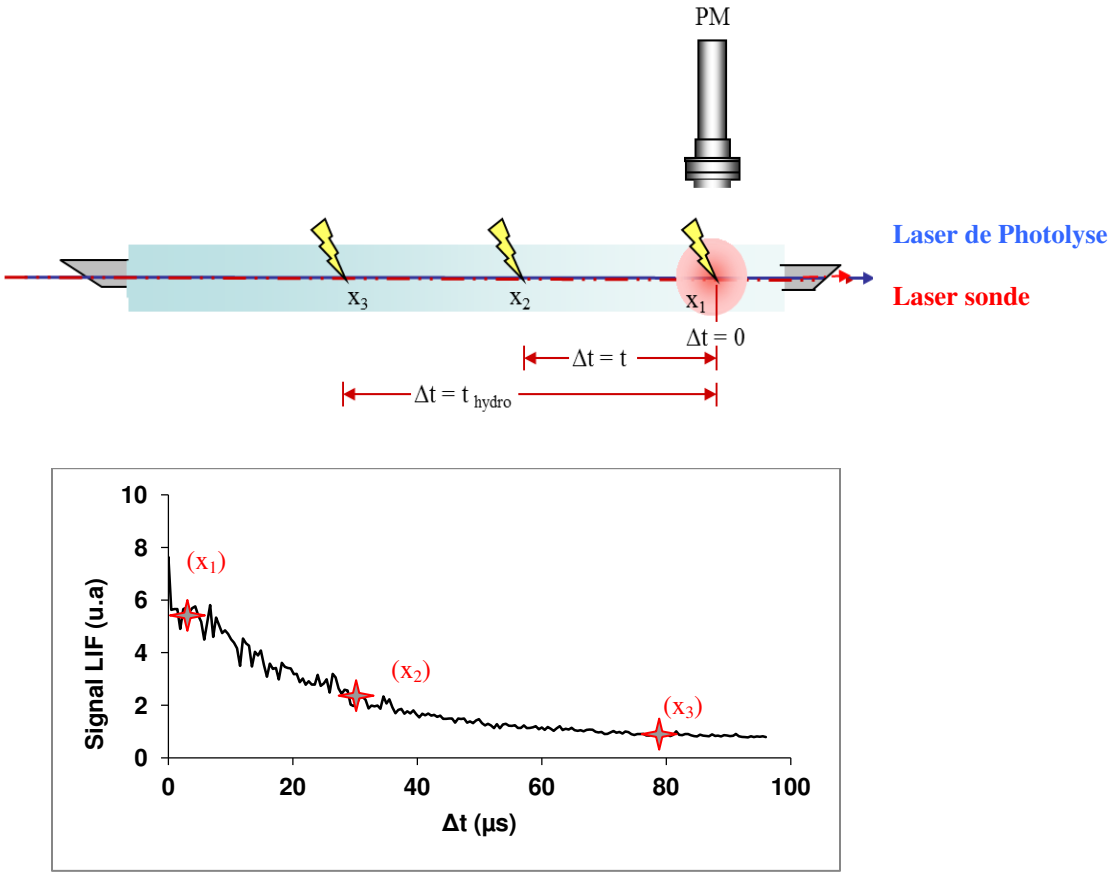


Figure 2.18: Principe de la technique LIF

Les décroissances LIF représentant l'évolution temporelle de la concentration du radical en fonction du temps, sont décrites par l'équation (2.4). Elles sont enregistrées en temps réel via le programme informatique Labview. On enregistre en général 7 à 10 fois la même décroissance LIF afin d'obtenir un signal moyenné ayant la forme d'une exponentielle décroissante simple comme le montre la figure ci-dessous.

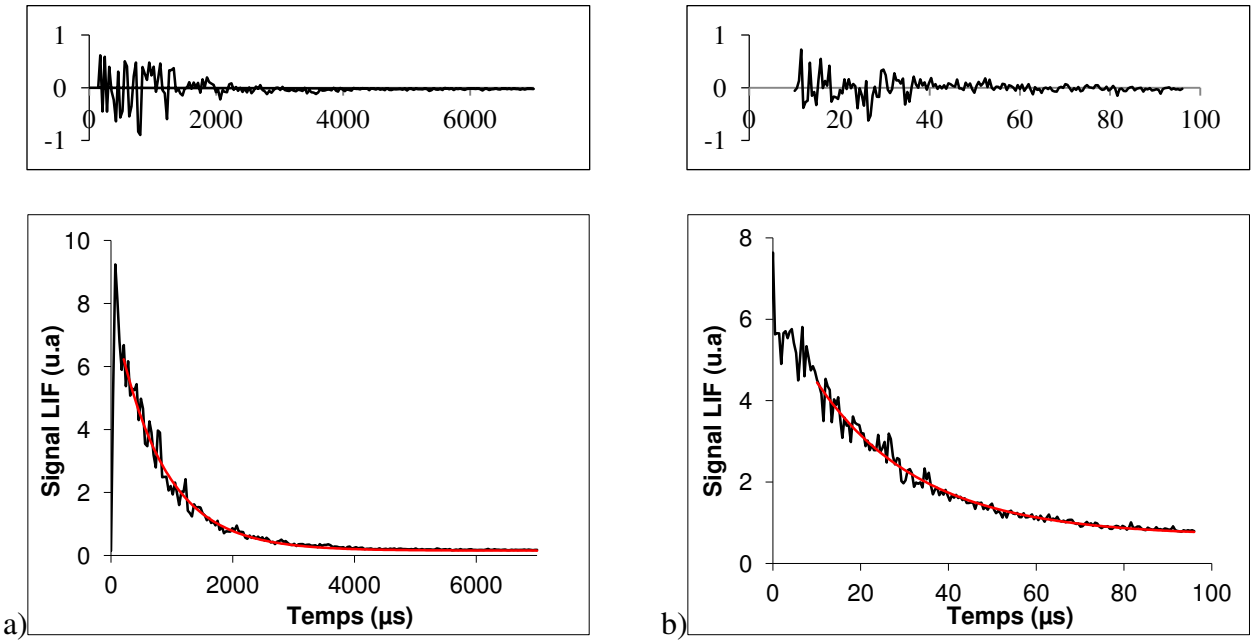


Figure 2.19: Courbe de décroissance typique obtenue par la technique PLP-LIF avec son lissage et l'affichage du résidu obtenus a) dans la cellule cryogénique avec OH b) dans le dispositif CRESU avec CN

L'ajustement de cette décroissance peut s'effectuer sous la forme mathématique suivante :

$$y(t) = ae^{-bt} + c \tag{2.26}$$

a et *b* sont des constantes de proportionnalité calculées en utilisant l'algorithme de Levenberg - Marquardt où *b* est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre k_{1st}. Le paramètre *c* représente quant à lui la ligne de base. Expérimentalement ce paramètre est calculé en mesurant le niveau de signal 20 µs avant le tir de laser de photolyse. Le programme informatique permet également d'afficher un résidu qui est calculé en effectuant la différence en chaque point de la décroissance entre la valeur expérimentale et la valeur ajustée. Ce résidu (voir en haut de la Figure 2.19) nous permet de juger de la qualité du signal: la dispersion des points devra être repartie uniformément autour du 0 pour qu'on puisse considérer que l'ajustement est

de bonne qualité. Comme le montre la Figure 2.19, l'ajustement commence un certain temps (10 µs en CRESU et 300µs en cellule cryogénique) après le tir du laser photolyse afin d'éviter de sonder une population de radicaux non-relaxés rotationnellement. Généralement, la densité des écoulements utilisés est suffisante pour que les éventuels états excités produits se relaxent rapidement par collision avec le gaz porteur. Comme mentionné dans le paragraphe 2.1.1, pour obtenir la constante de vitesse de second ordre de la réaction k, il est nécessaire d'enregistrer les décroissances LIF pour différentes concentrations de réactifs. A partir de chaque décroissance, on peut extraire une valeur de k_{1st}. Ces résultats sont ensuite rassemblés sur un graphique de second ordre qui représente k_{1st} en fonction de la concentration du réactant (Figure 2.20). Les points obtenus sont alignés et pourront être modélisés par une droite de la forme $y(x) = ax + b$ dont la pente a est égale à la constante de vitesse de second ordre de la réaction k. La valeur de k_{1st} en absence du réactif n'est pas nulle (ordonnée à l'origine non nulle). Ceci représente la perte du radical par des réactions ou pertes parasites dans l'écoulement indépendantes de la concentration du réactif. Cette perte de radicaux est donc une constante du problème qui n'affecte pas la valeur de la constante de vitesse de la réaction qu'on cherche à déterminer.

Les paramètres a et b de cette droite sont calculés par le programme informatique en utilisant un algorithme fondé sur la technique des moindres carrés linéaires. La qualité de l'ajustement est donnée par l'évaluation du paramètre χ^2 s'exprimant comme suit :

$$\chi^2 = \Sigma \left[\frac{y_i - b - ax_i}{\sigma_i}\right]^2 \tag{2.27}$$

Où σ_i représente l'erreur standard sur la constante de vitesse de pseudo-premier ordre, calculée à partir du lissage des décroissances LIF et les y_i sont les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre en différents points de concentrations de réactifs x_i. Par définition, plus χ^2 est proche de 0, meilleur est l'ajustement. Toutes les mesures réalisées pendant une même série d'expériences n'étant pas toujours avec la même précision, l'utilisation de σ_i permet une pondération des données sur les k_{1st} afin que les points ayant une erreur grande soient de moins grande importance pour la détermination de la constante de vitesse k. L'analyse numérique permet un ajustement en tenant compte de ces erreurs σ_i ou de les considérer toutes comme équivalente et donc identique ($\sigma_i \equiv 1$ quelque soit i).

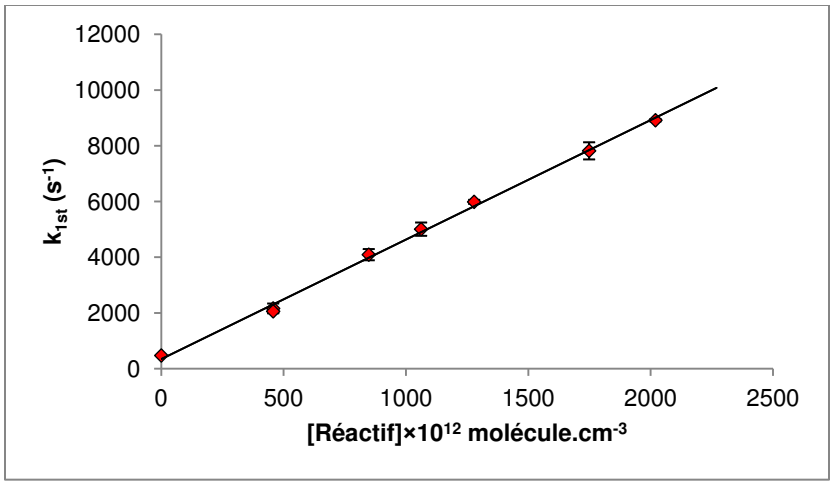


Figure 2.20: Graphe représentant les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration du réactif

2.2.4.1 Détermination des erreurs issues de la méthode du traitement

Les erreurs sur les études cinétiques en phase gazeuse sont divisées en deux types : les erreurs statistiques et les erreurs systématiques.

L'erreur statistique (σ_{stat}) sur k représente la dispersion des points expérimentaux sur le graphique de la Figure 2.20 autour de la droite. Elle est déterminée par la méthode des moindres carrés et elle est calculée de la manière suivante :

$$\sigma_{stat} = \frac{1}{\Delta}\sum\frac{1}{{\sigma_i}^2} \tag{2.28}$$

Avec,

$$\Delta = \sum\frac{1}{{\sigma_i}^2} \times \sum\frac{{x_i}^2}{{\sigma_i}^2} - \left(\sum\frac{x_i}{{\sigma_i}^2}\right)^2 \tag{2.29}$$

Cette erreur statistique est multipliée ensuite par le facteur de Student t_{95} approprié pour la mesure qui représente l'intervalle où se trouve 95% de la distribution. La détermination du facteur t_{95} dépend du nombre de points de mesure ainsi que du nombre de paramètres utilisés pour le lissage ($t_{95} = 1.86$ dans le cas de 8 points). Cependant, l'erreur σ_i sur chaque k_{1st} obtenue déterminée à partir des signaux enregistrés à différentes concentrations, est liée à l'allure

des signaux de fluorescence du radical étudié en fonction du temps. Plus le signal est bruité plus l'incertitude sur k_{1st} est grande. Pour minimiser cette incertitude et augmenter le rapport signal sur bruit, dans chaque expérience la moyenne de 7 à 10 signaux a été effectuée pour la même concentration.

Les erreurs systématiques (σ_{syst}) sont dues essentiellement aux difficultés rencontrées durant les expériences telles que la mesure de la concentration des réactifs, les précisions et les réglages des capteurs de mesure (débitmètres et jauges de pression). Ces erreurs seront discutées ultérieurement en détail pour chaque type de réaction. Ces erreurs systématiques sont beaucoup plus difficiles à évaluer. Elles se répètent à chaque expérience, donc on ne peut pas les minimiser en répétant la même mesure plusieurs fois, contrairement aux erreurs statistiques.

Puisqu'il s'agit de deux erreurs indépendantes l'une de l'autre, l'erreur totale est donc calculée selon la formule suivante :

$$\sigma_{totale} = \sqrt{\sigma_{stat}^2 + \sigma_{syst}^2} \tag{2.30}$$

Lorsqu'il s'agit de plusieurs expériences effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, les moyennes des constantes de vitesse et celle des erreurs totales obtenues pour chaque expérience sont calculées selon les formules suivantes où $i = 1$ à n:

$$k_{moyenne} = \frac{\sum_i^n (k_i/\sigma_{i\,tot})^2}{\sum(1/\sigma_{i\,tot})^2)} \tag{2.31}$$

$$\sigma_{moyenne} = \frac{\sqrt{\sum(\sigma_{i\,tot})^2}}{\sqrt{n}} \tag{2.32}$$

2.3 Techniques utilisées pour les études cinétiques par la méthode « relative »

2.3.1 Chambre de simulation couplée à la technique FTIR

2.3.1.1 Cellule IR

Le réacteur est une cellule en verre borosilicaté de 16 L de volume, 90 cm de longueur et 15 cm de diamètre (voir Figure 2.21). Cette cellule a un rapport surface/volume de 26 m^{-1}. Elle est à réflexions multiples assurées par un système de miroirs *Double white* revêtus d'une couche d'argent et possédant un pouvoir réflecteur de 99% dans le domaine IR. Ce système optique une fois optimisé autorise un trajet optique égal à 97 m. Pour permettre l'entrée et la sortie du faisceau IR dans la cellule, celle-ci est équipée de deux fenêtres en KBr de 2.5 cm de diamètre dont les caractéristiques physiques et optiques permettent l'acquisition des spectres IR dans la région comprise entre 650 et 4000 cm^{-1} (voir Figure 2.22). L'ensemble du système est recouvert par un tissu noir afin de réduire toute perte de réactif sous l'effet de la lumière. Deux ventilateurs sont montés en haut de la cellule afin de maintenir sa température constante.

Figure 2.21: Photo de la cellule IR et le système de photolyse utilisé

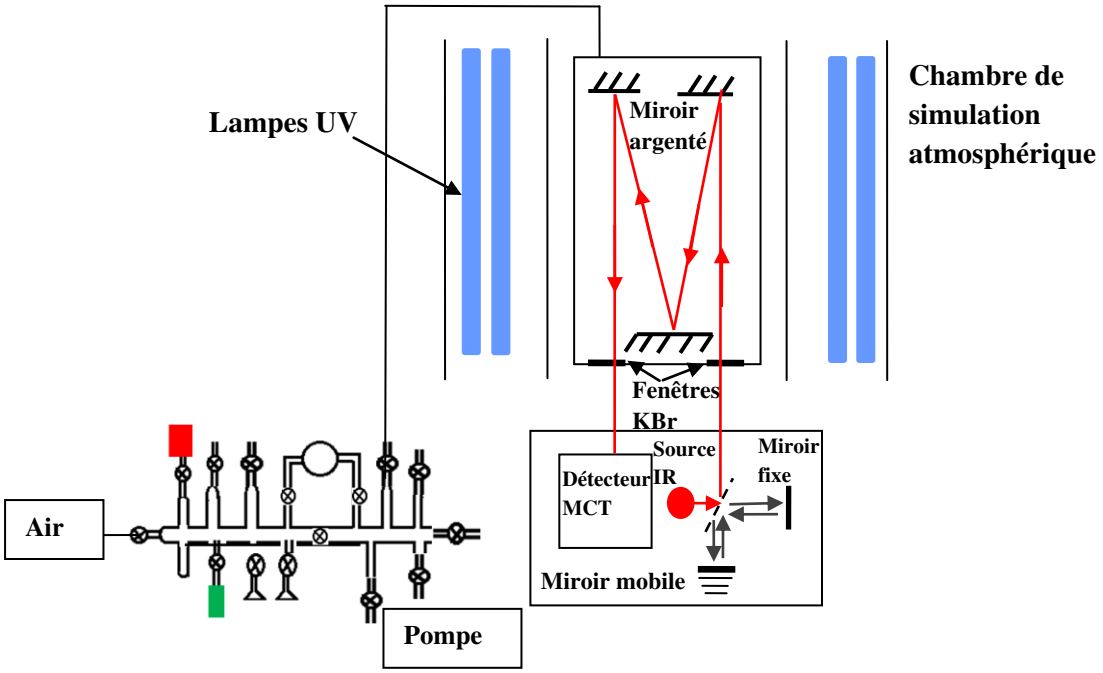


Figure 2.22: Schéma du dispositif général de la cellule IR couplée au FTIR

Système d'introduction des réactifs

Il est constitué d'une ligne en pyrex (Figure 2.23) munie de plusieurs ouvertures et reliée à la cellule IR:

- Une entrée (1) permettant l'introduction du gaz principal (air synthétique fourni par Air liquide de 99,99% de pureté).
- Plusieurs entrées permettant l'introduction des réactifs liquides ou gazeux.
- Deux ouvertures (5) et (6) permettant la mesure de la pression du réactif introduit dans la cellule IR et de la pression totale du mélange gazeux introduits, à l'aide des jauges de pression de type MKS de 100 Torr et 1000 Torr respectivement.
- Une sortie (3) reliant la cellule IR à une pompe primaire de 20 m^3/h pour évacuer le mélange gazeux contenu dans la cellule IR après chaque expérience.

Figure 2.23: Photo du système d'introduction des réactifs utilisé à UCLM

(1) entrée de l'air synthétique; (2) ballon de volume calibré; (3) système de pompage; (4) connexion au CSA; (5) jauge de pression (1000 Torr); (6) jauge de pression (100 Torr); (7) lecteur de pression; (8) et (9) entrées des réactifs liquides ou gazeux.

Les réactifs en phase gazeuse sont introduits, dans un premier temps, dans un ballon en verre de volume 50 cm^3, présent dans la ligne en pyrex (2) (Figure 2.23). La pression introduite dans le ballon est mesurée à l'aide d'une jauge de pression de type MKS 100 Torr (6). Le réactif est ensuite transféré dans une proportion parfaitement maîtrisée du ballon vers la cellule IR, préalablement vidée, grâce à un balayage d'air synthétique. Pour les réactifs en phase liquide, le même dispositif présenté ci-dessus est utilisé. En revanche, les liquides sont préalablement introduits dans un tube en verre sous leur pression de vapeur. La quantité introduite de ces réactifs est traduite par la pression mesurée à l'aide de la jauge de pression 100 Torr (6). Dans le cas où plusieurs composés sont introduits, l'ordre d'introduction se fait dans le sens croissant des pressions de vapeur de ces composés. La quantité (en ppm) des réactifs introduits dans la cellule IR est calculée à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$C_{réac} = \frac{P_c \times V_c}{P_{ch} \times V_{ch}} \times 10^6 \qquad (2.33)$$

Où P_c et P_{ch} sont les pressions dans le volume calibré et dans la cellule IR, respectivement. V_c et V_{ch} sont les volumes du ballon calibré et de la chambre, respectivement.

Système de photolyse

Afin de générer les atomes Cl à partir de Cl_2 par photolyse du milieu réactionnel, une série de 4 lampes fluorescentes placées verticalement et de manière symétrique autour de la cellule est utilisée (Figure 2.21). Chaque lampe est commandée individuellement par un interrupteur ce qui permet d'optimiser la quantité de lumière émise en fonction de la réaction étudiée (voir section « Procédure expérimentale »). Ces lampes sont de type Philips TL-K 40 W émettant une lumière entre 320 et 450 nm (λ_{max}= 365 nm).

2.3.1.2 Système de détection FTIR

Les composés organiques utilisés durant ma thèse présentent une structure d'absorption spécifique dans le domaine infrarouge. Pour cela, nous avons choisi de coupler la cellule IR décrite ci-dessus à la technique spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) permettant de suivre l'évolution de la réactivité du milieu réactionnel en temps réel.

Principe de la spectroscopie Infrarouge

La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible pour la plupart des molécules étudiées. Cette méthode est l'un des outils les plus utilisés pour l'identification et la quantification des molécules[4]. Son principe repose sur l'interaction entre la lumière IR et le nuage électronique des liaisons chimiques présentes dans une molécule[5]. Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. Son absorption par les composés organiques peut correspondre à deux types principaux de vibrations: la vibration de valence ou d'élongation et la vibration de déformation angulaire[5] qui sont responsables des principales bandes d'absorption spécifiques pour chaque composé. Celles-ci sont représentées par un spectre IR qui est la représentation graphique de cette absorbance en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en nombre d'onde ν ($\nu = \frac{1}{\lambda}$).

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les éléments principaux d'un spectromètre FTIR sont : une source IR, l'interféromètre de Michelson et un détecteur du signal. Je présente dans ce paragraphe une description générale sur le principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson.

L'interféromètre de Michelson permet de générer des interférences destructives ou constructives d'un rayon incident polychromatique IR. Le rayon incident correspond à la lumière Infrarouge émise par une source et il est dirigé par la suite vers l'interféromètre. Celui-ci va moduler chaque longueur d'onde de ce rayonnement à une fréquence différente. Une fois que le faisceau IR passe dans l'échantillon (ici le mélange gazeux présent dans la cellule IR) et rentre dans l'interféromètre, il rencontre une lame séparatrice qui le divise en deux faisceaux de même énergie. Le premier est collimaté sur un miroir fixe, et le second passe à travers cette lame et est dirigé vers un miroir mobile. Ensuite, les deux faisceaux se rencontrent en un point où des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile (Figure 2.24).

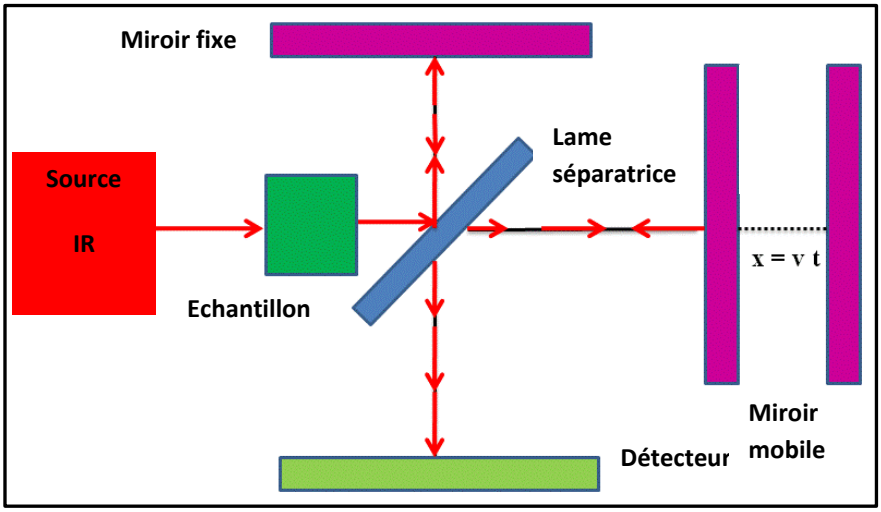


Figure 2.24: Principe de l'interféromètre de Michelson

Le faisceau résultant passe par le détecteur. Le signal détecté par ce dernier apparaît comme un interférogramme représentant l'intensité du signal en fonction de la vitesse du miroir mobile se déplaçant à une vitesse contrôlée par l'opérateur. Ceci est décrit par une fonction

mathématique définit comme étant une fonction temporelle h(t) qui dépend de la vitesse de rotation du miroir mobile.

Comme on s'intéresse aux fréquences de vibrations de chaque molécule, cette fonction est transformée en une fonction de fréquence ou du nombre d'onde ν (H(ν)). Ces deux fonctions sont reliées par l'équation (2.34):

$$H(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)\, e^{-i2\pi\nu t} dt = F^{-1}\{h(t)\} \tag{2.34}$$

Où F^{-1} est l'inverse de la transformée de Fourier.

L'interférogramme est alors converti en un spectre IR présenté dans la Figure 2.25.

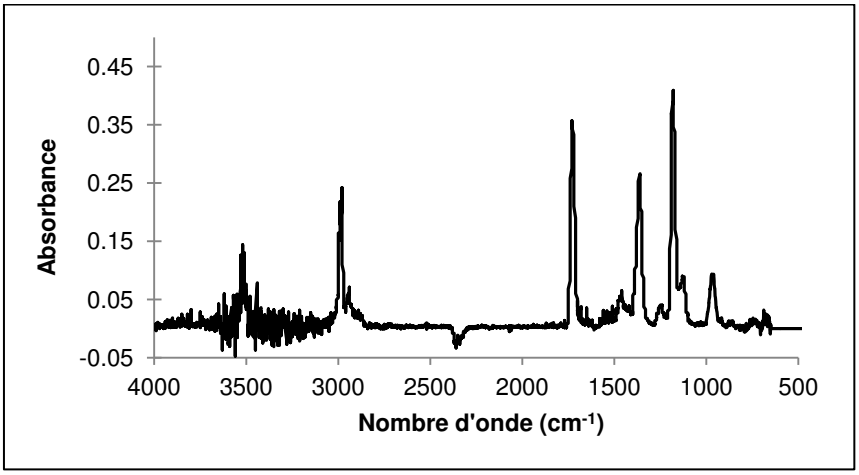


Figure 2.25: Exemple d'un spectre IR issu d'un interférogramme (résolution= 2 cm^{-1})

La méthode spectrométrique à Transformée de Fourier est une méthode quantitative permettant de calculer la concentration des molécules présentes dans un milieu réactionnel à partir d'un spectre d'absorption IR. Ceci est réalisé en se basant sur la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance à la pression partielle du mélange gazeux selon l'équation suivante :

$$A = l \times \sigma \times C \tag{2.35}$$

Où A est l'absorbance des molécules dans le domaine IR ; l est la longueur du trajet optique (cm); σ est la section efficace d'absorption (cm^2.$molécule^{-1}$) and C est la concentration du mélange gazeux (molécule.cm^{-3}).

Spectromètre à Transformée de Fourier utilisé

J'ai utilisé durant ma thèse un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourrier de type Thermo Nicolet Nexus 870. Cet appareil fonctionne dans le domaine spectral de 4000 - 650 cm^{-1} avec une résolution maximale de 2 cm^{-1}. Il est composé en plus de l'interférogramme de Michelson, des éléments suivants (voir Figure 2.26).

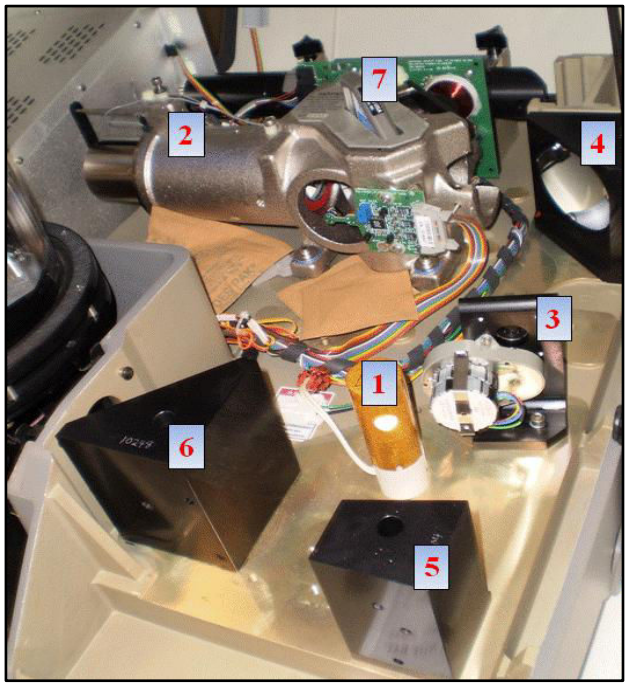


Figure 2.26: Photo des différents composants du spectromètre IR utilisé dans cette thèse

(1) Source IR, (2) Interféromètre, (3) Dispositif pour l'ouverture du faisceau IR (4), miroir fixe, (5) miroir mobile, (6) miroir du détecteur, (7) lame séparatrice.

- Source IR : c'est une source de type Globar. Elle est constituée d'un filament de carbure de silicium (SiC). Chauffé à la température appropriée, il émet une lumière dans le domaine spectral compris entre 10000 et 250 cm^{-1}.
- Laser Helium-Néon (λ= 632.8 nm) assurant l'alignement des miroirs.
- Détecteur : la détection du signal se fait à l'aide d'un détecteur assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique en temps réel. Ce détecteur est de type MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui nécessite un refroidissement à l'azote liquide. Nous avons choisi d'utiliser pour nos études une résolution de 2 cm^{-1}, cette résolution étant suffisante pour avoir un bon rapport signal/bruit.

- Un ordinateur, interfacé avec le spectromètre FTIR : il permet d'effectuer les acquisitions des spectres. Le traitement des données est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC fourni avec le spectromètre.

2.3.1.3 Procédure expérimentale et traitement des données

- Remplir le détecteur MCT avec l'azote liquide et attendre 20 min pour réduire au maximum le bruit dans le signal détecté.
- Nettoyer la cellule IR avec des cycles de remplissage-pompage d'air synthétique afin d'éliminer toutes sources d'impuretés.
- Choix du composé de référence : ce composé est choisi selon différents critères : la constante de vitesse de sa réaction avec Cl doit être de même ordre de grandeur que celle attendue pour la réaction à étudier. En plus, les bandes d'absorption IR correspondant au composé de référence ne doit pas interférer avec celles du composé à étudier.
- Purifier les réactifs en phase liquide à l'aide des cycles de piégeage-condensation à l'azote liquide et introduire les réactifs et Cl_2 dans la cellule IR préalablement nettoyée en suivant le protocole présenté dans la section « Système d'introduction des réactifs ».
- Compléter le remplissage de la cellule IR avec de l'air synthétique jusqu'à atteindre la pression atmosphérique puis enregistrer un spectre IR comme étant un spectre de référence.
- Allumer deux lampes UV (le nombre de lampes allumées est optimisé avant chaque expérience) et suivre l'évolution du milieu réactionnel en fonction du temps. Un spectre est enregistré toutes les 5 min pendant une heure d'irradiation. La collecte de l'échantillon se fait d'une manière automatique.

Avant de commencer les expériences cinétiques, j'ai réalisé des tests préliminaires à l'étude cinétique pour mesurer les constantes k_w et k'_w représentant les pertes du composé à étudier par photolyse ou par adsorption sur les parois de la cellule et celles du composé de référence, respectivement:

- En l'absence de Cl_2, on introduit le composé à étudier et le composé de référence dans la cellule IR. On suit leur évolution pendant une heure en absence de lumière. Ceci permet d'estimer une éventuelle perte sur les parois de ces deux composés.

- Ensuite, deux lampes sont allumées et l'évolution du composé à étudier et du composé de référence est suivie pendant une heure. Ceci permet d'estimer une éventuelle perte par photolyse.
- Suivre l'évolution du mélange réactionnel laissé dans l'obscurité pendant une heure en présence de Cl_2. Ceci permet de la perte des deux composés par réactions avec Cl_2.

La somme des constantes obtenues permet de déterminer k_w et k'_w pour la perte du composé à étudier et du composé de référence, respectivement.

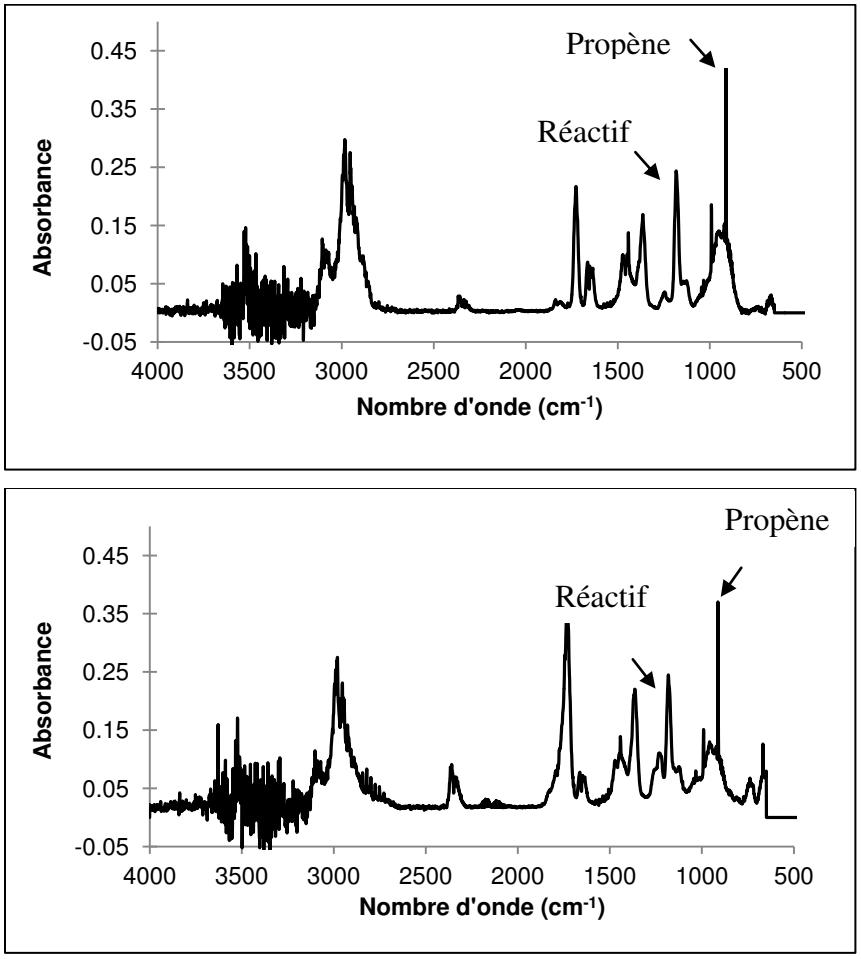


Figure 2.27: Exemple de spectres IR correspondant à un milieu réactionnel contenant le réactif, le composé de référence (Propène) et Cl collectés à t=0 (en haut) et à un temps t=60 min après le début de l'irradiation (en bas)

La constante de vitesse de la réaction entre les réactifs et le Cl est obtenue en suivant l'aire de leur bande d'absorption en fonction du temps. Elle est déterminée en utilisant l'équation (2.11). L'analyse des spectres se fait à l'aide du logiciel OMNIC en utilisant une méthode qui consiste à superposer le spectre collecté à t=0 et un spectre collecté à un temps t. Ceci permet

d'extraire le rapport des aires de bandes d'absorption qui est égal au facteur F traduit par la relation suivante :

$$F = \frac{A_t}{A_0} \tag{2.36}$$

où A_t est l'aire de la bande d'absorption d'un des réactifs à un temps t et A_0 est l'aire de la bande d'absorption du même réactif à t=0

En se basant sur l'équation (2.35), l'équation (2.36) devient:

$$F = \frac{C_t}{C_0} \tag{2.37}$$

Où C_t est la concentration du réactifs à étudier à un temps t et C_0 est celle à t=0.

A partir des équations (2.11) et (2.37), les concentrations des réactifs (COV à étudier et composé de référence) sont suivies à partir des aires de leur bande d'absorption permettant ainsi de déterminer la constante de vitesse à partir de la pente $\frac{k_{COV}}{k_{réf}}$ comme illustré Figure 2.28.

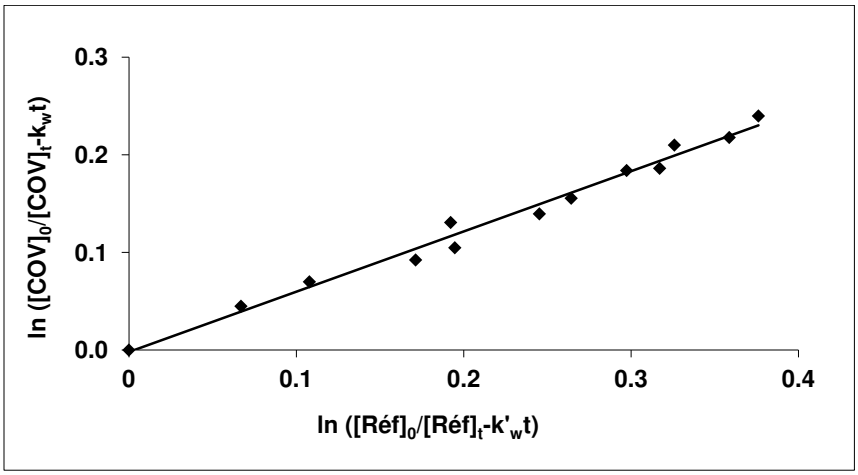


Figure 2.28: Exemple de l'évolution de la consommation du réactif en fonction de la consommation du composé de référence par leur réaction avec l'atome de Cl.

2.3.2 Chambre de simulation couplée à la technique GC-MS

2.3.2.1 Sac en Téflon

Il s'agit ici d'un sac en Téflon, de 200 L, fabriqué par ADTECH Polymer Engineering ltd, placé dans une petite enceinte pour éliminer toute source de lumière parasite (voir Figure 2.29 et

Figure 2.30). Il permet la transmission du rayonnement entre 240 et 800 nm. Ce sac est muni d'une entrée et d'une sortie permettant l'introduction et l'évacuation du mélange gazeux contenu dans le sac et d'une autre entrée permettant la collecte des échantillons gazeux.

Figure 2.29: Photo du sac en Téflon contenu dans une enceinte métallique avec le système de photolyse

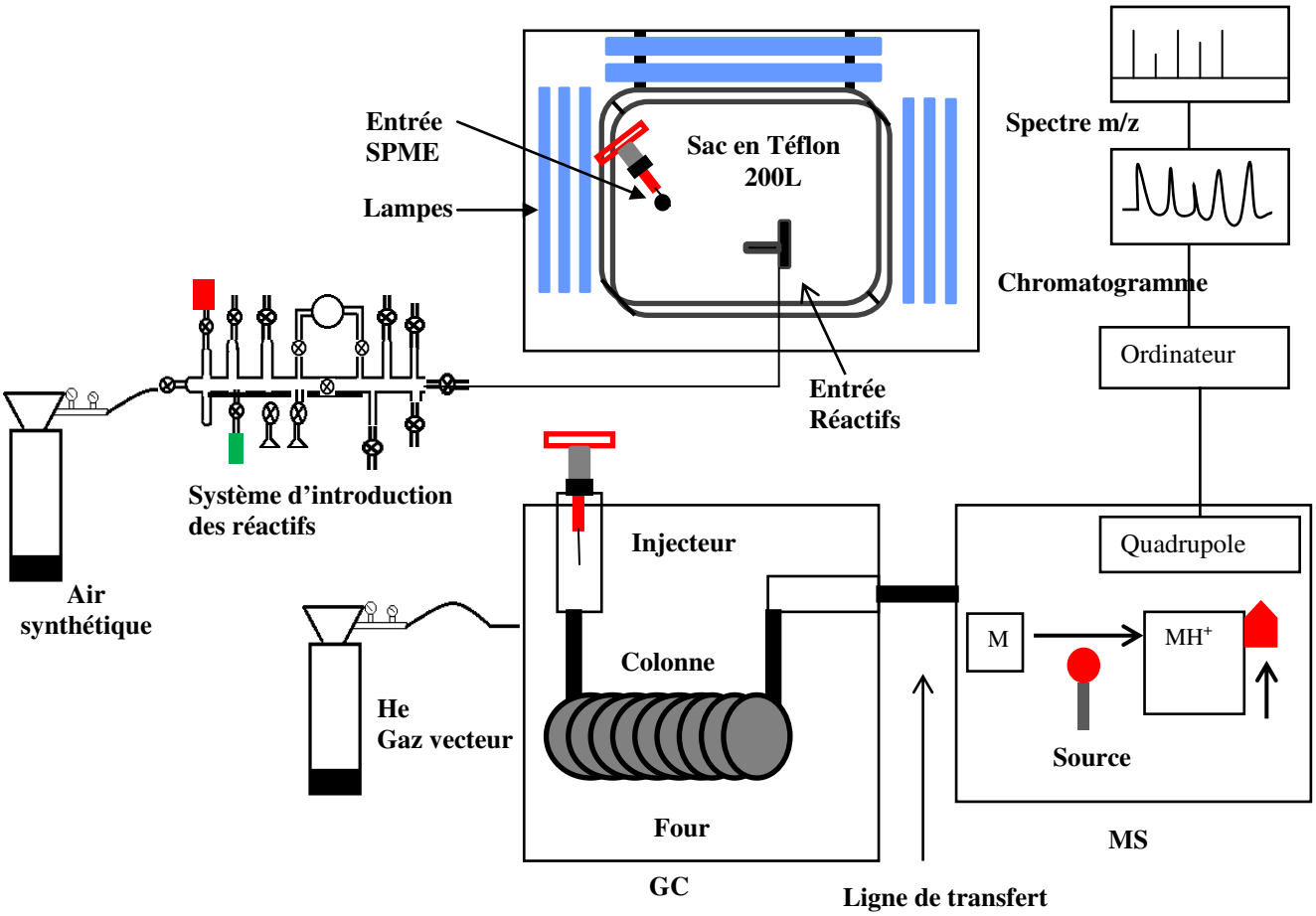


Figure 2.30: Dispositif expérimental général du sac en Téflon couplé au GC-MS

Système d'introduction des réactifs

Le système utilisé ici est identique à celui pour la cellule IR. Le composé de référence et le Cl_2 sont introduits comme présentée dans le paragraphe 2.3.1.1. Par contre, pour les COV utilisés, et compte tenu de leur faible pression de vapeur, leur introduction par détente isotherme dans un volume plus grand et à une distance plus grande que ceux de la cellule IR est délicate. Pour ce faire, j'ai adopté un protocole différent pour l'introduction des réactifs liquides dans le sac en Téflon consistant à utiliser une seringue à liquide graduée contenant le COV à étudier avec un volume précisément connu et injecter ce volume dans un septum placé avant l'entrée du sac (Figure 2.31). Un flux d'air synthétique passe ensuite à travers ce septum et entraîne avec lui les vapeurs du COV dans le sac.

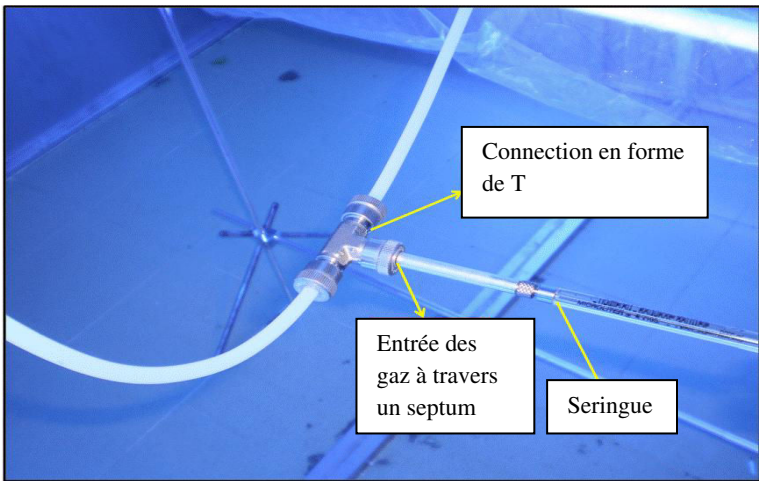


Figure 2.31: Système d'introduction des réactifs liquides à faible pression de vapeur dans le sac en Téflon

La quantité du COV en ppm introduite sous forme gazeuse dans le sac en Téflon est calculée à partir de la formule suivante :

$$C_{COV} = \frac{V_{COV} \times \rho}{M} \times \frac{RT}{PV} \times pureté \times 10^6 \qquad (2.38)$$

où V_{COV} est le volume du COV introduit dans le sac (L), R est la constante des gaz parfaits (0.082 L.atm/K.mol, T est la température en Kelvin, ρ est la masse volumique du COV étudié (g/cm^3), P est la pression dans le sac (atm), M est la masse molaire du COV étudié (g/mol), V est le volume du sac en Téflon (L) et « pureté » est la pureté du COV donnée par le fournisseur.

Système de photolyse

Afin de générer les atomes Cl dans le milieu réactionnel, une série de 8 lampes fluorescentes sont disposées horizontalement autour du sac. Ces lampes sont du même type que celles des lampes de la cellule IR. Chaque lampe est commandée individuellement par un interrupteur permettant ainsi de choisir le nombre de lampes nécessaires pour nos études. L'enceinte dans laquelle est placé le sac en Téflon a des parois internes métalliques ce qui permet d'uniformiser le rayonnement généré par les lampes. Deux ventilateurs sont montés en haut de l'enceinte métallique afin d'assurer une circulation d'air à l'intérieur permettant ainsi d'évacuer la chaleur dégagée par les lampes et de maintenir une température constante autour du sac durant les expériences.

2.3.2.2 Système de détection GC-MS

Une fois que les réactifs sont introduits dans le sac en Téflon, les échantillons sont prélevés à l'aide d'une fibre SPME qui est exposée au contenu du sac pendant un temps déterminé. Ensuite, la fibre contenant les molécules adsorbées est injectée dans un chromatographe en phase gazeuse où se fait l'analyse des échantillons dont le principe est décrit dans ce qui suit.

Principe du GC

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation de composés susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans se décomposer[6]. La séparation des mélanges gazeux consiste à partager leurs composants entre deux phases : une phase mobile (gaz vecteur : Hélium, gaz inerte) et une phase fixe ou stationnaire qui peut être un liquide non (ou peu) volatil (chromatographie gaz-liquide) ou un solide adsorbant (chromatographie gaz-solide) et qui va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés. Généralement, un chromatographe en phase gazeuse est constitué de trois composés essentiels : l'injecteur, le four contenant la colonne, et le détecteur décris brièvement dans ce qui suit.

- Injecteur

Il permet l'introduction de l'échantillon, sa vaporisation et son entraînement par un gaz vecteur vers la colonne. Le gaz vecteur (phase mobile), arrive par l'une des extrémités de l'injecteur avec un débit déterminé et entraîne les composés vaporisés vers la colonne qui est

raccordée à son autre extrémité[6]. L'injecteur est maintenue chauffé de manière à ce que tous les composés introduits soient vaporisés. Il existe plusieurs modes d'injection dont deux sont détaillés ici : split et splitless.

- Injection avec division (split) : une fois que l'échantillon est vaporisé et mélangé avec le gaz porteur, ce mélange est divisé en deux parties : une petite partie arrive sur la colonne où elle est entraînée par le gaz porteur et une autre partie est évacuée à travers une vanne appelée « vanne split ». Ce mode permet d'injecter de petites quantités d'échantillons concentrés sans avoir besoin de diluer l'échantillon[7].
- Injection sans division (splitless) : La totalité du mélange gazeux passe à travers la colonne[7]. C'est cette méthode qui a été utilisée lors de nos études.

➢ Le four contenant la colonne

La colonne est placée dans une enceinte chauffée appelée four dont la température peut être régulée. Celle-ci peut être maintenue stable tout au long de l'expérience ou programmée par paliers successifs (rampes de température). La colonne est un élément essentiel dans la chromatographie en phase gazeuse. C'est le lieu où la séparation de l'échantillon se fait. Elle contient la phase fixe ou stationnaire qui est directement déposée sur la paroi interne de la colonne sur une épaisseur spécifique à chaque colonne[6]. Les composés vaporisés et entraînés par le gaz porteur peuvent s'adsorber sur la phase stationnaire en fonction de leur affinité (polaire, apolaire). Plus le composé adsorbé a d'affinité avec cette phase, plus il mettra de temps à sortir de la colonne. Ce temps caractérise la rétention du composé. Les molécules sortantes de la colonne sont entraînées par le gaz porteur et entrent dans le détecteur.

➢ Le détecteur

Il existe plusieurs types de détecteurs permettant d'identifier les différents composés déjà séparés dans le chromatographe en phase gazeuse. Lors de cette étude, j'ai utilisé un spectromètre de masse (MS). La détection par ce spectromètre de masse est basée sur la détermination de la masse des molécules ou des atomes d'un échantillon dont une partie est transformée en ions. Ces derniers sont ensuite soumis à des champs électriques et magnétiques et leur mouvement dépendra du rapport m/z[6]. Ce type de détection est très utilisé dans le domaine

de la chimie atmosphérique où on peut identifier les molécules présentes dans un milieu donné. La détection par un spectromètre de masse s'effectue en trois étapes : Ionisation et fragmentation des ions, accélération, séparation, et détection. Les molécules arrivant à l'entrée du spectromètre de masse à l'état de vapeur sont ionisées par différents procédés dont l'Impact électronique (IE) et l'Ionisation chimique (IC). Lors de cette étude, j'ai utilisé le procédé IE : un filament en céramique chauffé émet des électrons qui rencontrent les molécules présentes dans le spectromètre de masse. Lors de leur collision, un électron est arraché d'une molécule M et la transforme en MH^+. Ce mode d'ionisation est caractérisé par une très forte fragmentation des molécules. Les molécules MH^+ sont extraites de la source puis accélérées par un champ électrique. Elles sont ensuite séparées en fonction de leur rapport m/z[6]. Ceci se produit dans un analyseur, de type quadrupole. Ce dernier a 3 caractéristiques : un domaine de m/z (entre 33 et 250 dans notre cas), pouvant être détectée, une transmission qui est le rapport entre le nombre des ions qui réagissent dans le détecteur et le nombre des ions produits, et finalement une résolution qui représente la capacité de cet analyseur à pouvoir séparer deux molécules ionisées présentant un m/z très proche.

Après leur séparation, les ions sont captés par le détecteur qui est interfacé à un ordinateur sur lequel apparaît le chromatogramme présentant des pics des différentes molécules ionisées détectées. Les chromatogrammes sont analysés à l'aide d'un logiciel permettant d'identifier les molécules en fonction de leur temps de rétention et leur rapport m/z à l'aide d'une librairie de spectres de molécules. Leur quantification se fait, quant à elle, par le calcul de la surface du pic de chaque molécule.

Le GC utilisé dans les études que j'ai réalisées à l'UCLM est de type Thermo Trace GC model Ultra couplé à un spectromètre de masse de type Thermo-DSQ-II (Figure 2.32). La colonne utilisée dans le GC est du type Thermo-5ms de dimensions 30m×0.25mm×0.25µm dont la température de son environnement est choisie en fonction des composés étudiés. Dans notre cas, une rampe de température de 15°C/min a été utilisée jusqu'à atteindre 360°C.

Figure 2.32: Photographie du GC-MS et le programme d'analyse utilisés durant cette thèse (UCLM-Espagne)

Les réactifs adsorbés sur la paroi de la fibre SPME sont injectés en mode split/splitless pendant une minute dans un injecteur fonctionnant à une température entre 230 et 250°C. Ces réactifs injectés sont ensuite transportés dans la colonne par balayage d'un débit de 1 $mL.min^{-1}$ d'hélium (Praxair, 99.995% de pureté) servant de gaz porteur. L'échantillon est analysé à l'aide d'un spectromètre de masse fonctionnant en mode IE avec une source maintenue à 200°C. Ce détecteur est connecté à la colonne du GC par une ligne de transfert chauffé à 250°C afin d'éviter la condensation des molécules présentes dans l'échantillon. L'analyse des chromatogrammes est effectuée à l'aide du logiciel Xcalibur fourni avec le GC.

Collecte des échantillons

La microextraction en phase solide (SPME) est une technique d'extraction de composés volatils et semi-volatils. Elle est principalement utilisée pour les analyses analytiques et plus précisément les analyses par chromatographie en phase gazeuse[8]. Elle a été inventée par J. Pauliszyn et ses collaborateurs en 1990 afin de faciliter la méthode de préparation de l'échantillon à analyser. Cette technique n'extrait pas la totalité des composés à étudier mais la quantité extraite est proportionnelle à la quantité présente dans l'échantillon. Le principe de cette technique consiste à faire adsorber des composés à étudier présents dans un échantillon gazeux sur une phase polymérique spécifique supportée par une fibre en silice[9]. La fibre est contenue dans un support dont la forme est celle d'une seringue (voir Figure 2.33)

Phase stationnaire /épaisseur	T°maximale d'utilisation	Polarité	Couleur d'identification	Usage recommandé
Polydiméthylsiloxane (PDMS)				
100µm, Phase non liée	280°C	Non polaire	Rouge	GC/HPLC
30µm, Phase non liée	280°C	Non polaire	Jaune	GC/HPLC
7µm, Phase liée	340°C	Non polaire	Vert	GC/HPLC
Polydiméthylsiloxane/Divinylbenzène (PDMS/DVB)				
65µm, Phase liée	270°C	Bipolaire	Bleue	GC
60µm, Phase liée	-	Bipolaire	Marron	HPLC
65µm, Phase liée	270°C	Bipolaire	Rose	GC
Polyacrylate (PA)				
85µm, Phase liée	320°C	Polaire	Blanc	GC/HPLC
Carboxène/Polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS)				
75µm, Phase liée	320°C	Bipolaire	Noir	GC
85µm, Phase liée	320°C	Bipolaire	Bleue	GC
Carbowax/Templated Resin (CW/TPR)				
50µm, linked phase	-	Polaire		HPLC
Carbowax/Divinylbenzène (CW/DVB)				
65µm, Phase liée	260°C	Polaire	Orange	GC
70µm, Phase liée	260°C	Polaire	Jaune-verdâtre	GC
Divinylbenzène/Carboxen/Polydiméthylsiloxane (DVB/CAR/PDMS)				
50/30µm, Phase liée	270°C	Bipolaire	Gris	GC
50/30µm, Phase liée	270°C	Bipolaire	Gris	GC

Table 2.1 : Différents types de fibres commerciales

Il existe plusieurs types de fibres : Polydimethylsiloxane (PDMS), polyacrylate (PA), Carbowax-Divinylbenzene (CW-DVB) et celle utilisée dans nos études, Ploydimethylsiloxane DVB-CAR-PDMS destinée plus aux composés organiques (voir Tableau 2.1). La SPME est couplée généralement à une méthode séparative, qui est ici la chromatographie en phase gazeuse. L'utilisation de cette technique dans nos études s'effectue en deux étapes : extraction et désorption[10]. La fibre utilisée est introduite dans le sac en téflon et exposée à son contenu pendant un temps déterminé (typiquement entre 15 et 30 min). Pendant ce temps, les molécules présentes dans le sac sont adsorbées sur la fibre jusqu'à atteindre un équilibre entre la quantité

adsorbée et celle présente dans le sac[10]. Ce temps d'exposition est estimé lors de tests préliminaires permettant d'optimiser l'utilisation de la fibre en fonction de chaque composé. Ce test consiste à exposer la fibre au contenu du sac en Téflon en variant le temps d'exposition. La Figure 2.34 représente l'évolution d'un composé étudié adsorbé sur la fibre en fonction du temps d'exposition de la fibre au contenu du sac.

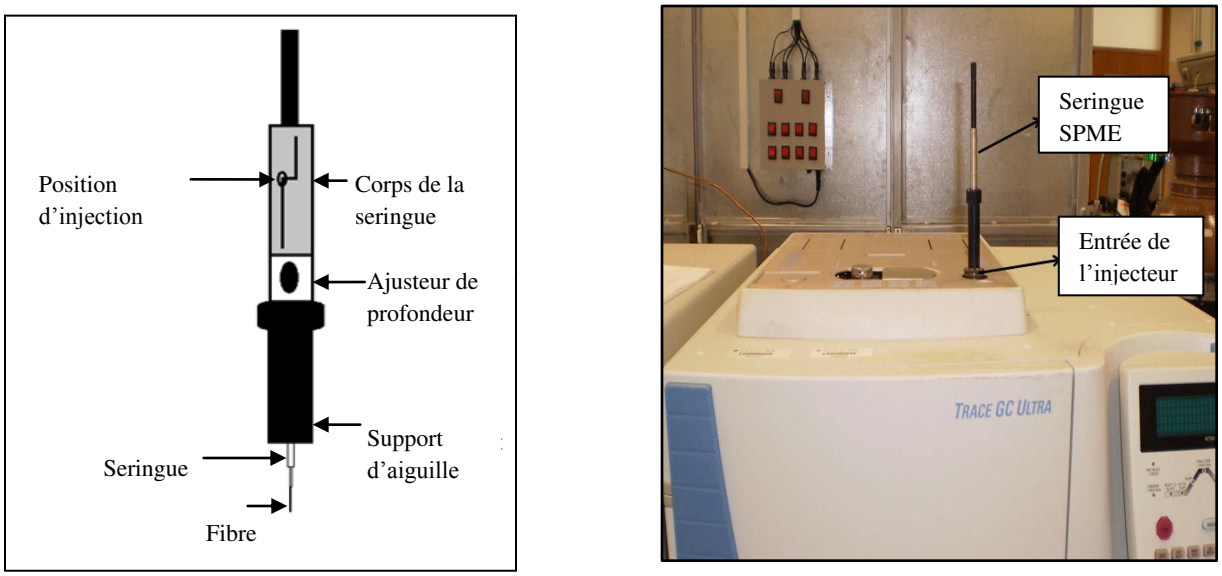


Figure 2.33: Schéma d'une fibre SPME et une photo de cette fibre introduite dans l'injecteur du GC

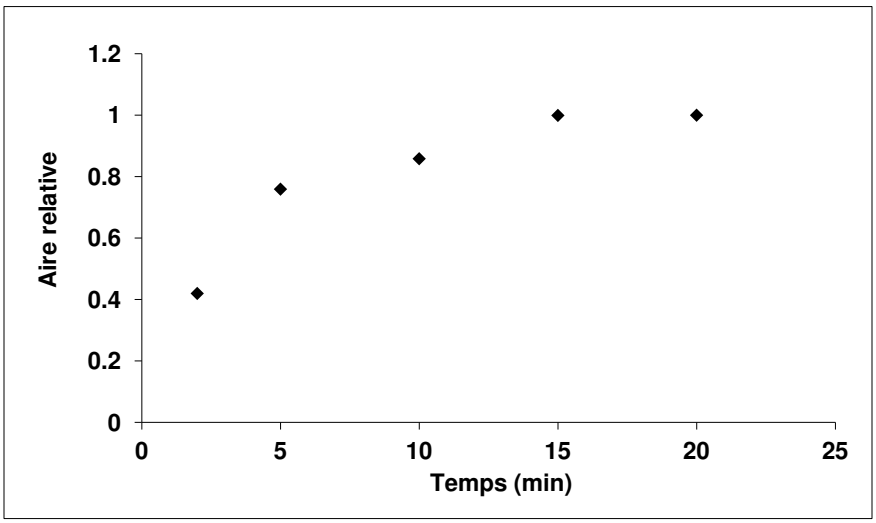


Figure 2.34: Graphe représentant l'évolution de la quantité du 3H3M2B adsorbée sur la fibre en fonction du temps d'exposition au milieu réactionnel

Comme le montre la Figure 2.34, au-delà de 15 min, la concentration adsorbée du composé étudié (ici il s'agit du 3H3M2B) est constante. C'est le temps nécessaire pour que l'équilibre s'établisse. Les conditions d'équilibre peur être décrit comme suit[8]:

$$n = \frac{k_{fs} V_f V_s C_0}{k_{fs} V_f + V_s} \tag{2.39}$$

Où n est la masse de l'analyte absorbée sur la fibre (g), k_{fs} est le coefficient de distribution entre la fibre et le mélange gazeux, V_f est le volume de la fibre (ml), V_s est le volume de l'échantillon (ml) et C_0 est la concentration initiale d'un composé présent dans le milieu réactionnel (g/ml).

La deuxième étape de cette méthode consiste à désorber les molécules adsorbées sur la fibre par insertion de cette dernière dans l'injecteur chauffé du GC. Pour obtenir une désorption complète, la température de l'injecteur doit être suffisamment importante pour que les molécules adsorbées quittent la surface de la fibre rapidement. Cependant, une température d'injecteur trop élevée peut induire la décomposition thermique des molécules et des composants de la fibre revêtue en silice et une introduction de ses composants dans la colonne. Il faut vérifier qu'il ne reste aucune trace de produits entre deux injections de la fibre et donc que la désorption des produits présents sur la fibre est complète.

2.3.2.3 Procédure expérimentale et traitement des données

L'étude cinétique des réactions réalisées dans le sac en Téflon couplé au GC-MS s'effectue selon les étapes suivantes :

- Nettoyage du sac en Téflon par différents cycles de remplissage avec de l'air synthétique et de pompage afin d'éliminer toute traces d'impuretés.
- Test d'homogénéité du composé à étudier : ce test consiste à définir le temps nécessaire pour que la concentration du composé à étudier se stabilise en présence d'air dans le sac en Téflon (la concentration du composé à étudier est constante après un certain temps).
- Détermination du temps de saturation de la fibre SPME (voir Figure 2.34).
- Choix du composé de référence : ce composé est choisi selon différents critères : la constante de vitesse de sa réaction avec Cl doit être du même ordre de grandeur que celle

attendue pour la réaction à étudier. En plus, les pics dans le chromatogramme correspondant au composé de référence ne doit pas interférer avec ceux du composé à étudier.

- Choix des conditions expérimentales appropriées à chaque étude (nombre de lampes de photolyse, concentration des réactifs …).
- Réalisation de tests préliminaires nécessaires pour déterminer les constantes k_w et k'_w pour le composé à étudier et le composé de référence, respectivement et qui sont sur le principe similaires à ceux effectuées avec la cellule IR.
- Irradiation du mélange réactionnel et suivi de la consommation des réactifs en fonction du temps en collectant un échantillon toutes 5 minutes d'irradiation par SPME durant 60 à 120 min d'irradiation. La photolyse dans ce cas est discontinue. L'analyse de l'échantillon est effectuée quand les lampes sont éteintes.

Après chaque expérience, les deux chambres sont nettoyées par des cycles de remplissage-pompage à l'aide de l'air synthétique pour qu'il ne reste aucune trace de produits formés durant la réaction.

La constante de vitesse des réactions étudiées est déterminée à partir de l'équation (2.11) en suivant dans ce cas la décroissance de l'aire du pic calculé à l'aide du logiciel Xcalibur de chacun de ces réactifs en fonction du temps, celle-ci étant proportionnelle à la concentration de ces réactifs présents dans le sac en temps réel.

2.3.3 Evaluation des erreurs des études cinétiques en méthode « relative »

Les principales sources d'erreurs sont:

- La détermination de $\Delta k_{réf}$ (incertitude sur $k_{réf}$) à partir des valeurs de $k_{réf}$ rapportée dans la littérature.
- La détermination de la pente $\frac{k_{COV}}{k_{Réf}}$ obtenue à partir des points expérimentaux.

L'incertitude sur cette pente est liée à deux types d'erreurs :

(i) Une erreur statistique due à la dispersion des points expérimentaux (Figure 2.28). Cette erreur est déterminée à partir de l'analyse identique à celle présentée dans le paragraphe 2.2.4.1.

(ii) Une erreur systématique due aux incertitudes instrumentales durant les expériences. Ces sources seront discutées séparément pour chaque composé.

L'erreur sur la pente $\frac{k_{COV}}{k_{Réf}}$ est donc égale à la racine carrée de la somme des carrés de l'erreur statistique et l'erreur systématique, puisque ces deux erreurs sont indépendantes :

$$\Delta\left(\frac{k_{COV}}{k_{Réf}}\right) = \left(\sqrt{\sigma_{stat}^2 + \sigma_{syst}^2}\right) \tag{2.40}$$

L'erreur globale sur la constante de vitesse k_{COV} est calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta k_{COV} = k_{COV} \times \sqrt{\left[\frac{\Delta k_{Réf}}{k_{Réf}}\right]^2 + \left[\frac{\Delta\left(\frac{k_{COV}}{k_{Réf}}\right)}{\frac{k_{COV}}{k_{Réf}}}\right]^2} \tag{2.41}$$

Les moyennes des valeurs des constantes de vitesse et celle des erreurs lorsqu'il s'agit de plusieurs expériences effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, sont calculées à partir des équations (2.31) et (2.32).

2.4 Etude mécanistique

Le deuxième objectif durant ma thèse a été d'identifier et quantifier les produits issus des réactions étudiées afin d'établir un mécanisme réactionnel et évaluer l'impact des produits identifiés sur les milieux naturels où ils sont présents. Cette étude a été réalisée pour les réactions des COV avec l'atome de chlore Cl en utilisant les mêmes techniques utilisées pour les études cinétique en méthode « relative » et en suivant le même protocole expérimental mais en absence du composé de référence.

2.4.1 Identification des produits des réactions étudiées

Les échantillons sont analysés en FTIR in situ au cours de l'expérience. Un grand nombre de produits issus des réactions étudiées ont été identifiés par comparaison soit avec des spectres disponibles dans une librairie, soit avec des spectres que j'ai enregistrés pour les molécules pures. Les échantillons collectés à partir du sac en Téflon en utilisant la méthode SPME sont analysés à l'aide du GC-MS. Les chromatogrammes obtenus à un temps t sont comparés avec le chromatogramme collecté à t=0 et les pics correspondants à un temps de rétention et un m/z différents de ceux du COV à étudier sont identifiés comme étant des produits de la réaction. L'identification de ces produits formés se fait par comparaison avec une librairie de spectre de masse présente dans le logiciel Xcalibur et également, par comparaison avec le temps de rétention de ce produit à l'état pur établi durant cette étude.

2.4.2 Quantification des produits des réactions étudiées

Parmi les produits formés, on distingue les produits primaires et les produits secondaires. Les produits primaires sont les premiers produits stables formés par la dégradation directe du réactif initial par réaction avec Cl tandis que les produits secondaires sont formés par la réaction des produits primaires avec des composés présents dans le milieu réactionnel. Il est donc nécessaire de suivre l'évolution temporelle de la formation des produits issus de la réaction et celle de la consommation du COV étudié. Celle-ci se traduit par le suivi de l'évolution des aires des pics correspondant à chaque composé (Figure 2.35).

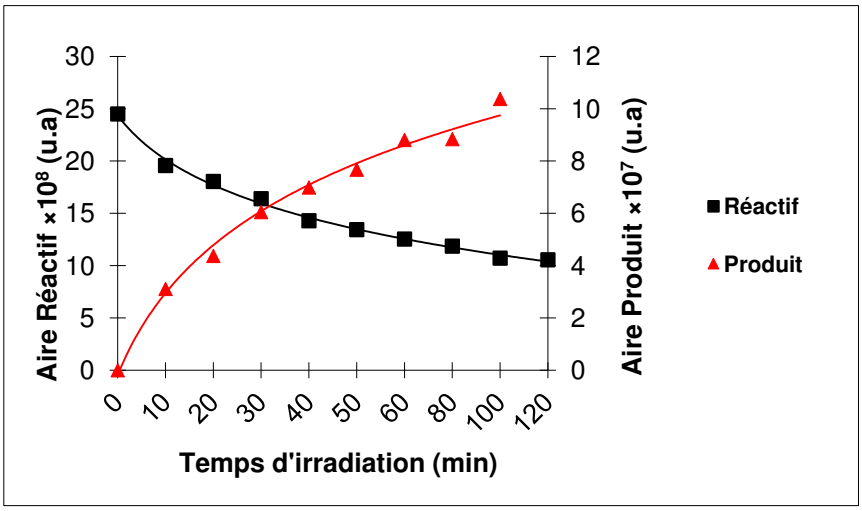


Figure 2.35: Exemple de l'évolution de la consommation de l'aire du pic du COV étudié et la formation de l'aire des pics des produits issus de la réaction en fonction du temps de la réaction

Cependant, pour passer de l'évolution des aires des pics en fonction du temps de la réaction à l'évolution de la concentration correspondante, il est nécessaire d'utiliser une droite de calibration de forme $y = ax + b$ (Figure 2.36) représentant la variation des aires du pic de chaque composé pur (réactif et produits formés) en fonction de sa concentration. Pour obtenir ces droites, on introduit dans les chambres de simulation une concentration connue du composé pur et on mesure l'aire du pic correspondant et ceci pour différentes concentrations.

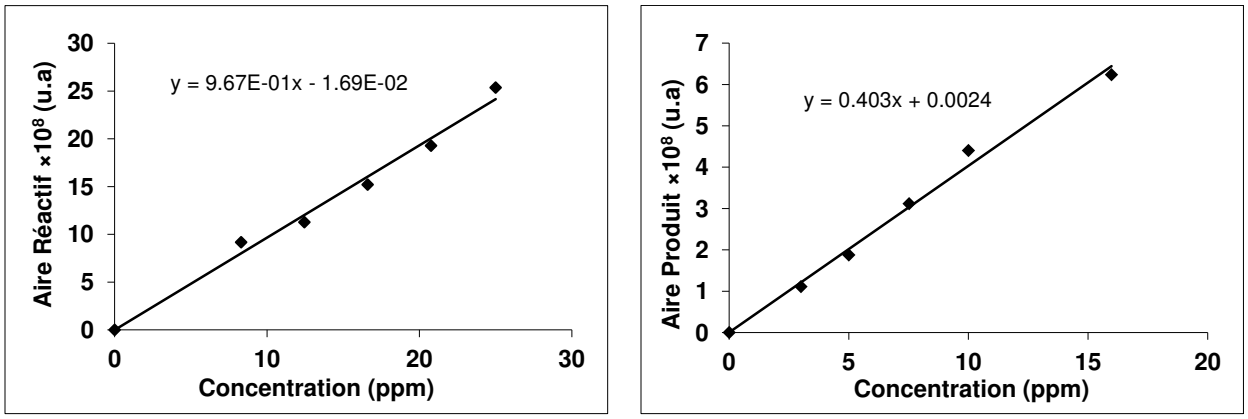


Figure 2.36: Exemple de droite représentant la variation de l'aire du COV étudié (à gauche) et l'aire du produit (à droite) en fonction de la concentration obtenue dans ce travail.

A l'aide des droites de la Figure 2.36, la Figure 2.35 devient:

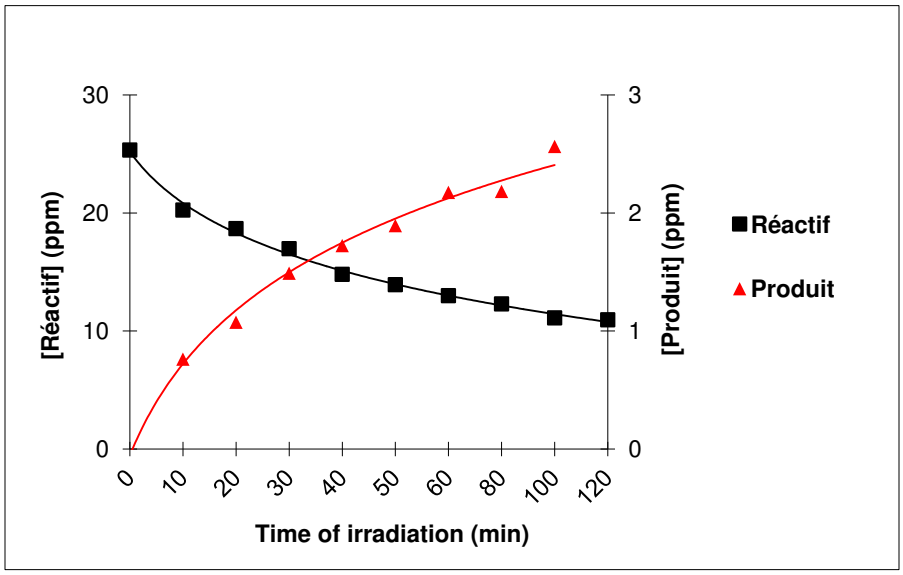


Figure 2.37: Exemple de l'évolution de la consommation de la concentration du réactif et la formation de la concentration du produit formé en fonction du temps d'irradiation

Généralement, lorsque le produit formé est un produit primaire, le tracé de sa concentration en fonction de la concentration du réactif à étudier et consommé fournit une droite passant par l'origine et dont la pente correspond au rendement de formation du produit. Si c'est un produit secondaire, il n'y a pas de relation linéaire entre la formation du produit et la disparition du réactif.

Le rendement de formation de chacun des produits formés est obtenu en traçant une droite représentant la concentration du produit formé par rapport à la concentration initiale du réactif $\frac{[Produit]_t}{[COV]_0}$ en fonction de la consommation du réactif par rapport à sa concentration initiale $(1 - \frac{[COV]_t}{[COV]_0})$ dont la pente est égale au rendement de formation du produit en question (Figure 2.38). Cette droite est obtenue à partir des équations suivantes :

$$f([Formation\ du\ produit]) = [Consommation\ du\ COV] \tag{2.42}$$

$$\frac{[Produit]_t}{[COV]_0} = x\left(1 - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}\right) \tag{2.43}$$

Où x est le rendement de formation.

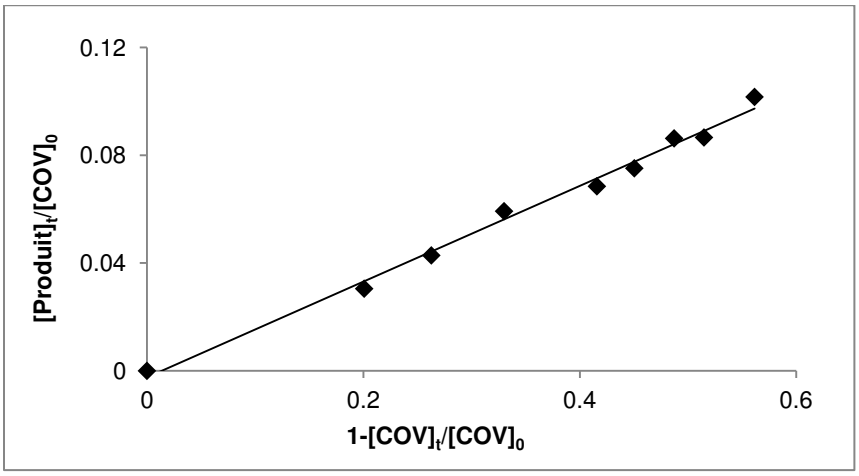


Figure 2.38: Exemple de l'évolution de la concentration du produit formé par rapport à la concentration initiale du réactif en fonction de la consommation du réactif par rapport à sa concentration initiale

Afin de vérifier si tous les produits de dégradation ont été identifiés et quantifiés, il est important de calculer le bilan de carbone. Si tous les produits de la réaction sont détectés et quantifiés, le bilan de carbone de la réaction devra être égal à 1. Ce dernier est calculé de la façon suivante :

$$Bilan\ de\ carbone = \sum_{i=0}^{i_{max}} \frac{[Produit]_i \times (n_c)_i}{[COV] \times (n_c)_{COV}} \times 100 \tag{2.44}$$

Où i_{max} est le nombre total de produits détectés et quantifiés,$[Produit]_i$ est la concentration formée du produit détecté et quantifié, $(n_C)_i$ est le nombre de carbone contenu dans la molécule du produit i, $[COV]$ est la concentration consommée au temps t du COV à étudier et $(n_c)_{COV}$ est le nombre de carbone contenu dans la molécule du COV étudié.

Bibliographie

1. Antonie J.W.G.Visser; Olaf J.Rolinski *Basic Photophysics*; 10.

2. Peter Pringsheim Fluorescence and phosphersence of condensed systems; General Survey. In *Fluorescence and phosphorescence*, 1949; pp 285-389.

3. James Morriss Coxon; Brian Halton *Organic Photochemistry;* 1987.

4. C.-P.Sherman Hsu Infrared spectroscopy. In *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, New Jersey, 1997; pp 247-283.

5. Peter Larkin Basic Principles. In *Infrared and Raman Spectroscopy*, 2011; pp 7-25.

6. Fulton G.Kitson, B. S. L. C. N. M. What IsGC/MS? In *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, 1996; pp 3-23.

7. Dr.Thomas G.Chasteen http://www.shsu.edu. 2013.

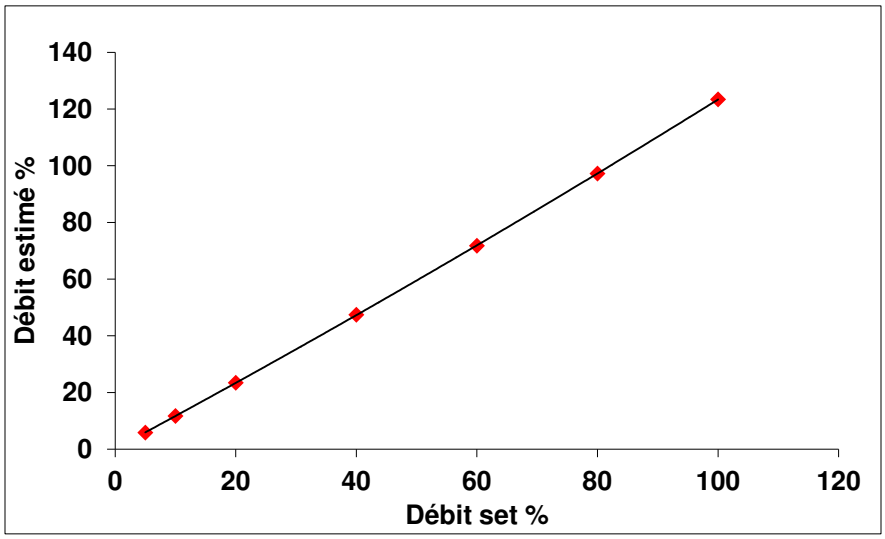
8. Pawliszyn, J. Theory of solid-phase microextraction. *Journal of Chromatographic Science* **2000,** *38* (7), 270-278.

9. Ulrich, S. Solid-phase microextraction in biomedical analysis. *Journal of Chromatography A* **2000,** *902* (1), 167-194.

10. Hinshaw, J. V. Solid-phase microextraction. *Lc Gc Europe* **2003,** *16* (12), 803.

Annexe Chapitre 2

Annexe 2.1 : Exemple d'une courbe de calibration d'un contrôleur de débit



Exemple d'une droite de calibration de la forme $y = ax^2 + bx + c$

où $a = 0.0009$ $b = 1.1405$ et $c = 0.2095$

L'ajustement par une parabole permet une meilleure précision sur la détermination des faibles débits (<10%)

Annexe 2.1 : Calcul du Facteur de conversion d'un mélange gazeux

$$F_{C\ mélange} = \frac{0.3106(\sum_i \frac{\omega_i}{\omega_T} N_i)}{\sum_i \frac{\omega_i}{\omega_T} \rho_i C_{p_i}}$$

où ω_i est la fraction molaire de chaque gaz constituant le mélange (%).

ω_T est la fraction molaire totale (%).

ρ_i est la densité de chaque gaz constituant le mélange (g/l à 0°C).

C_{p_i} est la capacité calorifique spécifique à pression constante de chaque gaz du mélange (cal/g°C).

N_i est le Facteur de correction moléculaire de chaque gaz dans la mélange.

Pour un gaz monoatomique N=1.01 ; diatomique N=1 ; triatomique N=0.94 ; polyatomique N=0.88

Chapitre 3

Etude cinétique de réactions des hydroxycétones avec OH

Contenu

3. Généralités sur les hydroxycétones 94

3.1 Conditions expérimentales 99

3.2 Résultats 109

3.3 Discussion 121

3.4 Implications atmosphériques 133

3.5 Conclusion 134

Bibliographie 136

3. Généralités sur les hydroxycétones

Les composés carbonylés jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique et dans la dégradation de la qualité de l'air. Ils se trouvent dans l'atmosphère à des teneurs de l'ordre du ppb[1]. Ils sont directement émis dans la troposphère par des sources biogéniques[1-3] et anthropogéniques[4,5] et peuvent être également formés à partir de l'oxydation des hydrocarbures insaturés et d'autres Composés Organiques Volatils (COV)[6].

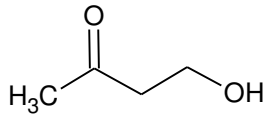
Les hydroxycétones constituent une sous-famille des composés carbonylés. Ils contiennent au sein de leur molécule deux fonctions: hydroxyle (-OH) et cétone (-C(O)-). Dans ce qui suit, l'accent est mis sur ces espèces, leurs sources, leurs puits, ainsi que leur transformation chimique dans la troposphère.

Ces composés peuvent exister dans la troposphère comme :

- Polluants primaires : ils sont utilisés dans de nombreuses applications du secteur industriel comme l'industrie alimentaire[7] et la synthèse des produits chimiques et pharmaceutiques[8]. Ils peuvent être également émis lors de l'utilisation des peintures, de solvants et de désinfectants[8].
- Polluants secondaires : ils peuvent être formés in situ dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des alcanes, des alcènes, des alcynes, des composés oxygénés et carbonylés[9]. Par exemple, les 1,4-hydroxycarbonylés peuvent être formés lors de la photo-oxydation des alcanes[9,10] et les β-hydroxycarbonylés sont principalement formés à partir de l'oxydation des alcènes par le radical OH[9,11].

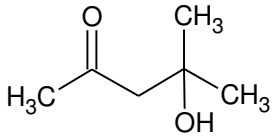
Ces composés peuvent être éliminés de l'atmosphère par réaction chimique avec les principaux photo-oxydants atmosphériques OH, NO_3, l'atome Cl et l'ozone (O_3)[9] ce qui conduit à la formation d'espèces chimiques parfois plus toxiques que leurs précurseurs. En plus des réactions de photo-oxydation, la photolyse de ces composés représente une source importante de radicaux libres[12] et peut conduire à la formation de O_3 et le peroxyacétylnitrate (PAN)[13]. Ces processus affectent largement la pollution de l'air et ont des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement. De ce fait, il est nécessaire de connaître le devenir des hyrdroxycétones au sein de l'atmosphère et d'estimer leur durée de vie troposphérique une fois émis dans l'atmosphère. Ceci nécessite l'étude de leur réactivité avec les radicaux atmosphériques ainsi que l'étude du mécanisme chimique de leur oxydation dans des conditions proches des conditions atmosphériques.

En dépit de l'importance des hydroxcétones dans la chimie atmosphérique, les études réalisées concernant leur réactivité sont centrées sur l'hydroxyacétone $HOCH_2C(O)CH_3$ formé lors de l'oxydation atmosphérique de l'isoprène, principal composé organique volatil biogénique[14]. Les études cinétiques et mécanistiques de la réaction de l'hydroxyacétone avec le radical OH ont été réalisées en fonction de la température par Dillon et al.[14], Orlando et al.[15], Baasandorj et al.[16], et Vu et al.[17]. Cependant, la réactivité des composés C≥4-hydroxycétones avec le radical OH et leur dégradation dans l'atmosphère est limitée à quelques études.[9,12,18-21] Dans ce travail, je me suis intéressée à mesurer les constantes de vitesse, à température ambiante et en fonction de la pression, des réactions entre trois hydroxycétones et le radical OH, principal photo-oxydant atmosphérique diurne, en utilisant la méthode absolue, dans une cellule cryogénique couplée à la technique de détection PLP-LIF. Il s'agit d'étudier les réactions impliquant les trois molécules suivantes:



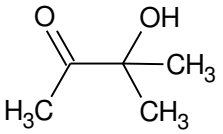
4-hydroxy-2-butanone

(4H2B)



4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone

(4H4M2P)



3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone

(3H3M2B)

Le choix d'étudier la réactivité de ces composés est guidé par le fait qu'ils sont soit émis ou formés dans l'atmosphère et en raison de leur structure chimique. Ces trois hydroxycétones sont sous forme liquide incolore à faible pression de vapeur (1 à quelques Torr à 20°C) qui rend leur étude difficile en phase gazeuse. Peu d'information existe sur les caractéristiques de ces composés. Je développerai dans ce qui suit celles correspondantes uniquement au 4H4M2P vu que celles des autres hydroxycétones ne sont pas disponibles.

Le 4H4M2P est un liquide incolore, d'odeur agréable détectable dès 0.28 ppm. Il est totalement miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques. Ce composé n'est pas stable, il se décompose à une température supérieure à 200°C[22] pour former l'acétone. A température ambiante, il se décompose en présence d'acides forts, de bases fortes et des amines pour former également l'acétone qui est le monomère de ce composé[23]. Le 4H4M2P est utilisé comme solvant pour les résines, les plastifiants et les colorants dans les industries de fabrication de

peinture, de vernis, de la colle et de l'encre[23]. Il est également utilisé comme solvant pour le nettoyage des métaux et comme un intermédiaire en synthèse organique[23]. Le NIOSH (National Occupational Exposure Survey) a estimé statistiquement que 225328 employés sont exposés au 4H4M2P aux Etats-Unis en 1983[24]. Ce composé présente des effets néfastes sur la santé humaine tels que des irritations au contact des yeux, dans le nez ou la gorge, des perturbations dans le système respiratoire et une déshydratation de la peau en cas d'une ingestion d'aliments contaminés ou par simple contact de la peau avec des surfaces peintes fraichement[24]. Grâce à sa forte solubilité dans l'eau, le 4H4M2P peut être éliminé de l'atmosphère par dépôt humide en plus de sa dégradation par voie chimique et par photolyse en phase gazeuse.

La dégradation atmosphérique de ces composés en phase gazeuse n'est pas bien connue, et elle nécessite des études supplémentaires. Dans ce qui suit, je présente les études concernant la dégradation atmosphérique de ces trois composés reportées dans la littérature et regroupées dans le Tableau 3.1, à l'exception des études de dégradation par l'atome Cl qui seront détaillées dans le Chapitre 4.

Concernant le 4H2B où le groupement hydroxyle est en position β par rapport au groupement carbonyle, seulement trois études cinétiques expérimentales de la réaction de ce composé avec les radicaux atmosphériques en phase gazeuse sont rapportées dans la littérature antérieurement à ce travail. Toutes ces études ont été effectuées à l'aide de la méthode « relative » à la pression atmosphérique en utilisant l'air comme milieu diluant dans les chambres de simulation atmosphérique.

- Aschmann et al.[9] ont étudié la cinétique de la réaction du 4H2B avec OH, NO_3 et O_3 à (294 ± 2) K et 740 Torr. Les constantes de vitesse en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} obtenues sont égales à $k_{OH} = 8.1\times10^{-12}$, $k_{NO3} < 22\times10^{-16}$ et $k_{O3} < 1.1\times10^{-19}$. Ces résultats montrent que la réaction du 4H2B avec OH est la voie de dégradation dominante de ce composé dans l'atmosphère.
- Bethel et al.[25] ont détecté le 4H2B comme un produit issu de l'oxydation du 1,3-butanediol par OH avec un rendement de formation de (50 ± 9)%. Baker et al.[19] ont ensuite mesuré la constante de vitesse de la réaction du 4H2B formé à partir du 1,3-butanediol avec OH et ont obtenu une valeur égale à 13.9×10^{-12} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$.

- Messaadia et al.[20] ont mesuré la constante de vitesse de la réaction du 4H2B avec OH en phase gazeuse à une pression d'air entre 600 et 760 Torr et en fonction de la température allant de 278 à 333 K. Ils ont obtenu une valeur égale à 13.1×10^{-12} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 298 K.

Des valeurs théoriques des constantes de vitesse en fonction de la température (200 à 1000 K) de la réaction entre le 4H2B et OH sont publiées très récemment (Yu[18]).

Concernant le 4H4M2P, constitué de 5 atomes de carbone où le groupement hydroxyle est en position β par rapport au groupement cétone, il existe trois études cinétiques de la réaction de ce composé avec le radical OH dans la littérature. Comme pour le 4H2B, toutes ces études ont été menées en chambre de simulation atmosphérique à la pression atmosphérique en utilisant la méthode « relative ».

- La première étude est celle réalisée par Atkinson et al.[21] à la température ambiante. Une constante de vitesse égale à $k_{OH}= (4.0 \pm 0.2) \times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ a été obtenue par ces auteurs.
- Baker et al.[19] ont détecté le 4H4M2P comme produit de la réaction du 2-méthyl-2,4-pentanediol avec OH avec un rendement de formation égal à 47 %. Ces auteurs ont mesuré par la suite, la constante de vitesse de cet hydroxycétone avec OH et ont obtenu une valeur égale à 4.2×10^{-12} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à la température ambiante.
- Magneron et al.[12] ont mesuré la cinétique de la réaction du 4H4M2P avec le radical OH à 298 K. Une valeur de $(3.6\pm0.6)\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ a été obtenue par ces auteurs. En plus de cette étude cinétique, ces auteurs ont réalisé une étude mécanistique afin d'identifier les produits issus de cette réaction en présence et en absence de NO_X. L'acétone et le formaldéhyde ont été identifiés comme produits majeurs issus de cette réaction en absence de NO_x.

Concernant le 3H3M2B, où le groupement hydroxyle est en position α par rapport au groupement carbonyle, il n'existe que deux études cinétiques de la réaction entre ce composé et les radicaux atmosphériques. Ces deux études ont été réalisées en chambre de simulation atmosphérique à la pression atmosphérique.

- Aschmann et al.[9] ont mesuré la cinétique du 3H3M2B avec les radicaux OH, NO_3 et O_3 et les résultats obtenus confirment que la dégradation de ce composé par voie chimique se fait principalement par sa réaction avec le radical OH. Une constante de vitesse de cette réaction égale à $k_{OH} = (0.94 \pm 0.37)\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ a été obtenue par ces auteurs à 294 ± 2K.
- La deuxième vient d'être publiée (Bouzidi et al.[26]). Dans leur étude, ces auteurs ont déterminé la constante de vitesse de la réaction du 3H3M2B avec OH en fonction de la température (298 K – 356 K). Une constante de vitesse égale à $k_{OH} = (0.76 \pm 0.05)\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ a été obtenue par ces auteurs à la température ambiante.

Tableau 3.1 : Constantes de vitesse des réactions des trois hydroxycétones avec les photo-oxydants atmosphériques (OH, NO_3, O_3) rapportées dans la littérature

Hydroxycétones	k_{OH} /10^{-12} $cm^3molécule^{-1}$ s^{-1}	k_{NO3} /10^{-16} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}	k_{O3} /$10^{-19}cm^3$ $molécule^{-1}$ s^{-1}
4H2B	8.1± 1.8[9] 13.9 ± 2.8[19] 13.1± 3[20]	< 22[9]	<1.1 [9]
4H4M2P	4.0 ± 0.2[21] 4.2[19] 3.6 ± 0.6[12]	/	/
3H3M2B	0.94 ± 0.37[9] 0.76 ± 0.05[26]	< 2 [9]	<1.1 [9]

Comme tous les composés carbonylés, en plus des réactions chimiques avec les photo-oxydants atmosphériques, les hydroxycétones en phase gazeuse sont supposés être dégradés par photolyse sous l'effet du rayonnement solaire. Afin de pouvoir estimer le taux de dégradation de ces composés par photolyse, des études au laboratoire ont été menées pour déterminer les sections efficaces d'absorption des molécules à des longueurs d'onde supérieures à 200 nm. La section efficace d'absorption étant un paramètre essentiel dans la détermination de la constante de photolyse d'une molécule comme expliqué dans le Chapitre 1. Messaadia et al.[27] ont mesuré les sections efficaces d'absorption dans le domaine UV-visible (200 – 360 nm) pour le 4H2B et le 3H3M2B et ont calculé une durée de vie due à la photolyse égale à 0.6 et 0.4 jour pour le

4H2B et le 3H3M2B respectivement en supposant un rendement quantique égale à 1. Magneron et al.[12] ont mesuré les sections efficaces du 4H4M2P dans le domaine UV-visible (234 - 330 nm). En plus, ils ont mesuré sous l'effet du rayonnement solaire un rendement quantique effectif inférieur à 0.2 à partir duquel ils ont conclu que la voie de dégradation du 4H4M2P par photolyse dans la troposphère est négligeable. Très récemment, Bouzidi et al.[26] ont mesuré la constante de photolyse du 3H3M2B sous l'effet des radiations des lampes dans le domaine UV-visible (270-390 nm). Ceci a permis de calculer une durée de vie de cette molécule due à la photolyse allant de 4 à 5 jours.

Ce travail constitue la première étude sur la cinétique de la réaction des hydroxycétones avec le radical OH en utilisant la méthode « absolue » (voir Chapitre 2, paragraphe 2.1.1). Dans la suite de ce chapitre, je décris l'étude cinétique réalisée dans ce travail. Je discute ensuite l'effet de la structure de ces composés sur leur réactivité avec OH et je compare mes résultats avec ceux existants dans la littérature.

3.1 Conditions expérimentales

3.1.1 Principes généraux de la méthode

Les constantes de vitesse « absolues » des réactions des hydroxycétones avec le radical OH ont été déterminées dans ce travail en utilisant deux cellules cryogéniques, l'une en pyrex et l'autre en inox couplées à la technique PLP-LIF (voir Chapitre 2 pour une description détaillée). Il s'agit ici de présenter les conditions expérimentales spécifiques aux réactions des hydroxycétones avec OH qui sont regroupées dans le Tableau 3.2.

Le gaz porteur, H_2O_2 et les hydroxycétones sont introduits dans la cellule à l'aide des débitmètres massiques de type MKS de 5 slm, 100 sccm et 10 à 1000 sccm, respectivement. Le gaz porteur principal (Hélium ou air purifié) est introduit dans le réacteur 25 cm en amont de la zone de détection. Il est évacué en aval de la cellule à l'aide d'une pompe primaire de capacité de 16 m^3/h. Le débit du gaz porteur introduit dans la cellule permet de générer un écoulement continu et lent (typiquement v= 15 - 350 cm/s) à une pression constante tout le long de la cellule. Cette pression est régulée à l'aide d'une vanne située à l'entrée de la pompe.

Tableau 3.2 : Conditions expérimentales utilisées pour l'étude cinétique de la réaction entre les hydroxycétones et OH dans la cellule cryogénique à Rennes

Pression (Torr)	10 - 745
Température (K)	294 - 297
Débit total ($L.min^{-1}atm^{-1}$)	1.5 - 5
Vitesse de l'écoulement ($cm.s^{-1}$)	15 - 350
Fluence du laser de photolyse ($mJ.cm^{-2}pulse^{-1}$)	5 - 40
Fluence du laser sonde ($mJ.cm^{-2}$ $pulse^{-1}$)	0.5 – 1.5
$[OH]_0 \times 10^{11}$ ($molécule.cm^{-3}$)	4 - 14
$[H_2O_2]$ ($molécule.cm^{-3}$)	10^{14}
[hydroxycétone] ($molécule.cm^{-3}$)	$(10 – 1000)\times10^{12}$

Les hydroxycétones sont préalablement purifiées soit à l'azote liquide par plusieurs cycles de piégeage-pompage, soit par distillation fractionnée avant leur introduction dans la cellule. Compte tenu de la pression de vapeur du 3H3M2B relativement élevée (14.8 Torr) (voir section 3.2.1), ce composé a été introduit dans la cellule en phase vapeur en utilisant un mélange dilué (3H3M2B dans l'Hélium) comme expliqué dans le Chapitre 2 avec un rapport de dilution allant de 0,5 à 1%. Les vapeurs du 4H2B, 4H4M2P et H_2O_2 quant à eux, ont été introduits dans la cellule grâce à la circulation d'un faible débit du gaz porteur, régulé par un débitmètre, à travers un bulleur en verre contenant le composé en phase liquide (voir Figure 2.2 du Chapitre 2). Ce système consiste à faire passer le gaz porteur à travers un tube en téflon plongé de quelques centimètres dans le liquide. En sortant du bulleur, le gaz porteur est saturé par les vapeurs du liquide (H_2O_2 ou hydroxycétones). La pression présente dans le bulleur contenant le liquide, est mesurée à l'aide de jauges de pression 626B-MKS 100 - 1000 Torr. La pression de vapeur des réactifs liquides est un élément crucial dans la détermination de la concentration des réactifs introduite dans la cellule (voir équation (2.14)). Pour cette raison, la température du bulleur contenant l'hydroxycétone est contrôlée régulièrement durant l'expérience à l'aide d'une sonde adhésive collée à la surface du bulleur afin de déterminer sa pression de vapeur saturante en temps réel en se servant des équations d'Antoine comme expliqué plus tard dans ce chapitre.

Comme décrit dans le Chapitre 2, le radical OH est généré par photolyse à 266 nm à l'aide d'un laser pulsé à 10 Hz. La détection de sa fluorescence, suite à son excitation à l'aide d'un laser à colorant à 282 nm, est collectée à l'aide d'un photomultiplicateur placé au milieu de la cellule perpendiculairement à l'axe des faisceaux lasers. Ces derniers passent colinéairement dans la cellule en pyrex. Quant à la cellule en inox, les faisceaux sont croisés (le laser de photolyse est colinéaire à l'écoulement). L'ordre de grandeur de la fluence des lasers utilisés varie de 5 à 40 $mJcm^{-2}pulse^{-1}$ pour le laser de photolyse et de 0.5 à 1.5 $mJcm^{-2}pulse^{-1}$ pour le laser sonde. Les énergies de ces lasers sont mesurées avec des puissancemètres adéquats à chaque gamme d'énergie. Toutes les expériences ont été effectuées sous les conditions de pseudo-premier ordre : [hydroxycétone] >> $[OH]_0$. La concentration du radical OH ($[OH]_0$) dépend de l'énergie du laser de photolyse et de la concentration de H_2O_2 introduite. Cette concentration varie de 4×10^{11} à 14×10^{11} molécule.cm^{-3} pendant nos expériences et elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$[OH]_0 = 5 \times 10^{12} \times \lambda \times F_l \times \sigma \times \emptyset \times [H_2O_2] \tag{3.1}$$

où λ est la longueur d'onde (266 nm), F_l est la fluence du laser de photolyse ($mJ.cm^{-2}pulse^{-1}$), σ est la section efficace d'absorption de H_2O_2 à 265 nm[28] (σ =4.2×10^{-20} cm^2.$molécule^{-1}$ supposé égale à celle à 266 nm), $\emptyset$=2 est le rendement quantique de la photodissociation de H_2O_2 (recommandé à 248 nm[28]) et $[H_2O_2]$ est la concentration de H_2O_2 introduite dans la cellule et calculée à partir de l'équation (2.14). Cette valeur est de l'ordre de 10^{14} molécule.cm^{-3}.

Avant de commencer chaque expérience, la vitesse de l'écoulement est optimisée de façon à ce que le mélange gazeux dans la cellule soit renouvelé entre deux tirs lasers. Ceci permet d'éviter l'accumulation des produits de photolyse ou de la réaction chimique.

3.1.2 Mesures préliminaires

3.1.2.1 Préparation et purification des réactifs

L'Hélium et l'air ont été utilisés comme gaz porteur durant les expériences. Ils sont fournis par Air liquide avec une pureté de 99.995%. Ces gaz sont introduits dans la cellule sans aucune purification supplémentaire. H_2O_2, utilisé comme précurseur de OH, est fourni par Sigma Aldrich sous forme d'une solution contenant 50% de H_2O. Avant de commencer les études

cinétiques, la solution de H_2O_2 a été purifiée grâce à un cycle de barbottage à température ambiante de l'Hélium dans la solution de H_2O_2/H_2O pendant plusieurs jours afin d'éliminer l'eau de la solution ($P_{v\ H2O\ à\ 20°C}$= 17.55 Torr, $P_{v\ H2O2\ à\ 20°C}$= 2.25 Torr). La composition finale de cette solution est ensuite mesurée par titration avec une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$). La concentration de H_2O_2 est typiquement égale à 75% après cette opération.

Comme mentionné précédemment, la pression de vapeur saturante de ces hydroxycétones est un élément clé dans la détermination de la constante de vitesse de leur réaction avec OH (voir équation (2.14)). Pour cette raison, ces composés doivent être d'une pureté très élevée. Pour ce faire, ces composés ont été purifiés avant les expériences afin d'éliminer toute éventuelle impureté qui pourrait être une source d'erreur dans la détermination de la concentration des réactifs et en conséquence de la constante de vitesse. Dans un premier temps, nous avons analysé en GC-MS le 4H2B et le 4H4M2P commercialisés à l'Ecole de Chimie de Rennes en utilisant une colonne de type DB5ms afin d'identifier leur degré de pureté. Des puretés de 89.27 % pour le 4H2B et 87.50 % pour le 4H4M2P ont été obtenues. Afin d'améliorer le degré de pureté de ces composés, nous avons purifié ces mêmes échantillons par distillation fractionnée sous pression réduite de 15 Torr et en utilisant une colonne vigreux. La fraction distillée obtenue pour chacun des hydroxycétones a été analysée de nouveau en GC-MS et des puretés de 98 % pour le 4H2B et de 92 % pour le 4H4M2P ont été obtenues. Par ailleurs, le 3H3M2B est utilisé tel quel avec sa pureté commerciale de 95 %. Le Tableau 3.3 résume les degrés de pureté des hydroxycétones bruts ainsi que ceux obtenus après la purification et leurs impuretés.

Tableau 3.3: Degré de pureté des hydroxycétones analysés en GC-MS avant et après leur distillation ainsi que leurs principales impuretés

Hydroxycétone	Pureté brut %	Impuretés identifiées en GC-MS	$T_{distillation}$ (°C)	Pureté finale %
4H2B	89.27	2-butanone-4-acétyloxy 4H4M2P Méthyl éthyle cétone 0.13%	86 - 87	98
4H4M2P	87.5	4-méthyl-3-pentène-2-one	64	92

3.1.2.2 Mesure de pression de vapeur

Il existe peu de données dans la littérature sur la pression de vapeur du 4H2B et du 3H3M2B. Nous avons mesuré la pression de vapeur du 4H2B à Rennes et au Laboratoire des Sciences Analytiques LSA à l'Université de Claude Bernard à Lyon et celle du 3H3M2B uniquement au Laboratoire LSA - Lyon. Ce laboratoire spécialiste dans la mesure de pression de vapeur dispose d'un montage expérimental très précis et élaboré décrit dans le paragraphe suivant. Quant aux mesures effectuées à Rennes, elles ont été réalisées à l'aide d'un dispositif que j'ai installé durant ma thèse. Concernant le 4H4M2P, la pression de vapeur est rapportée en fonction de la température dans la base de données Detherm Database sans la possibilité de remonter aux travaux originaux[29].

Protocole expérimental au LSA à l'Université de Claude Bernard - Lyon

Le dispositif expérimental disponible au LSA utilisé dans ce travail est de type « statique » (Figure 3.1). Il est constitué d'une cellule de mesure (E) connectée à l'ampoule (A) dans laquelle se trouve l'hydroxycétone à étudier en phase liquide, une cellule de dégazage (C), un réfrigérant, une jauge de pression différentielle (MKS, de type 670-616A) et une jauge de pression absolue de type Rosemount. Ces différentes parties sont isolées par des vannes[30-32]. L'ensemble est connecté à un système de pompage et un piège à azote liquide. Le vide primaire est assuré par une pompe à palette à deux étages : vide limite (10^{-3} Torr), le vide secondaire par une pompe à diffusion d'huile (vide limite 10^{-6} Torr). Le piège à azote liquide placé entre les pompes et le reste du montage évite aux vapeurs de contaminer l'huile des pompes.

La veille de l'expérience, l'échantillon à étudier est introduit dans l'ampoule (A). La vanne V_1 étant fermée, le reste du dispositif est soumis à un vide poussé (10^{-6} Torr) pendant toute la nuit afin d'éliminer l'air et toute trace de produits piégés dans les canalisations et sur les parois des différentes cellules. Pour favoriser la désorption, le dispositif de dégazage ainsi que la cellule de mesure sont chauffés à l'aide de cordons chauffants. Le dégazage de l'appareil se justifie par le fait que les mesures à effectuer nécessitent une grande précision sur la pression de vapeur des composés étudiés. Après l'ouverture de la vanne V_1 et la fermeture de la vanne V_2, l'échantillon à étudier présent dans l'ampoule (A) est transféré dans l'ampoule (C) pour effectuer le dégazage de l'échantillon afin d'éliminer toute traces d'impuretés présentes dans l'échantillon et qui peuvent être une source d'erreur sur la mesure de pression de vapeur. L'ampoule (A) est ensuite

remplacée par une électrovanne reliée à une pompe assurant un vide de 10^{-3} Torr. Le liquide est ensuite porté à ébullition grâce aux cordons chauffants positionnés sur la partie inférieure de (C) et sur V_2. Le dégazage s'effectue en déclenchant l'ouverture de l'électrovanne pendant environ 1 minute. Cette opération est répétée entre 5 et 10 fois à des intervalles de quelques secondes. La circulation d'eau froide du réfringent placé au-dessus de la cellule (C) assure la condensation des vapeurs de l'échantillon afin d'éviter sa perte. L'échantillon est analysé en GC-MS avant et après le dégazage. Une fois que l'opération du dégazage est effectuée, l'échantillon est transféré dans la cellule de mesure (E). Le transfert n'est effectué que lorsque le liquide est à température ambiante. Avant la mesure de la pression de vapeur de l'échantillon, un contrôle de la bonne tenue en statique au vide de l'appareil s'impose (une pression limite stable). La mesure de la pression de vapeur de l'échantillon à étudier se fait de la manière suivante:

- La cellule de mesure (E) contenant l'échantillon est immergée dans un bain thermorégulé (B) dont la température est mesurée d'une manière précise par un thermocouple cuivre-constantan préalablement calibré.
- Les vapeurs de l'échantillon sont transférées vers la partie mesure du capteur différentiel en ouvrant la vanne V_3. Ce capteur permet d'effectuer des mesures entre 10^{-3} et 10 Torr.
- On attend que l'équilibre thermodynamique soit atteint après 20 minutes environ.
- La pression est notée toutes les minutes jusqu'à stabilisation. La différence de pression ΔP entre la partie de mesure du capteur P_m et la partie référence P_R est notée. Cette dernière est soumise à un vide poussé, la pression résiduelle P_R est égale à 10^{-6} Torr $\Delta P \sim P_m$.
- La température de l'échantillon est notée.
- Lorsque la pression est stable, la valeur de la pression de vapeur de l'échantillon est notée. Après chaque mesure, un rinçage soigné des ampoules de dégazage et de la cellule de mesure est effectué afin d'éliminer toutes traces de produits dans le système. L'ensemble du dispositif est soumis à un pompage secondaire (10^{-6} Torr). Des cordons chauffants, adaptés sur la cellule de mesure et les ampoules de dégazage favorisent la désorption.

L'incertitude sur les valeurs de pression de vapeur obtenues a été calculée comme suit : $\sigma(T)$ =0.02 K avec $254 \leq T(K) \leq 323$; $\sigma(\Delta P)$ =0.001 Torr + 0.03 ΔP si $\Delta P \leq 5$ et $\sigma(\Delta P)$=0.01ΔP(Torr) avec 5≤ $\Delta P(Torr)$ ≤10.

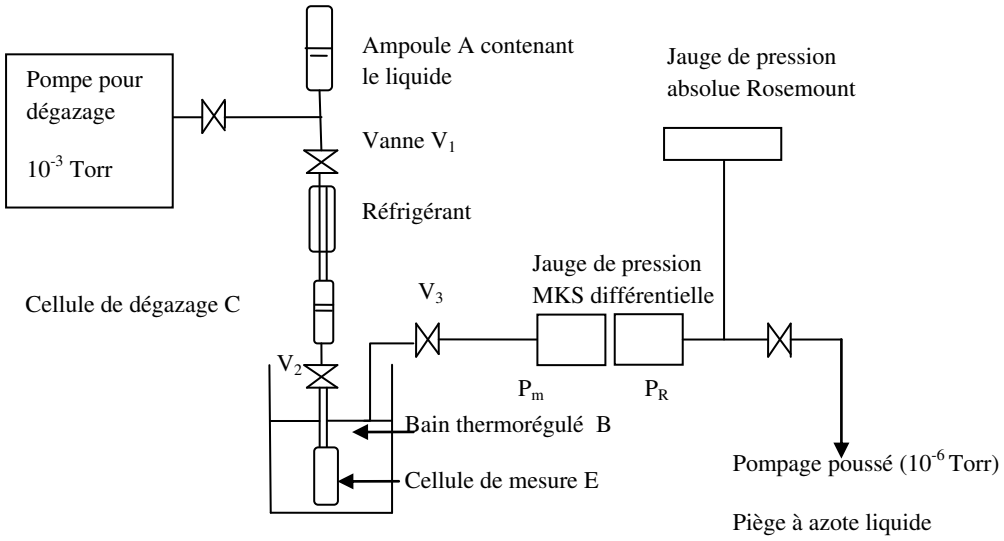


Figure 3.1: Dispositif expérimental pour la mesure de la pression de vapeur au LSA – Lyon

Mesure de la pression de vapeur à Rennes

En parallèle aux mesures effectuées à Lyon, j'ai développé à Rennes un dispositif expérimental permettant la mesure de pression de vapeur des hydroxycétones en fonction de la température allant de 233 K à 303 K (Figure 3.2). Ce dispositif est constitué d'une cellule en verre contenant l'échantillon purifié préalablement par distillation fractionnée. Cette cellule est reliée d'une part à une jauge de pression (1 à 100 Torr) de type MKS 626B interfacée à l'ordinateur et d'autre part, à un système de pompage primaire de capacité 16 m^3/h isolé de l'échantillon par une vanne. La cellule contenant l'échantillon est plongée dans un bain d'éthanol ou d'eau thermostaté à la température désirée. La régulation de la température du bain est assurée par un cryostat de type LAUDA RP 890 (C) (la variation de température est ±0.05°C). Premièrement, l'échantillon est porté à ébullition sous vide jusqu'à atteindre une pression minimale stable. Ensuite, le pompage est arrêté et la variation de la pression en fonction du temps est enregistrée à l'aide d'un programme d'acquisition Labview développé pendant ma

thèse. La Figure 3.3 montre un exemple d'acquisition enregistré lors de la mesure de la pression de vapeur du 4H2B à une température égale à 296 K. La variation initialement non linéaire de cette courbe est transitoire et provient du déséquilibre thermodynamique de l'échantillon présent dans la cellule de mesure. L'effet de ce phénomène se réduit progressivement jusqu'à ce que la variation de la pression devienne linéaire en fonction du temps. Cette variation linéaire est due aux microfuites présentes dans l'ensemble du système et qui sont préalablement mesurées. La partie linéaire est ensuite lissée et extrapolée à un temps égal à 0 afin d'extraire la pression de vapeur saturante de l'échantillon étudié. La valeur à laquelle la droite linéaire coupe l'axe des ordonnées correspond à la pression de vapeur saturante de l'échantillon. Ce dispositif expérimental ainsi que le protocole suivi ont été étalonnés par la mesure de pression de vapeur de l'eau. Un écart de 0.2 à 4% a été obtenu entre les valeurs mesurées à Rennes et celles de la littérature sur une gamme de température allant de 253 K à 293 K.

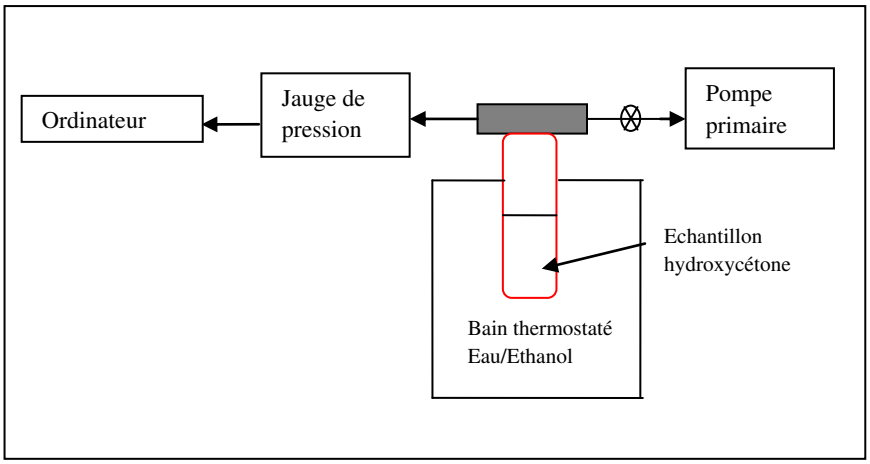


Figure 3.2: Dispositif expérimental pour la mesure de la pression de vapeur à Rennes

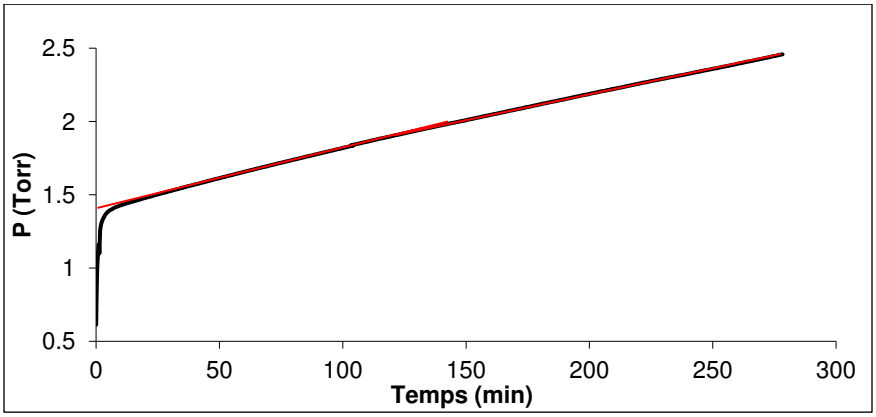


Figure 3.3 : Exemple de la variation de la pression en fonction du temps (composé 4H2B, T=296 K ; P_v=1.4 Torr).

L'incertitude totale sur ces mesures est liée à deux sources d'erreurs. Les erreurs statistiques correspondent à la dispersion des points expérimentaux autour de la droite de lissage de la partie linéaire de la courbe de la Figure 3.3 qui est de la forme $y = ax + b$ où b est la pression de vapeur saturante du composé étudié. Les valeurs des erreurs statistiques varient de 2 à 14 %.

Les erreurs systématiques proviennent de la variation de la température et des éventuelles impuretés restantes dans l'échantillon. Ces erreurs sont estimées dans notre cas à 10 %. L'erreur totale sur la pression de vapeur mesurée à Rennes : $\sigma_{totale} = \sqrt{\sigma_{b\,stat}^2 + \sigma_{syst}^2}$

3.1.2.3 Mesure du rendement de formation de OH issu de la photodissociation de l'hydroxycétone

Les hydroxycétones présentent une absorption relativement élevée (10^{-20} cm^2.molécule^{-1}) dans le domaine UV-visible[27]. Afin d'évaluer toute éventuelle perte des hydroxycétones par photodissociation à 266 nm lors des études cinétiques et toute éventuelle production de OH à l'issu de cette photodissociation, j'ai mesuré le rendement de formation de OH issu de cette photodissociation en utilisant la technique PLP-LIF décrite dans le Chapitre 2. Durant ces expériences, les signaux de OH provenant de l'hydroxycétone et de H_2O_2 ont été mesurés en maintenant la pression totale et la fluence de laser de photolyse constantes. Tout d'abord, nous avons introduit dans la cellule une concentration connue de H_2O_2 allant de 1×10^{14} à 9×10^{14} molécules.cm^{-3}. La décroissance LIF du signal de fluorescence de OH a été enregistrée, et le lissage de cette décroissance LIF est extrapolé à $\Delta t=0$ afin de déterminer l'intensité du signal au temps t=0. Nous avons ensuite remplacé H_2O_2 par l'hydroxycétone qui est introduit dans la cellule avec une concentration allant de (1 à 100) $\times10^{14}$ molécule.cm^{-3} et nous avons effectué le même traitement que pour H_2O_2. Ces tests ont été réalisés avec l'Hélium comme gaz porteur avec une pression totale d'écoulement allant de 5 à 80 Torr. Le signal à vide (Hélium seul dans la cellule) ainsi que la lumière diffusée ont été soustraits du signal de OH en présence de H_2O_2 et de l'hydroxycétone. En se basant sur l'équation (3.1), les rendements quantiques de OH issus de la photodissociation de H_2O_2 et des hydroxycétones à 266 nm sont exprimés par les équations suivantes :

$$S_{H_2O_2}^{OH} \propto 5 \times 10^{12} \times \lambda \times F_l \times \varphi_{H_2O_2}^{OH} \times \sigma_{H_2O_2} \times [H_2O_2]$$

(3.2)

$$S^{OH}_{hydroxycétone} \propto 5 \times 10^{12} \times \lambda \times F_l \times \varphi^{OH}_{hydroxycétone} \times \sigma_{hydroxycétone} \times [hydroxycétone]$$

(3.3)

Le rapport de ces deux équations nous a permis d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{S^{OH}_{H_2O_2}}{S^{OH}_{hydroxycétone}} \propto \frac{\varphi^{OH}_{H_2O_2}}{\varphi^{OH}_{hydroxycétone}} \times \frac{\sigma_{H_2O_2}}{\sigma_{hydroxycétone}} \times \frac{[H_2O_2]}{[hydroxycétone]}$$

$$\frac{\varphi^{OH}_{hydroxycétone}}{\varphi^{OH}_{H_2O_2}} \propto \frac{S^{OH}_{hydroxycétone}}{S^{OH}_{H_2O_2}} \times \frac{\sigma_{H_2O_2}}{\sigma_{hydroxycétone}} \times \frac{[H_2O_2]}{[hydroxycétone]} \quad (3.4)$$

où $S^{OH}_{hydroxycétone}$ et S^{OH}_{H2O2} sont les intensités du signal de OH au temps initial obtenus à partir de la photodissociation de l'hydroxycétone et de H_2O_2 à 266 nm, respectivement, $[hydroxycétone]$ et $[H_2O_2]$ sont les concentrations de l'hydroxycétone et de H_2O_2 introduites dans la cellule, respectivement. $\sigma_{hydroxcétone}$ et σ_{H2O2} (4.2×10^{-20} cm^2 molecule^{-1} [28]) sont les sections efficaces d'absorption de l'hydroxycétone et de H_2O_2 à 266 nm, respectivement et $\phi^{OH}_{hydroxycétone}$ et ϕ^{OH}_{H2O2} (= 2) sont les rendements quantiques de l'hydroxycétone et H_2O_2, respectivement.

Les sections efficaces d'absorption des hydroxycétones à 266 nm utilisées dans l'équation sont égales à:

$\sigma_{4H2B} = 4.94\times10^{-20}$ cm^2 molécule^{-1} à 266 nm [27] (Incertitude estimée entre 10 % et 25 %)

$\sigma_{3H3M2B} = 5.33\times10^{-20}$ cm^2 molécule^{-1} à 266 nm[27] (Incertitude estimée entre 10 % et 25 %)

$\sigma_{4H4M2P} = 7.07\times10^{-20}$ cm^2 molécule^{-1} à 266 nm[12]

A partir de l'équation (3.4), on peut tracer une droite représentant $\frac{S^{OH}_{hydroxycétone}}{S^{OH}_{H_2O_2}}$ en fonction de $\frac{[hydroxycétone]}{[H_2O_2]}$ dont la pente est égale à $\frac{\phi^{OH}_{hydroxycétone}}{\phi^{OH}_{H_2O_2}} \times \frac{\sigma_{hydroxycétone}}{\sigma_{H_2O_2}}$ qui permet d'extraire $\phi^{OH}_{hydroxycétone}$ qu'on cherche à déterminer.

3.2 Résultats

3.2.1 Mesures de pression de vapeur

4H2B:

Une seule donnée sur la pression de vapeur du 4H2B existe dans la littérature. Elle est rapportée par Gmelhing et al.[29], dans la base de données Detherm Database (DDB). Dans cette référence, une équation d'Antoine est indiquée pour le 4H2B sur une gamme de température allant de 311.15 K à 362.15 K, est supérieure à la température à laquelle les études cinétiques ont été réalisées dans ce travail. Pour cette raison, la mesure de pression de vapeur du 4H2B a été effectuée expérimentalement à Lyon et à Rennes dans le cadre de cette thèse. Dans le Tableau 3.4-a sont présentées les valeurs de pression de vapeur du 4H2B obtenues expérimentalement à Lyon en fonction de la température.

Ces valeurs varient de 0.056 à 7.1 Torr dans le Tableau 3.4 sur une gamme de température allant de 253.9 K à 323 K. Elles ont permis d'extraire une équation d'Antoine de la forme :

$$log_{10}P(Torr) = A - \frac{B}{C + T(°C)} \tag{3.5}$$

avec A= 8.03 ± 0.163 ; B (°C)= 2197 ± 88 et C (°C)= 255 ± 5 à partir de laquelle une valeur de pression de vapeur du 4H2B de (1.25 ± 0.04) Torr à 294 K est obtenue. C'est cette valeur que nous avons utilisé pour nos études cinétiques effectuées à 294 K.

En parallèle, j'ai effectué la mesure de pression de vapeur du 4H2B à Rennes à différentes températures allant de 268 K à 296 K à l'aide du dispositif décrit dans le paragraphe 3.1.2.2 de ce chapitre. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 3.4-b. L'écart entre les valeurs obtenues à Rennes et celles obtenues à Lyon à partir de l'équation (3.5) varie entre 1.4 et 18 %. Compte tenu de cet écart, nous avons retenu les valeurs obtenues à Lyon mesurées à l'aide d'un dispositif expérimental dédié et éprouvé depuis de nombreuses années. Des améliorations du montage développé à Rennes sont prévues sur le court terme, en terme de vide et dégazage permettant ainsi d'obtenir des valeurs avec une meilleure précision.

Tableau 3.4 : a) Pressions de vapeur obtenues expérimentalement pour le 4H2B en fonction de la température à Lyon et b) pressions de vapeur obtenues expérimentalement à Rennes comparées aux valeurs extraites de l'équation d'Antoine obtenue à Lyon.

a)

T_{exp} /K	Pv_{exp}/Torr (Lyon)
253.90	0.0565
262.89	0.122
272.85	0.275
282.87	0.589
292.96	1.16
302.96	2.19
302.97	2.21
313.02	4.06
313.02	4.04
323.08	7.08
323.09	7.11

b)

T_{exp} /K	Pv_{exp}/Torr (Rennes)	$Pv_{calculé}$*/Torr (Lyon)	*Ecart %*
268	0.16 ± 0.02	0.17	6
288	0.64 ± 0.06	0.78	18
293	0.95 ± 0.1	1.10	15
296	1.36 ± 0.14	1.34	1.4

*Valeur calculée à partir de l'équation (3.5)

3H3M2B

Pour le 3H3M2B, une seule étude de pression de vapeur de cette molécule existe dans la littérature[33]. Conner et al.[33] ont mesuré la pression de vapeur du système binaire eau-3H3M2B sur une gamme de température allant de 317.7 K à 418.7 K. Les expériences menées par ces auteurs ont permis d'extraire une équation de Clausius-Clapeyron dans cette gamme de température de la forme : $logP = 8.041 - \frac{2148}{T}$ où P est la pression en Torr et T la température en K. Comme pour le 4H2B, les pressions de vapeur du 3H3M2B ont été mesurées à Lyon en fonction de la température et elles sont présentées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Pressions de vapeur obtenues expérimentalement pour le 3H3M2B à Lyon

T_{exp} /K	Pv_{exp}/Torr (Lyon)
262.74	1.58
272.89	3.45
282.99	7.13
292.99	13.57
313.09	45.32
333.08	126.47
353.13	304.9

Ces valeurs ont permis d'extraire une équation d'Antoine où A= (8.244±0.114) ; B(°C)= (1832.9±62.98) et C(°C)= (238.137±4.67).

4H4M2P

La pression de vapeur du 4H4M2P a été rapportée en fonction de la température par Gmelhing et al.[29] dans la base de données Detherm Database (DDB). Lors de nos études cinétiques, nous avons utilisé une valeur égale à 1.25 Torr à 297 K extraite à partir de l'équation d'Antoine trouvée par Gmehling et al.[29] où A= 8.18122 Torr; B (°C)= 2218.83 et C (°C)= 250.534 sur la gamme de température allant de 295.15 K à 441.15 K.

3.2.2 Mesure du rendement de formation de OH

Comme mentionné précédemment, le rendement de formation de OH issu de la photodissociation des hydroxycétones étudiés dans ce travail a été mesuré par rapport à la photolyse de H_2O_2. Le Tableau 3.6 résume les valeurs des rendements de formation de OH par la photodissociation des hydroxycétones ainsi que les conditions expérimentales correspondants à chaque expérience.

Tableau 3.6 : Rendements de formation obtenus dans ce travail pour les trois hydroxycétones et les conditions expérimentales utilisées

Hydroxycétone	P (Torr)	F_l (mJ.cm^{-2}.pulse^{-1})	$\emptyset^{OH}_{hydcét}$ (%)
4H2B	5 et 20	19	0.3 ± 0.28
3H3M2B	5; 10 et 80	37	31.2 ± 5.50
4H4M2P	5 et 20	12	1.1 ± 0.25

Les Figures 3.4 a-c montrent les droites représentant la variation du rapport $\frac{S^{OH}_{hydroxycétone}}{S^{OH}_{H_2O_2}}$ en fonction du rapport $\frac{[hydroxycétone]}{[H_2O_2]}$ pour les trois hydroxycétones étudiés. Les rendements de formation de OH ($\emptyset^{OH}_{hydroxycétone}$) obtenus sont : 0.3%, 31.2% et 1.1% pour 4H2B, 3H3M2B et 4H4M2P, respectivement dans nos conditions expérimentales. Ces résultats constituent la première détermination du rendement de formation de OH par la photodissociation des hydroxycétones à 266 nm. Comme le montrent les résultats obtenus, la formation de OH à partir de la photodissociation du 4H2B et du 4H4M2P à 266 nm est négligeable dans nos conditions expérimentales. Cependant, le rendement de formation de OH issu de la photodissociation du 3H3M2B à 266 nm s'est avéré important (31.2%) indiquant que la photodissociation du 3H3M2B à 266 nm est une source de production de OH. De ce fait, pendant nos études cinétiques, nous avons remplacé H_2O_2 par le 3H3M2B pour produire OH.

L'incertitude totale sur la valeur du rendement de formation dépend des erreurs systématiques et des erreurs statistiques. Les erreurs statistiques proviennent de la dispersion des points expérimentaux autour des droites des Figures 3.4 a-c. Ces valeurs résultent de l'erreur extraite des analyses de moindres carrés des données expérimentales présentées dans ces figures multipliées par le facteur de Student « t » approprié pour la mesure qui représente l'intervalle où se trouve 95% de la distribution. Les erreurs statistiques dues au lissage des décroissances LIF de OH dans le cas de H_2O_2 et de l'hydroxycétone sont représentées par les barres d'erreurs sur chaque point des droites. L'erreur statistique totale est estimée à 28%.

Les erreurs systématiques quant à elles proviennent de la mesure des concentrations de H_2O_2 et de l'hydroxycétone introduites dans la cellule, de l'incertitude sur les valeurs utilisées

des sections efficaces à 266 nm de chaque hydroxycétone et celle du rendement quantique de OH provenant de H_2O_2 à 266 nm. Ces erreurs sont estimées à 20 %.

En tenant compte de toutes ces erreurs, l'erreur totale du rendement de formation de OH issu de la photodissociation des hydroxycétones est estimée à 34 %.

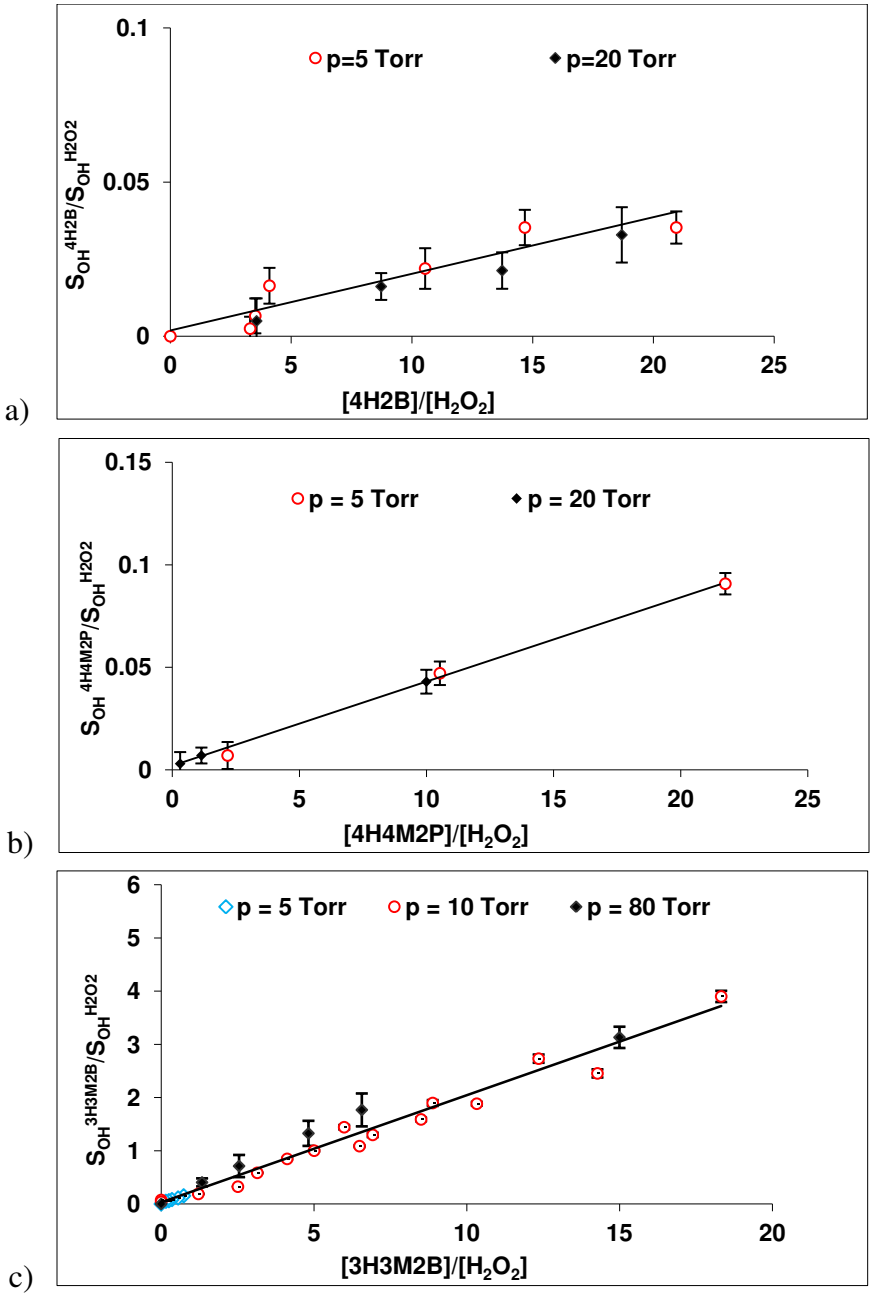


Figure 3.4 : Variation du rapport du signal OH dû à la photolyse de H_2O_2 et des hydroxycétones à 266 nm en fonction du rapport de la concentration de l'hydroxycétone et H_2O_2 à différentes pressions

3.2.3 Détermination des constantes de vitesse

Comme déjà mentionné, j'ai réalisé l'étude cinétique des trois hydroxycétones avec le radical OH à température ambiante et en fonction de la pression allant de 10 à 745 Torr en utilisant l'Hélium ou l'air purifié comme gaz porteur. Les expériences ont été effectuées dans les conditions de pseudo-premier ordre où l'hydroxycétone est en large excès par rapport au radical OH. Ce dernier a été produit soit par photolyse de H_2O_2 (réaction avec 4H2B et 4H4M2P), soit par photolyse du 3H3M2B (réaction du 3H3M2B).

D'une manière générale, dans les réacteurs à écoulement lent comme celui présent dans la cellule cryogénique, la vitesse de l'écoulement doit être suffisamment rapide pour permettre au mélange gazeux de se renouveler entre deux tirs lasers consécutifs. De ce fait, cette condition a été parfaitement respectée lors des études de la réaction de OH avec le 3H3M2B qui est une source de OH par photodissociation à 266 nm.

La Figure 3.5 présente un exemple de la décroissance du signal de fluorescence qui est proportionnel à la concentration du radical OH dans la cellule en fonction du délai de temps entre le laser de photolyse et le laser sonde en présence d'une concentration de 4H2B égale à 8.12×10^{14} molécule.cm^{-3}. Le lissage de cette décroissance (trait rouge) a permis d'extraire une constante de vitesse de pseudo-premier ordre (k_{1st}) de 4460 s^{-1}. L'évolution des k_{1st} obtenues en fonction de la concentration du 4H2B est présentée par une droite linéaire dans la Figure 3.6. La pente de cette droite est égale à la constante de vitesse de la réaction de $(4.7 \pm 1.2)\times10^{-12}$ cm^{3}molécule^{-1}s^{-1}. Celle-ci a été déterminée par la mesure de 10 valeurs de k_{1st} en variant la concentration de l'hydroxycétone de 26×10^{12} à 1.5×10^{15} molécule.cm^{-3}. Les barres d'erreur sur chaque point de la Figure 3.7 représentent les erreurs statistiques dues à la dispersion des points expérimentaux autour du lissage de la décroissance (voir Chapitre 2).

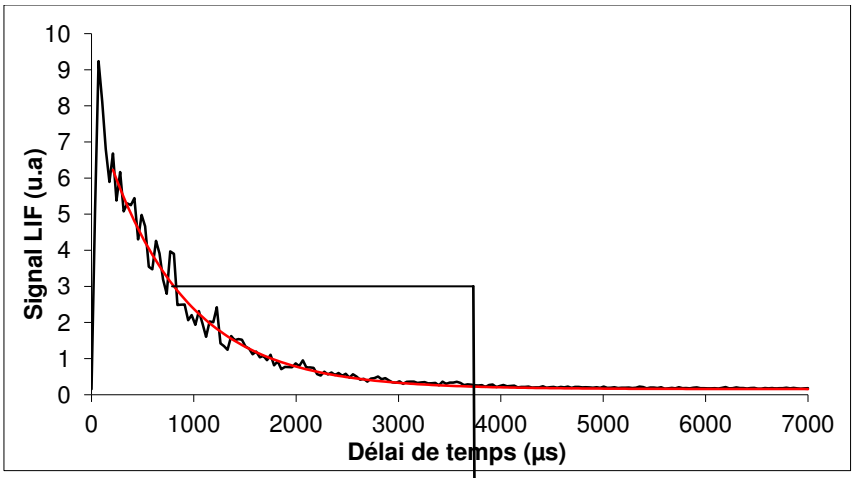


Figure 3.5 : Décroissance LIF du signal de fluorescence de OH ; P= 40 Torr, T=294 K, $[OH]_0$= 9.2×10^{11} radical cm^{-3}, [4H2B]= 812×10^{12} molécule.cm^{-3}, gaz porteur: air

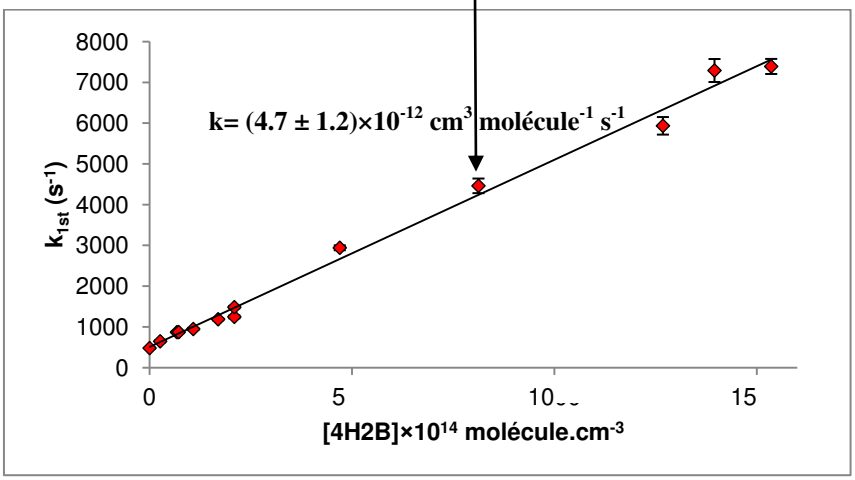


Figure 3.6 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration du 4H2B : P= 40 Torr, T=294 K, [4H2B]= (26 – 1535)×10^{12} molécule cm^{-3}, $[OH]_0$= (4.4 – 4.8)×10^{11} molécule cm^{-3}, gaz porteur: He

Le Tableau 3.7 présente les conditions expérimentales utilisées pour l'étude cinétique de chaque hydroxycétone ainsi que les constantes de vitesse obtenues dans ce travail.

Tableau 3.7 : Conditions expérimentales utilisées dans les études cinétiques des trois hydroxycétones à température ambiante et les constantes de vitesse obtenues. Le gaz porteur est [a] l'hélium ou [b] l'air, *moyenne calculée de (2.28) et (2.29)

4H2B + OH

P/Torr	Q_{tot} /$cm^3 min^{-1} atm^{-1}$	$V_{écoulement}$ /cm s^{-1}	F_l /mJ cm^{-2} $pulse^{-1}$	$[OH]_0 \times 10^{11}$ /molécule cm^{-3}	$[4H2B] \times 10^{14}$ /molécule cm^{-3}	$k.10^{-12}$ /cm^3molécule$^{-1}s^{-1}$
10[a]	1500	289	16.6	5.3 - 5.8	0.39 – 11.4	4.2 ± 1.1
20[a]	1850	178	5.1	4.4 - 4.8	0.26 - 15.3	4.7 ± 1.2
40[a]	1500	72	19.1	13 - 14	5.9 - 17.9	6.3 ± 1.5
40[a]	3100	150	12.7	4.5 - 4.7	4.8 - 14.8	4.6 ± 1.2
40[a]	1850	89	12.7	5.5 - 5.8	7.3 - 22	4.6 ± 1.1
40[b]	1850	89	12.7	8.5 - 9.5	4.75 - 22.6	4.1 ± 1.3
						4.78 ± 1.3*
80[a]	1850	45	8.9	5.2 - 5.7	0.45 - 23.8	5.2 ± 1.2
330[a]	2500	15	12.7	6.1 - 6.5	6.1 - 22.8	4.2 ± 1.2

4H4M2P + OH

P/Torr	Q_{tot} /$cm^3 min^{-1}.atm^{-1}$	$V_{écoulement}$ /$cm.s^{-1}$	F_l /$mJcm^{-2}pulse^{-1}$	$[OH]_0 \times 10^{11}$ /molécule.cm^{-3}	$[4H4M2P] \times 10^{14}$ /molécule.cm^{-3}	$k.10^{-12}$ /cm^3molécule$^{-1}s^{-1}$
10[a]	1442	378	5	5.45	0.25 – 35.5	3.89 ± 1.19
20[a]	1442	188	19	20.2	0.34 - 36.6	5.01 ± 1.52
40[a]	1442	94	19	29	1.19 - 36.6	5.87 ± 1.92
80[a]	1442	47	19	23.7	0.4 - 29	5 ± 1.5
745[a]	1442	5	7	13.2	0.33 - 91	5.52 ± 2.02
10[b]	1442	378	12	93	0.3 - 15.4	4.45 ± 1.4
20[b]	1442	188	7	1.067	0.41 - 28.5	5.16 ± 1.66
40[b]	1442	94	5	84.5	0.47 - 34.7	5.66 ± 1.86
80[b]	1442	47	5	88.7	0.5 - 32.5	4.73 ± 1.7
105[a]	1442	36	5	88.2	0.5 - 33	4.52 ± 1.67

3H3M2B + OH

P/Torr	Q_{tot} /$cm^3min^{-1}.atm^{-1}$	$V_{écoulement}$ /$cm.s^{-1}$	F_l /$mJcm^{-2}pulse^{-1}$	[3H3M2B]×10^{14} /molécule.cm^{-3}	k.10^{-13} /cm^3molécule$^{-1}s^{-1}$
5[a]	500	260	37	2 - 10	4.9 ± 1
5[a]	500	260	37	3 - 20	5.5 ± 1.1
					5.17 ± 1.05*
10[a]	1000	258	37	1.07 - 10	3.5 ± 1.1
10[a]	1000	258	37	2.53 - 19	3.6 ± 1.1
10[a]	1000	258	37	1.6 - 13	4.4 ± 1.2
					3.8 ± 1.13*
20[a]	2000	258	37	1.1 – 11.2	4.3 ± 1.3
20[a]	2000	258	37	2.53 - 19	5.1 ± 1.2
					4.73 ± 1.25*
40[a]	4500	290	37	2.1 - 14	5.1 ± 0.9
40[a]	4500	290	37	1.8 - 12	4.7 ± 0.9
40[a]	4500	290	37	0.73 - 8.7	4.9 ± 1.1
40[a]	4500	290	37	1.57 – 10.8	5.5 ± 1.3
					4.99 ± 1.06*
80[a]	7500	290	37	0.77 - 8.8	4.8 ± 1.2
80[a]	7500	227	37	1.2 - 5.3	5.1 ± 1.2
					4.95 ± 1.2*

La variation de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration des hydroxycétones est représentée en Annexe 3.1, 3.2, 3.3 pour le 4H2B, 4H4M2P, 3H3M2B en fonction de la pression (5 - 745 Torr). Dans le cas où il existe plusieurs expériences pour une même pression, le graphique présenté dans les annexes correspond à une seule expérience. Dans les Figure 3.7 a-c, un exemple de ces variations est montré pour chacun

des trois composés étudiés à P =10 Torr. Les Figure 3.8 a-c montrent la variation de k_{1st} en fonction de la concentration de chaque hydroxycétone pour les différentes pressions regroupées.

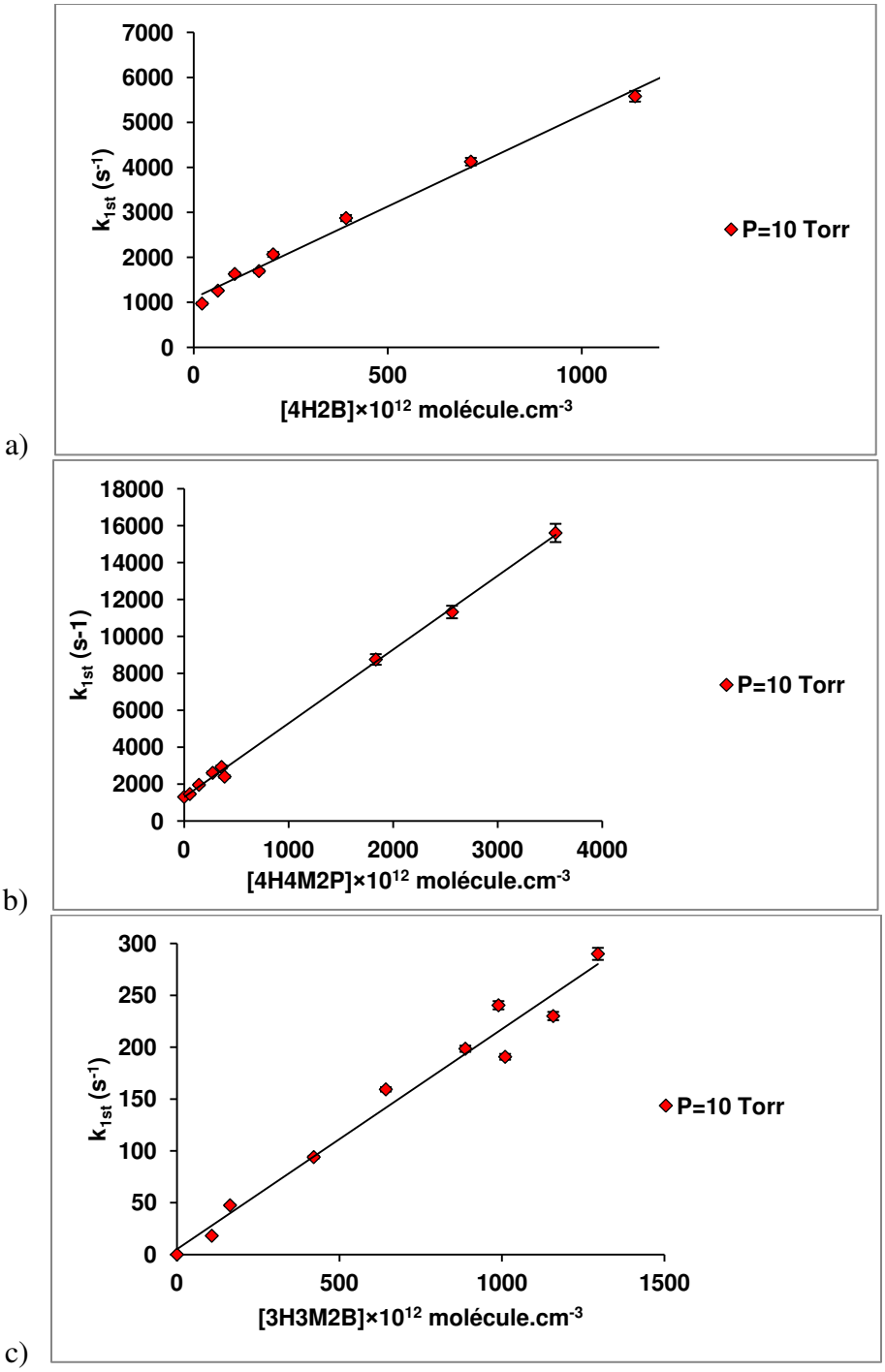


Figure 3.7 : Variation des constantes de vitesse de pseudo premier ordre en fonction de la concentration des trois hydroxycétones à 10 Torr a) 4H2B, b) 4H4M2P, c) 3H3M2B

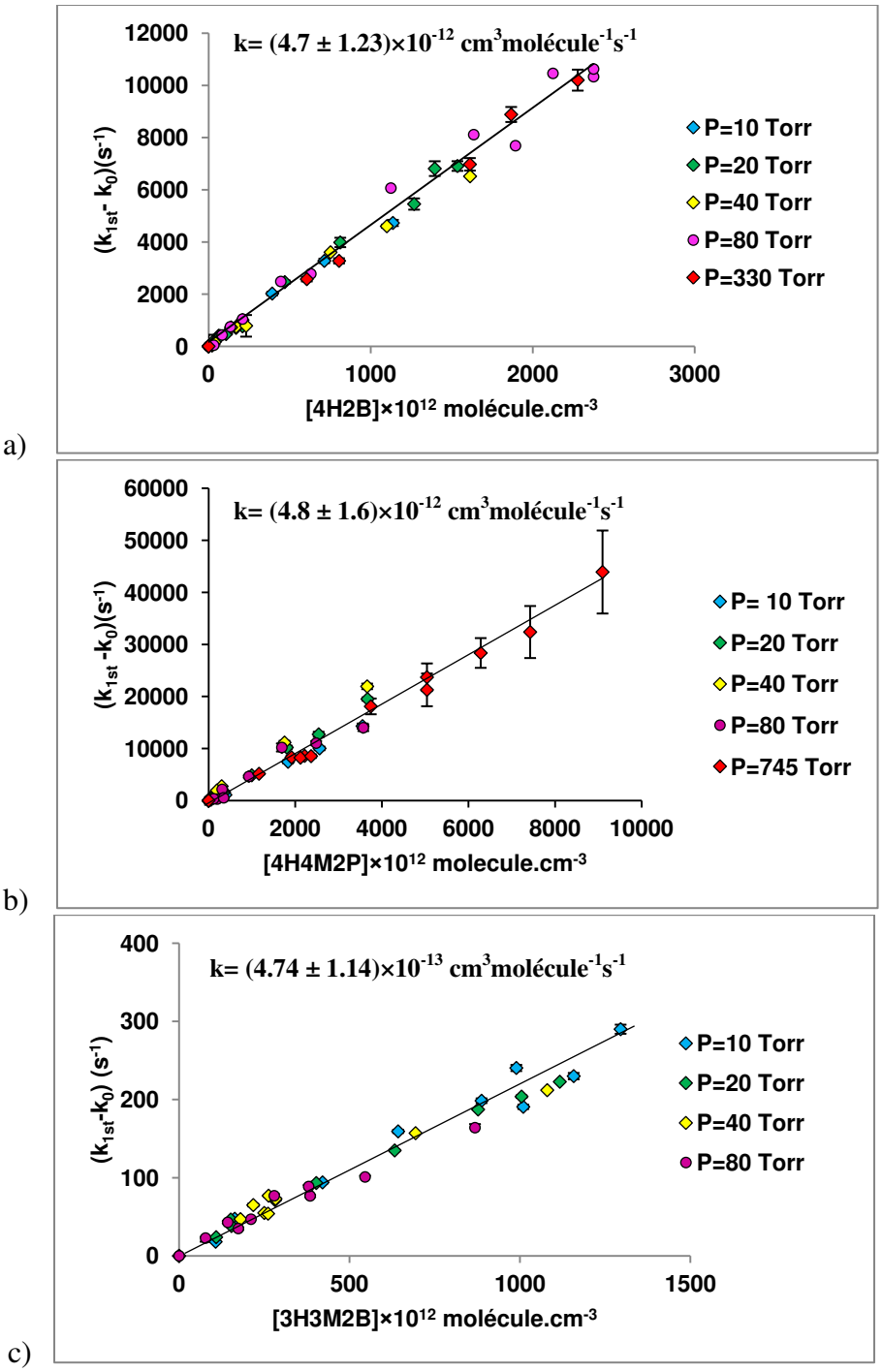


Figure 3.8 : Variation des constantes de vitesse de pseudo premier ordre en fonction de la concentration des trois hydroxycétones à différentes pressions a) 4H2B b) 4H4M2P c) 3H3M2B

Quel que soit la pression, une variation linéaire de même pente est observée en fonction de la concentration pour chaque hydroxycétone. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'effet de la

pression sur la réactivité des hydroxycétones étudiés par le radical OH à la température ambiante.

Dans les Figures 3.9 et 3.10, je montre un exemple de la variation de k_{1st} en fonction de la concentration du 4H4M2P pour deux gaz porteurs différents et deux fluences de lasers. Aucun effet du gaz porteur et de la fluence des lasers sur la réactivité n'a été observé durant notre étude.

Les valeurs moyennes globales des constantes de vitesse ainsi que celles des erreurs moyennes pour chacun des hydroxycétones sont calculées à partir des équations (2.31) et (2.32) et elles sont égales à : k_{4H2B}= (4.7 ± 1.23)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1}, k_{4H4M2P}= (4.8 ± 1.6)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1}, k_{3H3M2B}= (4.74 ± 1.14)×10^{-13} cm^3molécule^{-1}s^{-1}.

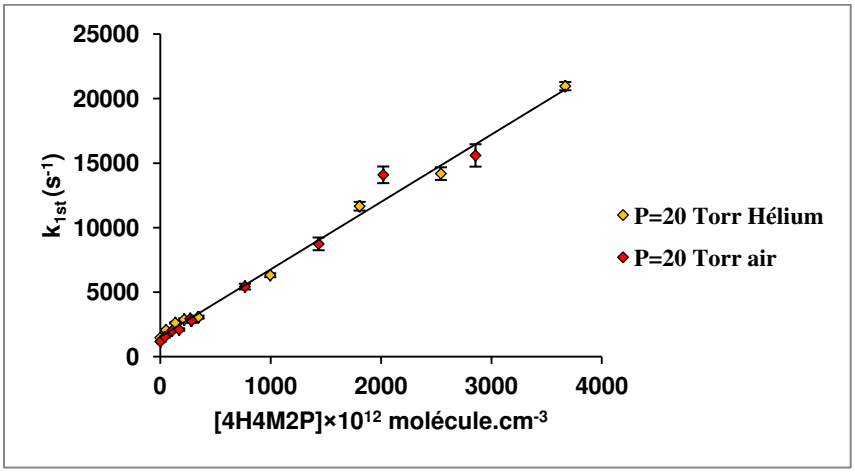


Figure 3.9 : Variation des constantes de vitesse de pseudo premier ordre en fonction de la concentration du 4H4M2P dans deux gaz porteurs : hélium et air purifié.

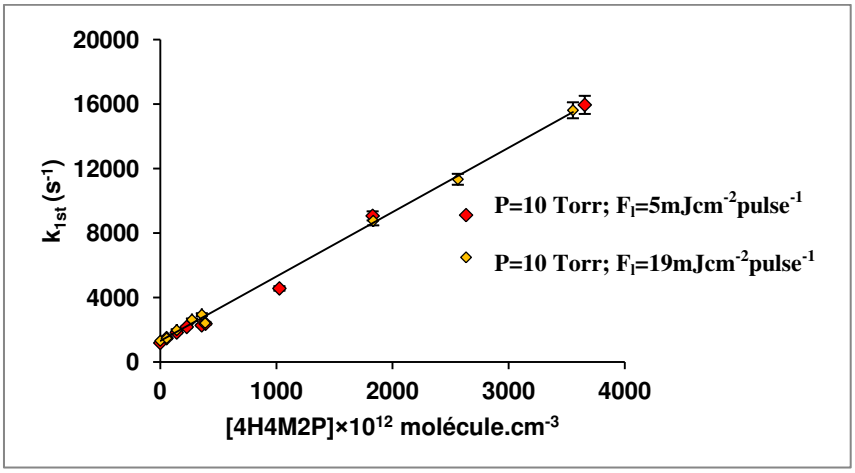


Figure 3.10 : Variation des constantes de vitesse de pseudo premier ordre en fonction de la concentration du 4H4M2P à 10 Torr pour deux fluences de laser différents.

Dans la Figure 3.11, les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sont représentées séparément en fonction de la concentration en hydroxycétone à température ambiante et à 20 Torr. Les pentes de ces droites montrent que la réactivité des hydroxycétones avec OH dépend de la structure de ces molécules. L'effet de la structure de ces molécules sur leur réactivité avec OH est discuté en détail dans la section « Discussion ».

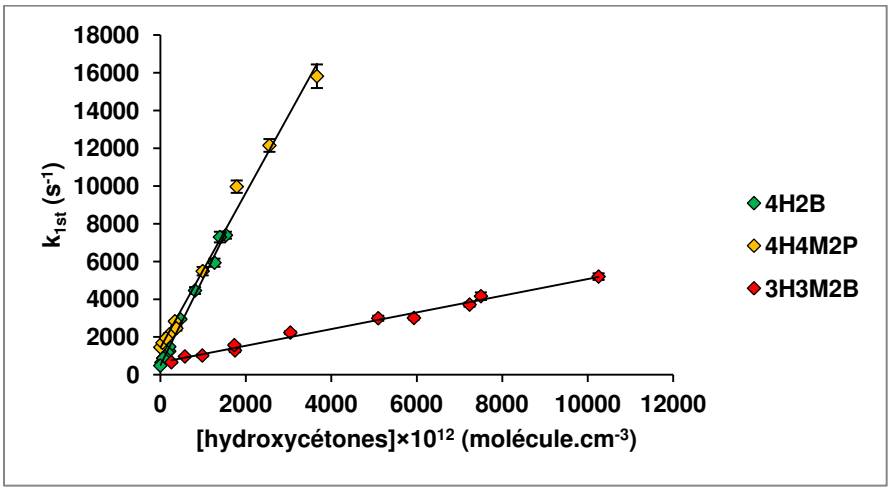


Figure 3.11 : Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre en fonction de la concentration de l'hydroxycétone à 20 Torr montrant l'effet de la structure sur la réactivité.

3.3 Discussion

3.3.1 Evaluation des erreurs

L'erreur totale sur les constantes de vitesse individuelles déterminées dans ce travail est estimée à 21%. Elle provient de deux types d'erreurs :

- Les erreurs statistiques qui résultent de l'analyse des moindres carrés de la variation de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration de l'hydroxycétone, multipliée par le facteur de Student « t » approprié pour la mesure qui représente l'intervalle où se trouve 95% de la distribution. Les erreurs obtenues dans les études cinétiques des hydroxycétones avec OH varient entre 1 et 4%.
- Les erreurs systématiques qui résultent principalement de la difficulté dans la mesure de la concentration des hydroxycétones avec une grande précision. L'incertitude sur la détermination de la concentration de l'hydroxycétone provient principalement de l'incertitude sur la pression de vapeur. Par ailleurs, la variation de la pression de vapeur due à la fluctuation de la température lors des études cinétiques génère une erreur

supplémentaire estimée à 6%. L'erreur systématique totale sur la pression de vapeur dans les expériences cinétiques est estimée à 10% ce qui induit à une variation de 10% sur la concentration de l'hydroxycétone. A cela s'ajoute une erreur provenant de la mesure de la pression dans la cellule (1%), des débits des gaz (4%) et le degré de pureté des composés étudiés (5%). L'erreur systématique totale est donc estimée à 20%.

L'incertitude sur la valeur moyenne de la constante de vitesse est calculée à l'aide de l'équation (2.32).

3.3.2 Comparaison avec la littérature

A ce jour, il n'existe aucune donnée cinétique « absolue » dans la littérature concernant les réactions du 4H2B, 3H3M2B et le 4H4M2P avec le radical OH. Les seules et rares données que l'on peut trouver dans la littérature sont toutes issues des études utilisant la méthode « relative ».

Réaction 4H2B+OH → Produits

La constante de vitesse de la réaction entre le 4H2B et le radical OH a déjà été déterminée et rapportée dans la littérature. Dans la Figure 3.12, est présentée une comparaison entre les valeurs de la littérature et celles obtenues dans ce travail en fonction de la pression. Deux valeurs de la littérature ont été obtenues par Aschmann et al.[9] et Baker et al.[19] à 740 Torr et à 296 K dans l'air purifié. Aschmann et al.[9] ont mesuré une constante de vitesse de cette réaction égale à $(8.1 \pm 1.8)\times10^{-12}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} tandis que Baker et al.[19] ont obtenu une valeur égale à $(13.9 \pm 2.8)\times10^{-12}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1}. La valeur que j'ai obtenue est inférieure à celles de Aschmann et al.[9] et Baker et al.[19] de 40% et 65%, respectivement. La différence entre ces valeurs et celles obtenues à Rennes peut être expliquée par la différence entre les techniques expérimentales utilisées. Dans les deux études effectuées par la méthode relative, les radicaux OH ont été générés par la photolyse du méthyl nitrite (CH_3ONO) dans l'air à $\lambda > 300$ nm. Dans l'étude de Aschmann et al.[9], le 4H2B a été introduit directement dans le réacteur et l'évolution de sa consommation par sa réaction avec OH a été suivie par GC-FID. La constante de vitesse a été mesurée par rapport au n-octane ($k_{n\text{-octane}}= (8.67\pm1.73)\times10^{-12}$cm^{3}molécule^{-1}s^{-1})[34] comme composé de référence. Par ailleurs, Baker et al.[19] ont identifié le 4H2B comme produit de l'oxydation du 1,3-butanediol avec le radical OH. Ensuite, l'évolution de sa consommation dans le milieu réactionnel a été suivie par GC-FID par rapport au 1,3-butanediol qui a une constante de vitesse

égale à $k_{1,3\text{-butanediol}}$= (33.2±6.8)×$10^{-12}$ cm^3molécule^{-1}s^{-1} déterminée par Bethel et al.[25]. Cette dernière a été déterminée en méthode « relative » par rapport au n-octane comme composé de référence en utilisant la même constante de vitesse que celle utilisée par Aschmann et al[9]. Par ailleurs, Baker et al.[19] ont réévalué la constante de vitesse du 1,3-butanediol en utilisant la valeur $k_{n\text{-octane}}$= 8.07×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1} à 296 K déterminée par Atkinson et al.[35] et ils ont obtenu une valeur égale à (30±1)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1}. C'est à l'aide de cette valeur qu'ils ont ensuite déterminé la constante de vitesse du 4H2B avec OH. Depuis, d'autres études cinétiques ont été réalisées pour la détermination de la constante de vitesse de n-octane + OH par différentes méthodes (Wilson et al.[36] (7.2 ± 1.2)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1}, Li et al.[37] (8.3±1.6)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1} à 294 K. Malgré la dispersion observée dans la littérature, une valeur de (8±2)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1} englobe tous les résultats précédents mentionnés pour le n-octane. Si on recalcule les constantes de vitesse de la réaction du 4H2B avec OH réalisées par Aschmann et al.[9] et Baker et al.[19] en utilisant cette dernière estimation de $k_{n\text{-octane}}$, on trouve des valeurs égales à (7.5 ± 2)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1} et (13.8 ± 4.4)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1}, respectivement. Bien que ces deux groupes avaient utilisé la même méthode « relative » pour étudier la cinétique de la réaction du 4H2B avec OH, la valeur obtenue par Baker et al. est 84 % supérieure à celle obtenue par Aschmann et al.[9]. Il est important de noter que les valeurs trouvées par Baker et al.[19] sont obtenues avec une dispersion élevée comme affirmé par ces auteurs. L'incertitude sur la valeur déterminée par ces auteurs peut être due à l'incertitude sur la constante de la réaction référence dont une seule valeur existe dans la littérature.

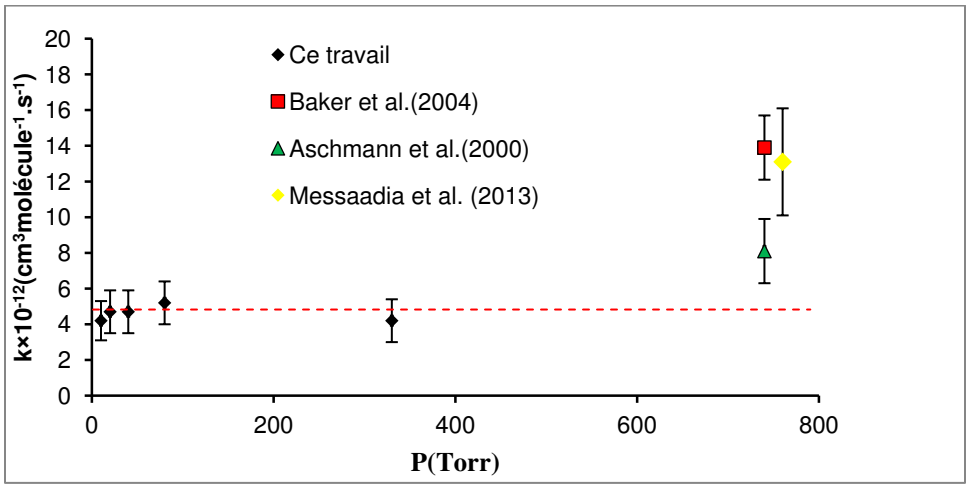


Figure 3.12 : Constantes de vitesse de second ordre de la réaction du 4H2B avec OH obtenues dans ce travail en fonction de la pression et celles de la littérature

Une troisième étude cinétique de la réaction du 4H2B avec OH a été récemment réalisée par Messaadia et al.[20] à une pression de 600 - 760 Torr et en fonction de la température (278 - 333 K). La valeur que j'ai obtenue à la température ambiante est inférieure de 65% à la valeur obtenue par ces auteurs ($(13.1 \pm 3)\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$). De même, la différence entre ces deux valeurs peut s'expliquer par la différence entre les méthodes expérimentales utilisées. Dans l'étude de Messaadia et al.[20], les radicaux OH ont été générés par la photolyse de l'acide nitreux. L'évolution de la consommation du 4H2B par sa réaction avec OH a été suivie à l'aide de la technique FTIR par rapport au benzaldéhyde comme composé de référence avec une constante de vitesse égale à $k_{OH+benzaldéhyde} = (12.2 \pm 0.7)\times10^{-12}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} à 299 K[38]. Comme pour le n-octane, la constante de vitesse du benzaldéhyde avec OH est mesurée par Semadeni et al.[38] en méthode « relative » par rapport au diéthyléther comme composé de référence ($k_{OH+diéthylether}=13\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 299 K[39]). Cette valeur a été déterminée en méthode « relative » par rapport à un autre composé de référence le diméthylbutane qui a une constante de vitesse égale à 6.2×10^{-12} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} mesurée par Atkinson et al.[40]. Toute incertitude sur l'une de ces constantes de vitesse induit une incertitude sur la constante de vitesse de la réaction du 4H2B avec OH.

La quatrième valeur de constante de vitesse de la réaction du 4H2B avec OH a été récemment calculée par Yu[18] sur une gamme de température allant de 200 K à 1000 K à partir des constantes de vitesse obtenues pour quatre voies de réaction possibles (voir paragraphe suivant). Ces constantes de vitesse ont été calculées en utilisant la fonction Beck's half and half (BH&H) et la théorie CVT/SCT (Canonical Variational Transition state theory / Small-Curvature Tunneling) et la base 6-311 G(d,p). Ces auteurs ont trouvé que la constante de vitesse globale augmente avec la température. Cette dépendance suit la loi d'Arrhenius via l'équation suivante :

$$k_{(cm^3molécule^{-1}s^{-1})} = 8.75 \times 10^{-21} T^{2.69} e^{(\frac{323}{T})} \tag{3.6}$$

La valeur obtenue à 296 K égale à 1.16×10^{-13} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ est 40 fois inférieure à la valeur obtenue dans ce travail.

En conclusion, les cinq valeurs des constantes de vitesse de la réaction du 4H2B avec OH à la température ambiante ne convergent pas vers une moyenne. En ce qui concerne la valeur

obtenue dans ce travail, cette valeur s'est avérée plus faible que celles obtenues par les autres groupes et 40 fois plus élevée que celle obtenue par Yu[18] à partir du calcul théorique. L'écart qui existe entre notre valeur et celles de la littérature aurait pu provenir d'une surestimation de la concentration du 4H2B pendant les expériences.

En effet, compte tenu de la faible pression de vapeur du 4H2B, ce composé pourrait se condenser sur les parois de la cellule. Ceci induit par la suite, une surestimation de la concentration introduite dans la cellule donc, une sous-estimation de la constante de vitesse k. Afin d'éliminer cette possibilité de condensation, j'ai introduit le 4H2B dans la cellule de façon à ce que sa pression partielle dans la cellule soit 10 à 100 fois inférieure à sa pression de vapeur à 294 K. De même, le 4H2B étant très peu volatil, ses vapeurs pourraient également se condenser sur les parois du tube en Téflon reliant le bulleur à la cellule. Afin d'éliminer ce doute, j'ai utilisé différentes longueurs du tube en Téflon de façon à ce que le bulleur soit le plus proche possible de la cellule. Des résultats reproductibles sont trouvés quel que soit cette distance. Par ailleurs, les mesures de rendement de formation de OH issu de la photodissociation du 4H2B à 266 nm que j'ai réalisées montrent que la perte du 4H2B par photodissociation est très peu probable dans nos conditions expérimentales. Compte tenu de ces explications, nous n'avons pas trouvé une source d'erreur potentielle qui abaisse notre valeur de constante de vitesse comparée à celle de la littérature.

Réaction 4H4M2P+OH → Produits

La cinétique de la réaction du 4H4M2P avec le radical OH a été rapportée dans trois études dans la littérature réalisée par Atkinson et al.[21], Baker et al.[19] et Magneron et al.[12] à la pression atmosphérique et à la température ambiante dans l'air. Atkinson et al.[21] et Baker et al.[19] ont obtenu des constantes de vitesse égales à $(4.0 \pm 1.2)\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ et inférieure 4.2×10^{-12} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$, respectivement. Celles-ci ont été déterminées par le suivi de l'évolution de la consommation du 4H4M2P à l'aide d'un GC-FID. Les valeurs obtenues par Atkinson et al.[21] et Baker et al.[19] ont été déterminées par rapport au n-butane et 2-méthyl-2,4-pentanediol, respectivement comme composés de référence. Dans ces deux études, les radicaux OH ont été générés par la photolyse du CH_3ONO dans l'air à $\lambda > 300$ nm et le 4H4M2P a été détecté comme produit issu de l'oxydation du 1,3-butanediol et 2-méthyl-2,4-pentanediol respectivement par les radicaux OH. Dans l'étude réalisée par Magneron et al.[12], les radicaux OH

ont été générés par la photolyse de H_2O_2 à 254 nm et le 4H4M2P a été introduit directement dans le réacteur. Leur constante de vitesse a été déterminée par rapport à trois composés de référence (1,3-dioxolane, n-butyl formate et n-hexane). Une valeur moyenne égale à $(3.6 \pm 0.6)\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ est obtenue par ces auteurs. La valeur moyenne calculée dans notre travail à partir des différentes valeurs mesurées en fonction de la pression $(4.8 \pm 1.6)\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ est en très bon accord avec les trois valeurs obtenues dans la littérature. Dans la Figure 3.13, est présentée une comparaison entre les valeurs obtenues dans notre travail en fonction de la pression et celles de la littérature obtenues à la pression atmosphérique. Par ailleurs, il est important de noter que les constantes de vitesse de la réaction du 4H2B et du 4H4M2P avec OH sont obtenues dans ce travail en utilisant la même technique expérimentale et le même protocole. Ces deux hydroxycétones ayant des pressions de vapeur similaires, l'accord trouvé avec la littérature pour le 4H4M2P renforce l'hypothèse que le désaccord entre les valeurs de la littérature pour la réaction du 4H2B avec OH et la valeur que j'ai obtenue provient des méthodes expérimentales utilisées dans la littérature.

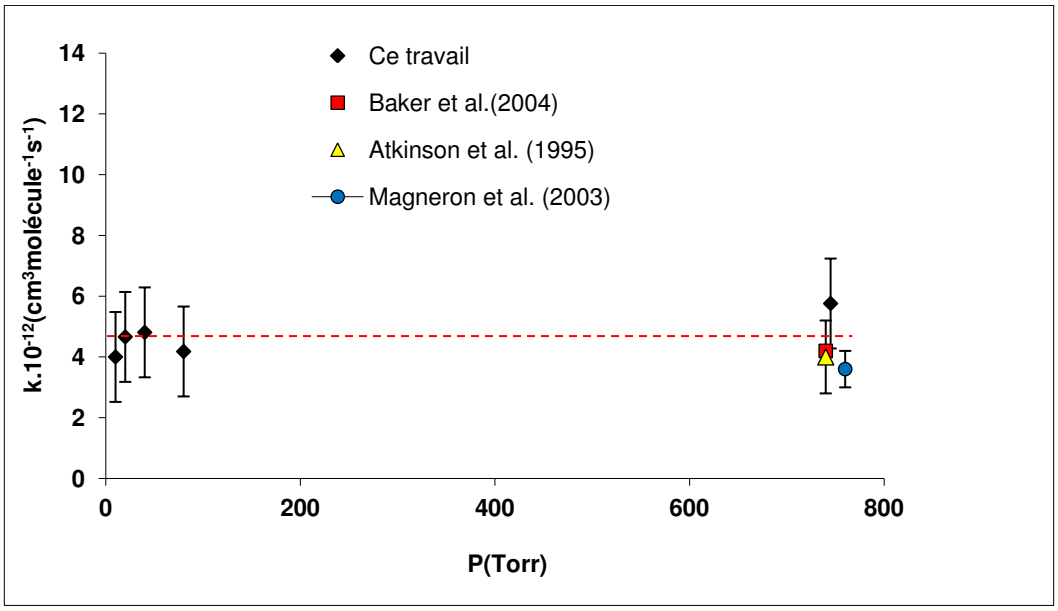


Figure 3.13 : Constantes de vitesse de second ordre de la réaction du 4H4M2P avec OH obtenues dans ce travail en fonction de la pression et celles de la littérature.

3H3M2B

La constante de vitesse de la réaction entre le 3H3M2B et le radical OH a été déterminée dans la littérature dans deux études différentes dont une vient d'être publiée. Dans la Figure 3.14 est présentée une comparaison entre les valeurs obtenues dans ce travail en fonction de la pression et celles de la littérature obtenues à la pression atmosphérique. Ma valeur est inférieure à celles obtenues par Bouzidi et al.[26] et Aschmann et al.[9] d'un facteur de 1.5 et 1.9, respectivement. Le désaccord entre ma valeur et celles obtenues par les autres groupes peut provenir de la différence entre les méthodes expérimentales utilisées. La première étude a été réalisée par Aschmann et al.[9] en chambre de simulation à la pression atmosphérique dans l'air. Ces auteurs ont mesuré une constante de vitesse égale à k_{3H3M2B}= (0.94 ± 0.37)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1} en utilisant le n-octane comme composé de référence ($k_{n\text{-octane}}$=(8.67±1.73)×$10^{-12}$$cm^3$molécule^{-1}s^{-1})[34]. Comme pour le 4H2B, l'utilisation de la constante de vitesse du n-octane rapportée par Atkinson et al.[34] peut surestimer légèrement la constante de vitesse du 3H3M2B (voir discussion 4H2B).

La deuxième étude a été réalisée très récemment par Bouzidi et al.[26] en méthode relative en fonction de la température (298 – 356 K) à l'aide d'une chambre de simulation atmosphérique couplée à la technique FTIR. Ces auteurs ont mesuré une constante de vitesse de la réaction du 3H3M2B avec OH égale à (0.76 ± 0.05)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1} à 298 K en utilisant le tert-butyl alcool comme composé de référence $k_{\text{tert-butyl alcool}}$= (10.8 ± 3.7)×$10^{-13}$ cm^3molécule^{-1}s^{-1}. Cette valeur a été obtenue par Teton et al.[41] en utilisant la technique PLP-LIF. Cependant, différentes valeurs de constante de vitesse de la réaction de OH avec le tert-butyl alcool sont disponibles dans la littérature allant de 8.1×10^{-13} cm^3molécule^{-1}s^{-1} [42] à 11.8×10^{-13} cm^3molecule^{-1}s^{-1} [43]. En utilisant la limite inférieure de ces constantes de vitesse, la valeur de la constante de vitesse de la réaction du 3H3M2B avec OH déterminée par Bouzidi et al.[26] devient égale à 5.6×10^{-13} cm^3molécule^{-1}s^{-1} qui interfère avec la valeur obtenue dans ce travail.

Afin d'éliminer toutes sources d'erreurs expérimentales induisant une perte sur la concentration du 3H3M2B et en conséquence une surestimation de la constante de vitesse, une attention particulière a été prêté au protocole d'introduction du réactif dans la cellule.

Comme déjà mentionné, le 3H3M2B a été introduit dans la cellule sous forme gazeuse à l'aide d'un mélange de dilution préalablement préparé dans un réservoir en inox de façon à ce

que sa pression partielle dans le mélange et dans la cellule soit largement inférieure à sa pression de vapeur saturante afin d'éliminer toute perte de condensation sur les parois. Par ailleurs, la perte du 3H3M2B par photodissociation a été évaluée à partir du rendement de formation de OH par photodissociation à 266 nm et la section efficace de cette molécule à 266 nm. Seulement <1% du 3H3M2B est dégradé par photodissociation.

Compte tenu des précautions prises lors des mesures cinétiques, nous n'avons pas trouvé une source d'erreur potentielle qui abaisse notre valeur de constante de vitesse comparée à celle de la littérature.

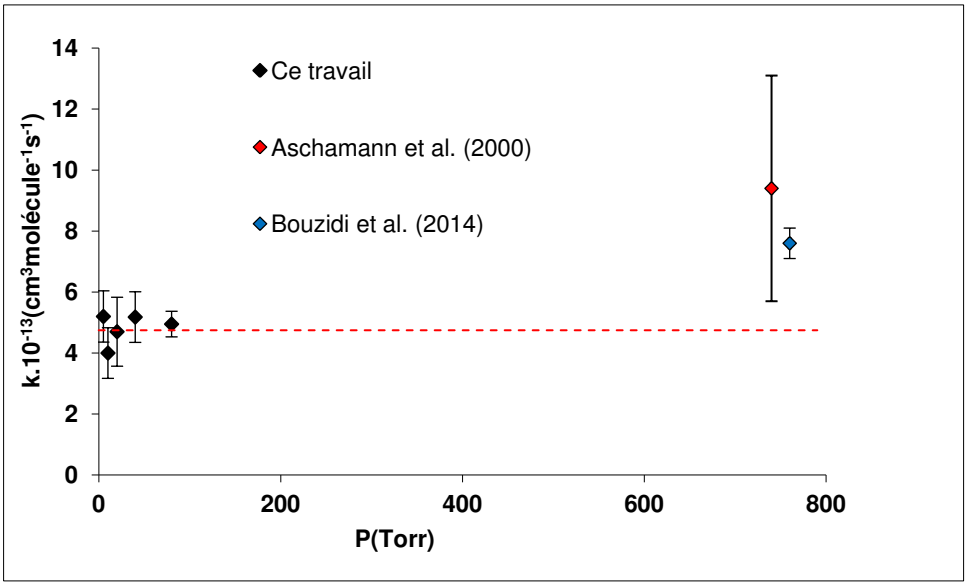


Figure 3.14 : Constantes de vitesse de second ordre de la réaction du 3H3M2B avec OH obtenues dans ce travail en fonction de la pression et celles de la littérature

3.3.3 Effet de la structure sur la réactivité

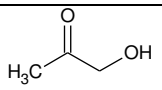
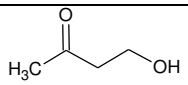
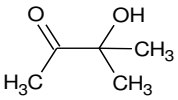
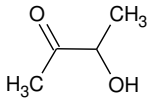
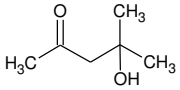
Comme pour les autres cétones et les alcools aliphatiques, la réactivité des hydroxycétones avec OH est supposée se faire par un arrachement d'un atome H de la liaison C-H des groupements –CH(OH) et –CH_2OH activé par la présence du groupement hydroxyle (-OH). La comparaison entre les constantes de vitesse listées dans le Tableau 3.8 montre que globalement la réactivité des hydroxycétones contenant un groupement hydroxyle en position α par rapport au groupement carbonyle est moins rapide que celle des hydroxycétones contenant un groupement hydroxyle en position β par rapport au groupement carbonyle. La présence du groupement hydroxyle adjacent au groupement carbonyle semble stabiliser la molécule et rend plus difficile

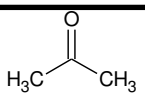
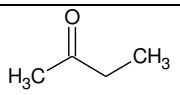
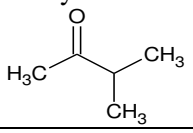
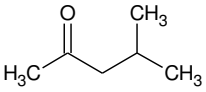
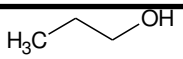
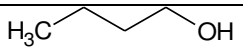
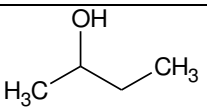
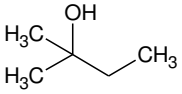
l'arrachement d'un hydrogène des groupements méthyles liés au carbone en position α par rapport au groupement carbonyle. Ce qui peut expliquer la faible réactivité du 3H3M2B par rapport à celle du 4H2B et 4H4M2P.

Afin de mieux examiner l'effet sur la réactivité avec OH des groupements carbonyle (-C(O)-) et hydroxyle (-OH), je compare dans ce qui suit les constantes de vitesse obtenues dans ce travail et existants dans la littérature sur les ≤C4 hydroxycétones avec celles des alcools et cétones correspondants aux hydroxycétones étudiés.

La comparaison des constantes de vitesse des réactions de OH avec les hydroxycétones avec celles des cétones correspondants montrent que le groupement OH a un effet activant sur la réactivité des hydroxycétones non ramifiés.

Tableau 3.8 : Comparaison entre les constantes de vitesse obtenues dans ce travail avec celles des alcools et des cétones correspondants. Ces valeurs sont obtenues à la température ambiante et à la pression atmosphérique * valeur la plus récente trouvée dans la littérature

Composé	$k_{OH}\times10^{-12}$ ($cm^3molécule^{-1}s^{-1}$)	Référence
Hydroxyacétone 	3.0 ± 0.70 5.95 ± 0.50 5.60 ± 0.26 3.02 ± 0.28	Orlando et al.[15] Dillon et al.[14] Vu Duy et al.[17] Baasandorj et al.[16]
4H2B 	4.7 ± 1.23 8.1 ± 1.8 13.9 ± 2.8 13.1 ± 3	Ce travail Aschmann et al.[9] Baker et al.[19] Messaadia et al.[20]
3H3M2B 	0.47 ± 0.11 0.94 ± 0.37 0.76 ± 0.05	Ce travail Aschmann et al.[9] Bouzidi et al.[26]
3H2B 	9.6 ± 3 10.3 ± 2.2	Messaadia et al.[20] Aschmann et al.[9]
4H4M2P 	4.8 ± 1.6 4.0 ± 1.2 4.2 3.6 ± 0.6	Ce travail Aschmann et al.[21] Baker et al.[19] Magneron et al.[12]

Acétone 	0.18 ± 0.008	IUPAC database[44]
2- Butanone 	1.1 ± 0.1	IUPAC database[44]
3-méthyl-2-butanone 3M2B 	2.83 ± 0.13	Le Calvé et al.[45]
4-méthyl-2-pentanone 4M2P 	12.2 ± 0.20*	Le Calvé et al.[45]
Propanol 	5.8 ± 0.1	IUPAC database[44]
n-butanol 	8.5 ± 0.15	IUPAC database[44]
s-butanol 	8.7± 0.4	IUPAC database[44]
2-méthyl-2-butanol 2M2B-ol 	3.64 ± 0.6	Jiménez et al.[46]

En effet, la comparaison de la constante de vitesse de la réaction du 4H2B avec OH avec celle du 2-butanone montre que la réactivité du 4H2B est (4 à 12) fois supérieure à celle du 2-butanone[44]. Ceci indique que la réaction entre le 4H2B et OH se fait principalement par un arrachement d'hydrogène du groupement $–CH_2OH$ du carbone primaire et activé par la présence du groupement hydroxyle. Messaadia et al.[20] ont estimé dans leur calcul à l'aide de la méthode SAR basée sur la relation entre la structure et la réactivité en utilisant le modèle AOPWIN 2000 que cette réaction s'effectue avec 92 % de probabilité par un arrachement d'H du groupement $–CH_2OH$ qui est en position β par rapport au groupement carbonyle.

Dans son étude, Yu[18] propose un mécanisme réactionnel pour la réaction du 4H2B avec OH en calculant le rapport de branchement et les énergies des barrières des états de transitions (kcal/mol) pour chacune des voies possibles de cette réaction. Cette étude a montré que la

réaction du 4H2B avec OH peut procéder par un arrachement d'un atome d'hydrogène des sites suivants : le groupement méthoxy ($CH_3C(O)$) hors du plan et dans le plan (R1 et R2), respectivement ; les groupements CH_2 (R3 et R4) et le groupement hydroxyle (R5).

$C\mathbf{H}_3C(O)(CH_2)_2OH+OH \rightarrow {}^{\bullet}CH_2C(O)(CH_2)_2OH+H_2O$ R1, R2

$CH_3C(O)(C\mathbf{H}_2)_2OH+OH \rightarrow CH_3C(O){}^{\bullet}CHCH_2OH+H_2O$ R3

$CH_3C(O)(C\mathbf{H}_2)_2OH+OH \rightarrow CH_3C(O)CH_2{}^{\bullet}CHOH+H_2O$ R4

$CH_3C(O)(CH_2)_2O\mathbf{H}+OH \rightarrow CH_3C(O)(CH_2)_2O^{\bullet}+H_2O$ R5

Le calcul des énergies des barrières des états de transitions des voies R1 à R5 montre que la voie R3 est la plus probable et que l'arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement CH_2OH est très peu probable contrairement aux observations rapportées par Messaadia et al.[20].

Cette augmentation dans la réactivité est également observée pour l'hydroxyacétone[14-17] qui a une constante de vitesse pour sa réaction avec OH 17 à 30 fois supérieure à celle de l'acétone et également observée pour le 3-hydroxy-2-butanone 3H2B[9,20] qui a une constante de vitesse supérieure d'un ordre de grandeur à celle du 2-butanone[44]. La réaction du 3H2B avec OH est supposée se faire par un arrachement d'un atome hydrogène du groupement –CH(OH) qui est en position α par rapport au groupement (-C(O)-) et qui est activé par la présence du groupement (-OH)[20]. L'absence de sites d'attaque due à la substitution d'un atome H du groupement –CH(OH) par un groupement méthyle entraîne une diminution de la constante de vitesse d'au moins un ordre de grandeur comme on peut le remarquer dans la comparaison entre les constantes de vitesse du 3H2B et du 3H3M2B.

La réactivité du 3H3M2B avec OH est comparée ici à la seule valeur existante dans la littérature pour la cétone correspondante, le 3M2B (3-méthyl-2-butanone) rapportée par Le Calvé et al.[45]. Contrairement à l'hydroxyacétone, et le 4H2B, toutes les valeurs des constantes de vitesse pour la réaction de OH avec le 3H3M2B sont inférieures à celle du 3M2B d'un facteur allant de 3 à 6.

Cette tendance est également observée pour les constantes de vitesse de la réaction du 4H4M2P avec OH obtenues dans ce travail et celles reportées dans la littérature comparée à la

valeur la plus récente pour le 4-méthyl-2-pentanone 4M2P (cétone correspondante) rapportée par Le Calvé et al.[45]. En effet, la liaison C-H du carbone tertiaire dans les cétones 3M2B et 4M2P constitue le site d'attaque le plus probable pour OH. L'atome d'hydrogène étant substitué par le groupement (OH) dans le 3H3M2B et 4H4M2P, la réactivité avec OH devient moins rapide par manque de sites d'attaque dans la structure des hydroxycétones. Cette explication est appuyée par l'étude mécanistique effectuée par Magneron et al.[20] sur la réactivité de OH avec le 4H4M2P. En effet, à partir de la nature des produits formés de cette réaction ainsi que leur rendement de formation, ces auteurs concluent que cette réaction procède principalement par un arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement $–CH_2$- de l'atome carbone secondaire en position α.

Afin d'examiner l'effet du groupement (-C(O)-) sur la réactivité des hydroxycétones avec OH, je compare dans ce paragraphe les constantes de vitesse obtenues pour les hydroxycétones avec celles des alcools correspondants. Les divergences observées confirment le besoin de réaliser des études de cinétique supplémentaires et des études mécanistiques des réactions des hydroxycétones afin de mieux comprendre l'effet du groupement (-C(O)-) sur la réactivité avec OH de cette famille de molécules.

La comparaison entre la réactivité du 3H2B avec celle de l'alcool correspondant (s-butanol) montre un effet activant du groupement (-C(O)-) sur la liaison C-H attachée au carbone secondaire et activé par le groupement -OH. Ce groupement –CH(OH) étant supposé être le site d'attaque le plus probable[20]. En revanche, l'effet du groupement (-C(O)-) sur la réactivité des hydroxycétones avec OH n'est pas aussi clair pour les hydroxycétones dont la réaction se fait par un arrachement d'un atome d'hydrogène d'un carbone primaire activé par le groupement (-OH) comme c'est le cas pour l'hydroxyacétone et le 4H2B. En effet, à partir des constantes de vitesse disponibles dans la littérature concernant la réaction de l'hydroxyacétone avec OH, aucun effet de (-C(O)-) sur la réactivité ne peut être confirmé lors de la comparaison avec le propanol. Ceci est également observé pour le 4H2B. La valeur obtenue dans ce travail et celle obtenue par Aschmann et al.[9] sont plus faibles que celle recommandée pour l'alcool correspondant (le n-butanol)[44]. Par contre, les constantes de vitesse obtenues par Baker et al.[19] et Messaadia et al.[20] pour la même réaction sont plus élevées que celle du n-butanol où l'effet activant de (-C(O)-) sur

le site –CH_2OH du carbone primaire et présent en position β par rapport au (-C(O)-) est mis en évidence.

Pour les molécules ramifiées (3H2M2B et 4H4M2P), aucune étude n'existe sur l'alcool correspondant au 4H4M2P. En revanche, une seule étude existe dans la littérature sur la réaction de OH avec le 2-méthyl-2-butanol (2M2B-ol) (l'alcool correspondant au 3H3M2B). Toutes les constantes de vitesse trouvées pour la réaction du 3H3M2B avec OH sont inférieures à celles obtenues par Jiménez et al.[47] pour le 2M2B-ol. Ceci s'explique par le manque de sites d'attaque probables sur les carbones primaires et tertiaires dans la structure du 3H3M2B comme expliqué précédemment.

En comparant la réactivité des trois composés étudiés vis-à-vis de OH avec celles de l'hydroxyacétone[14-17] et de C_5-C_8 hydroxycétones[9,10], on trouve que les constantes de vitesse obtenues dans ce travail sont supérieures à celle de l'hydroxyacétone et inférieures à celles des C_5-C_8 hydroxycétones. Cette comparaison montre que la réactivité des hydroxycétones vis-à-vis du radical OH augmente avec la longueur de la chaîne carbonée.

3.4 Implications atmosphériques

Les études cinétiques réalisées dans ce travail permettent de déterminer les durées de vie des hydroxycétones vis-à-vis de leur réaction avec le radical OH. Ce paramètre est estimé selon l'équation suivante : $\tau_{OH} = 1/k[OH]$ où [OH] représente la concentration moyenne sur 24 h du radical OH et k est la constante de vitesse de la réaction entre l'hydroxycétone et OH déterminée dans ce travail. Ces durées de vie ont été calculées en utilisant une concentration moyenne de OH sur 24 h égale à 1×10^6 radicaux.cm^{-3} [11]. Des valeurs égales à 1 jour, 2.4 jours et 24 jours sont obtenues pour le 4H2B, le 4H4M2P et le 3H3M3B, respectivement. Une discussion plus détaillée sur les durées de vie est présentée dans le chapitre 4 qui traite la réactivité des hydroxycétones dans sa globalité avec l'atome de chlore Cl, et autres photo-oxydants atmosphériques.

Les durées de vie des hydroxycétones obtenues dans ce travail montrent que si les hydroxycétones sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradés et conduire à la formation de polluants secondaires et des molécules toxiques qui peuvent contribuer à la pollution atmosphérique à l'échelle locale et régionale. La dégradation des hydroxycétones dans

l'atmosphère en présence de NO_x peut être une source de molécules toxiques telles que les PAN qui ont un rôle important dans la dégradation de la qualité de l'air et ont un impact direct sur la santé humaine.

Une étude mécanistique et détaillée est nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme de la réaction du radical OH avec les hydroxycétones et évaluer l'impact des produits formés sur l'environnement et la santé humaine.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté l'étude de la dégradation des hydroxycétones par leur réaction avec le radical OH. Les constantes de vitesse de réactions entre les trois hydroxycétones et OH ont été mesurées par la méthode de cinétique « absolue » dans une cellule cryogénique couplée à la technique PLP-LIF à la température ambiante et à différentes pressions (5 à 745 Torr). La réactivité de ces hydroxycétones avec OH ne dépend pas de la pression dans la gamme de pression explorée dans ce travail, ni de la nature du gaz porteur utilisé. Les valeurs moyennes obtenues dans cette étude pour les trois hydroxycétones sont égales à k_{4H2B}= (4.7 ± 1.23)×10^{-12} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$, k_{4H4M2P}= (4.8 ± 1.6)×10^{-12} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ et k_{3H3M2B}= (4.74 ± 1.14)×10^{-13} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$**.** La réactivité des réactions hydroxycétones avec OH dépend de la structure de ces composés. En effet, la présence de la fonction hydroxyle semble activer la réactivité dans le cas du 4H2B et la désactiver dans le cas du 3H3M2B et du 4H4M2P vue la présence du groupement méthyle qui stabilise les liaisons C-H et diminue la réactivité avec OH. En comparant nos valeurs des constantes de vitesse avec celles des cétones et alcools correspondants rapportées dans la littérature, on déduit que le mécanisme réactionnel pour 4H2B et 3H3M2B se fait principalement par arrachement d'un atome H de la liaison C-H du carbone en position β par rapport au groupement (-C(O)-) et de la liaison C-H du carbone en position α par rapport au groupement (-C(O)-) pour le 4H4M2P.

La détermination de la constante de vitesse a nécessité la connaissance de la pression de vapeur des hydroxcétones étudiées d'une manière très précise. Dans ce chapitre, j'ai présenté les mesures de pression de vapeur effectuée pour le 4H2B et le 3H3M2B. Ce travail constitue la première étude cinétique « absolue » de la réaction de ces composés avec OH tout en mesurant

leur pression de vapeur. Il constitue également la première détermination du rendement de formation de OH par la photolyse des hydroxycétones étudiées à 266 nm.

Bibliographie

1. Wildt, J.; Kobel, K.; Schuh-Thomas, G.; Heiden, A. C. Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plants - part II: Emissions of saturated aldehydes. *Journal of Atmospheric Chemistry* **2003,** *45* (2), 173-196.

2. Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Cecinato, A.; Brachetti, A. Ubiquitous Occurrence of Semivolatile Carbonyl-Compounds in Tropospheric Samples and Their Possible Sources. *Atmospheric Environment Part A-General Topics* **1993,** *27* (12), 1891-1901.

3. Muller, K.; Pelzing, M.; Gnauk, T.; Kappe, A.; Teichmann, U.; Spindler, G.; Haferkorn, S.; Jahn, Y.; Herrmann, H. Monoterpene emissions and carbonyl compound air concentrations during the blooming period of rape (Brassica napus). *Chemosphere* **2002,** *49* (10), 1247-1256.

4. Baugh, J.; Ray, W.; Black, F.; Snow, R. Motor-Vehicle Emissions Under Reduced Ambient-Temperature Idle Operating-Conditions. *Atmospheric Environment* **1987,** *21* (10), 2077-2082.

5. Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. Measurement of emissions from air pollution sources.3. C_1-C_{29} organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science & Technology* **2001,** *35* (9), 1716-1728.

6. Grosjean, D.; Williams, E. L.; Grosjean, E.; Andino, J. M.; Seinfeld, J. H. Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons - Reaction of Ozone with β-Pinene, D-Limonene and trans-Caryophyllene. *Environmental Science & Technology* **1993,** *27* (13), 2754-2758.

7. Rivas, B.; Torre, P.; Dominguez, J. M.; Perego, P.; Converti, A.; Parajo, J. C. Carbon material and bioenergetic balances of xylitol production from corncobs by Debaryomyces hansenii. *Biotechnology Progress* **2003,** *19* (3), 706-713.

8. Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Synthesis of 3-buten-2-one from 4-hydroxy-2-butanone over anatase-TiO_2 catalyst. *Catalysis Communications* **2005,** *6* (1), 19-22.

9. Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Atmospheric chemistry of selected hydroxycarbonyls. *Journal Of Physical Chemistry A* **2000,** *104* (17), 3998-4003.

10. Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. Rate constants for the reactions of OH radicals with a series of 1,4-hydroxyketones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2005,** *176* (1-3), 143-148.

11. Atkinson, R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds .1. Alkanes and alkenes. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1997,** *26* (2), 215-290.

12. Magneron, I.; Bossoutrot, V.; Mellouki, A.; Laverdet, G.; Le Bras, G. The OH-initiated oxidation of hexylene glycol and diacetone alcohol. *Environmental Science & Technology* **2003,** *37* (18), 4170-4181.

13. Carter, W. P. L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic-Compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association* **1994,** *44* (7), 881-899.

14. Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Holscher, D.; Crowley, J. N.; Vereecken, L.; Peeters, J. Reaction of HO with hydroxyacetone ($HOCH_2C(O)CH_3$): rate coefficients (233 - 363 K) and mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006,** *8* (2), 236-246.

15. Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Fracheboud, J. M.; Estupinan, E. G.; Haberkorn, S.; Zimmer, A. The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone. *Atmospheric Environment* **1999,** *33* (10), 1621-1629.

16. Baasandorj, M.; Griffith, S.; Dusanter, S.; Stevens, P. S. Experimental and Theoretical Studies of the Kinetics of the OH plus Hydroxyacetone Reaction As a Function of Temperature. *Journal Of Physical Chemistry A* **2009,** *113* (39), 10495-10502.

17. Vu, N. D.; Khamaganov, V.; Nguyen, V. S.; Carl, S. A.; Peeters, J. Absolute Rate Coefficient of the Gas-Phase Reaction between Hydroxyl Radical (OH) and Hydroxyacetone: Investigating the Effects of Temperature and Pressure. *Journal Of Physical Chemistry A* **2013,** *117* (47), 12208-12215.

18. Yu, A. Y. Theoretical study for the $CH_3C(O)(CH_2)_2OH$ + OH reaction. *Structural Chemistry* **2014,** *25* (2), 607-615.

19. Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of hydroxyaldehydes at 296±2 K. *Journal Of Physical Chemistry A* **2004,** *108* (34), 7032-7037.

20. Messaadia, L.; El Dib, G.; Lendar, M.; Cazaunau, M.; Roth, E.; Ferhati, A.; Mellouki, A.; Chakir, A. Gas-phase rate coefficients for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH and Cl. *Atmospheric Environment* **2013,** *77*, 951-958.

21. Atkinson, R.; Aschmann, S. M. Alkoxy Radical Isomerization Products from the Gas-Phase OH Radical-Initiated Reactions of 2,4-Dimethyl-2-Pentanol and 3,5-Dimethyl-3-Hexanol. *Environmental Science & Technology* **1995,** *29* (2), 528-536.

22. Smith, G. G.; Yates, B. L. Pyrolysis Studies .15. Thermal Retrograde Aldol Condensation of β-Hydroxy Ketones. *Journal Of Organic Chemistry* **1965,** *30* (6), 2067-&.

23. http://www.**inrs**.fr/default/dms/**inrs**/.../TI-FT-61/ft61.pdf. 2014.

24. http://www.monumentchemical.com/documents/DAA_Data_and_Safety_Sheet_.pdf. 2014.

25. Bethel, H. L.; Atkinson, R.; Arey, J. Kinetics and products of the reactions of selected diols with the OH radical. *International Journal Of Chemical Kinetics* **2001,** *33* (5), 310-316.

26. Bouzidi, H.; Laversin, H.; Tomas, A.; Coddeville, C.; Fittschen, C.; El Dib, G.; Roth, E.; Chakir, A. Reactivity of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone: Photolysis and OH reaction kinetics. *Atmospheric Environment,* in press.

27. Messaadia, L.; El Dib, G.; Ferhati, A.; Roth, E.; Chakir, A. Gas phase UV absorption cross-sections for a series of hydroxycarbonyls. *Chemical Physics Letters* **2012,** *529*, 16-22.

28. DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 12. 97 ed.; 1997.

29. Gmehling, J. Pure compound data from Detherm Database DDB. 2010.

30. Bourasseau, E.; Sawaya, T.; Mokbel, I.; Jose, J.; Ungerer, P. Measurement and prediction of vapour pressures of 2,6,10,14-telxamethylpentadecane (pristane) - Experimental and Monte Carlo simulation results. *Fluid Phase Equilibria* **2004,** *225* (1-2), 49-57.

31. Mokbel, I.; Rauzy, E.; Loiseleur, H.; Berro, C.; Jose, J. Vapor-Pressures of 12 Alkylcyclohexanes, Cyclopentane, Butylcyclopentane and Trans-Decahydronaphthalene Down to 0.5 Pa - Experimental Results, Correlation and Prediction by an Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* **1995,** *108* (1-2), 103-120.

32. Sarraute, S.; Mokbel, I.; Gomes, M. F. C.; Majer, V.; Delepine, H.; Jose, J. Vapour pressures, aqueous solubility, Henry's law constants and air/water partition coefficients of 1,8-dichlorooctane and 1,8-dibromooctane. *Chemosphere* **2006,** *64* (11), 1829-1836.

33. Conner, A. Z.; Elving, P. J.; Benischeck, J.; Tobias, P. E.; Steingiser, S. Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems - Water-2-Methyl-3-Butyn-2-ol and Water-3-Hydroxy-3-Methyl-2-Butanone. *Industrial and Engineering Chemistry* **1950,** *42* (1), 106-110.

34. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry .5. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1997,** *26* (3), 521-1011.

35. Atkinson, R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2003,** *3*, 2233-2307.

36. Wilson, E. W.; Hamilton, W. A.; Kennington, H. R.; Evans, B.; Scott, N. W.; Demore, W. B. Measurement and estimation of rate constants for the reactions of hydroxyl radical with several alkanes and cycloalkanes. *Journal Of Physical Chemistry A* **2006,** *110* (10), 3593-3604.

37. Li, Z.; Singh, S.; Woodward, W.; Dang, L. Kinetics study of OH radical reactions with n-octane, n-nonane, and n-decane at 240-340 K using the relative rate/discharge flow/mass spectrometry technique. *Journal Of Physical Chemistry A* **2006,** *110* (44), 12150-12157.

38. Semadeni, M.; Stocker, D. W.; Kerr, J. A. The Temperature-Dependence of the OH Radical Reactions with Some Aromatic-Compounds Under Simulated Tropospheric Conditions. *International Journal Of Chemical Kinetics* **1995,** *27* (3), 287-304.

39. Semadeni, M.; Stocker, D. W.; Kerr, J. A. Further-Studies of the Temperature-Dependence of the Rate Coefficients for the Reactions of OH with A Series of Ethers Under Simulated Atmospheric Conditions. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1993,** *16* (1), 79-93.

40. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry .3. Iupac Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1989,** *18* (2), 881-1097.

41. Teton, S.; Mellouki, A.; Lebras, G.; Sidebottom, H. Rate constants for reactions of OH radicals with a series of asymmetrical ethers and tert-butyl alcohol. *International Journal Of Chemical Kinetics* **1996,** *28* (4), 291-297.

42. Saunders, S. M.; Baulch, D. L.; Cooke, K. M.; Pilling, M. J.; Smurthwaite, P. I. Kinetics and Mechanisms of the Reactions of OH with Some Oxygenated Compounds of Importance in Tropospheric Chemistry. *International Journal Of Chemical Kinetics* **1994,** *26* (1), 113-130.

43. Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Liu, R. Z.; Kurylo, M. J. Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with the Fuel Additives Methyl Tert-Butyl Ether and Tert-Butyl Alcohol Over the Temperature-Range 240-K-440-K. *Environmental Science & Technology* **1988,** *22* (7), 842-844.

44. http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/. In *IUPAC Database, Subcommittee on gas kinetic data evaluation*, 2014.

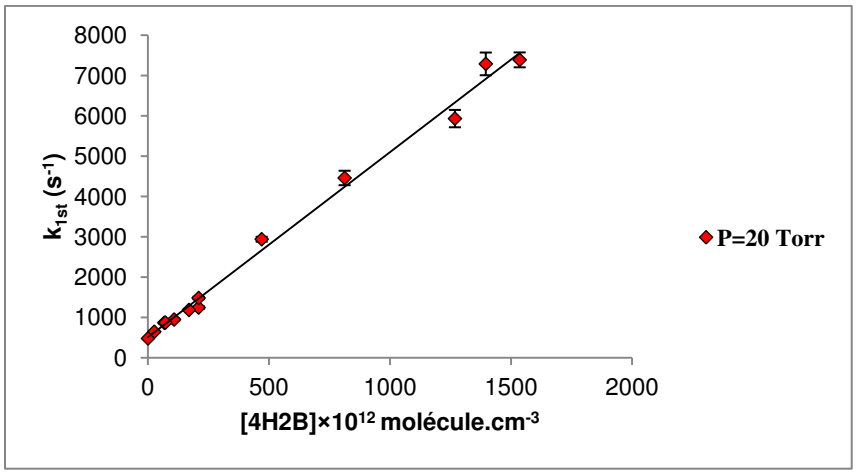
45. Le Calve, S.; Hitier, D.; Le Bras, G.; Mellouki, A. Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones. *Journal Of Physical Chemistry A* **1998,** *102* (24), 4579-4584.

46. Jimenez, E.; Lanza, B.; Garzon, A.; Ballesteros, B.; Albaladejo, J. Atmospheric degradation of 2-butanol, 2-methyl-2-butanol, and 2,3-dimethyl-2-butanol: OH kinetics and UV absorption cross sections. *Journal Of Physical Chemistry A* **2005,** *109* (48), 10903-10909.

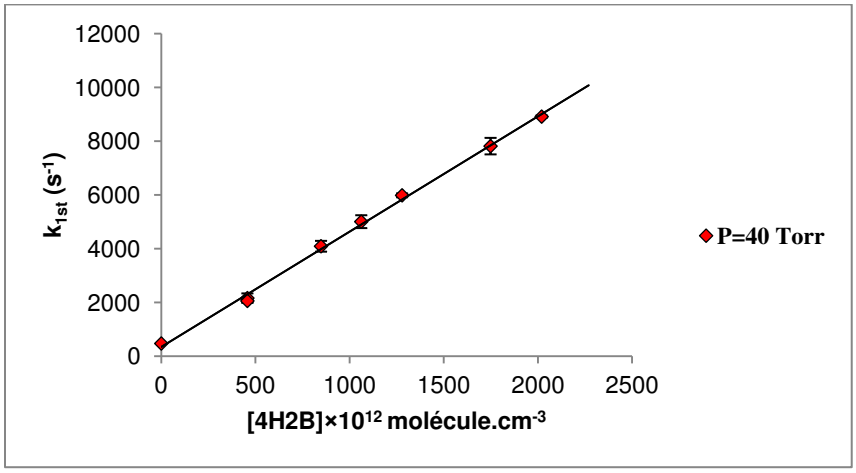
47. Jimenez, E.; Ballesteros, B.; Martinez, E.; Albaladejo, J. Tropospheric reaction of OH with selected linear ketones: Kinetic studies between 228 and 405 K. *Environmental Science & Technology* **2005,** *39* (3), 814-820.

Annexe Chapitre 3

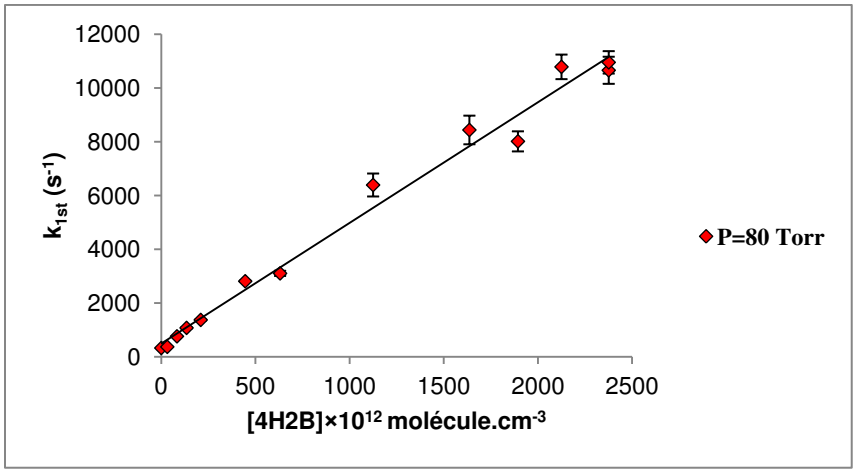
Annexe 3.1 : Droite représentant la variation des constantes de vitesse de pseudo premier ordre en fonction de la concentration du 4H2B à : a) 20 Torr, b) 40 Torr, c) 80 Torr, d) 330 Torr



a)

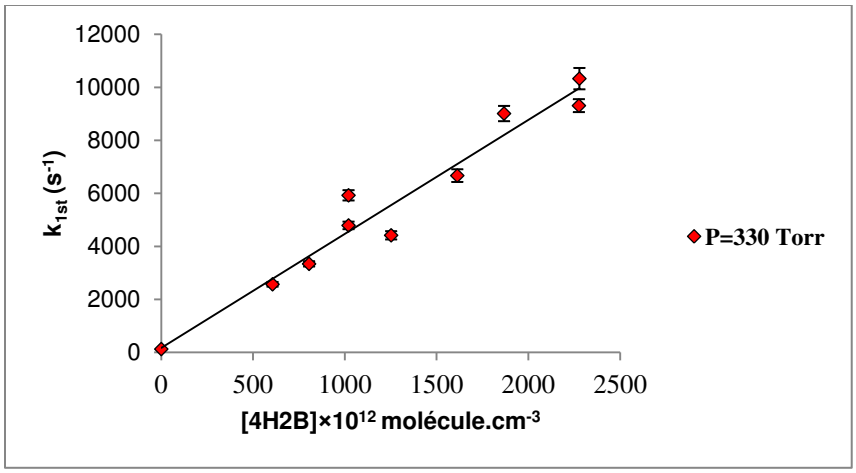


b)



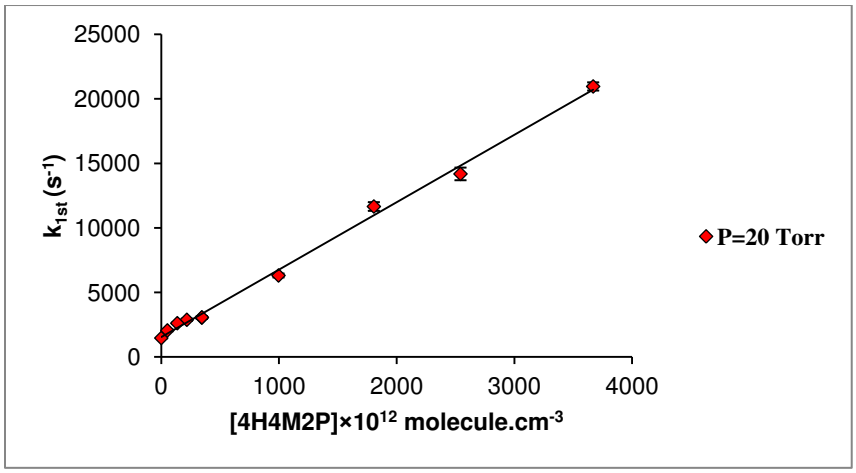
c)

d)

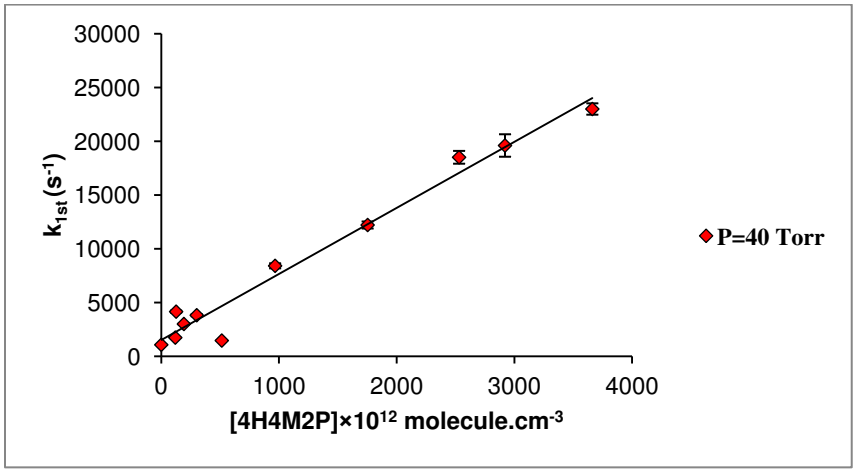


Annexe 3.2 : Droite représentant la variation des constantes de vitesse de pseudo premier ordre en fonction de la concentration du 4H4M2P dans l'hélium à : a) 20 Torr, b) 40 Torr, c) 80 Torr, d) 105 Torr, e) 745 Torr.

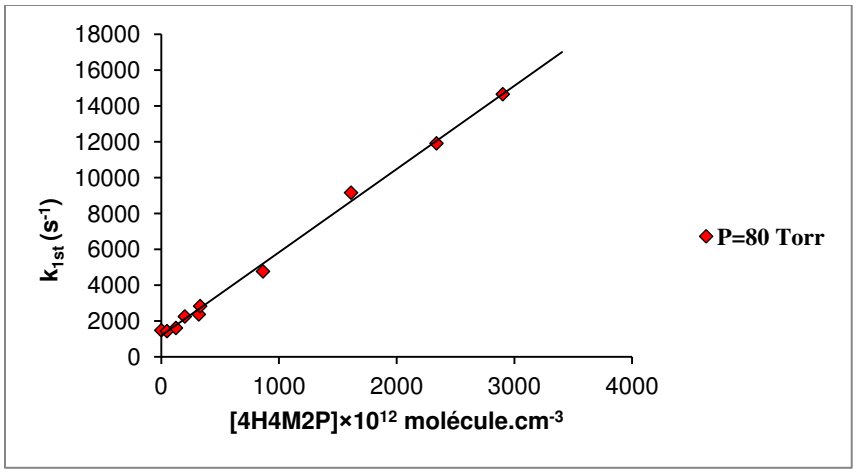
a)



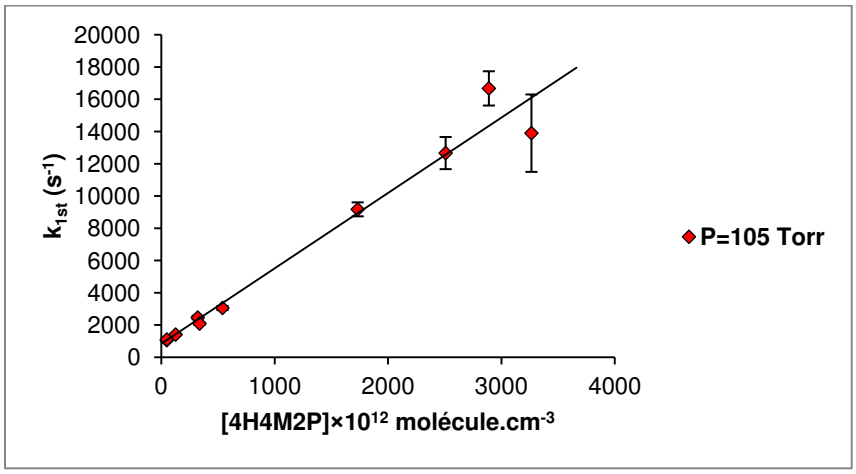
b)



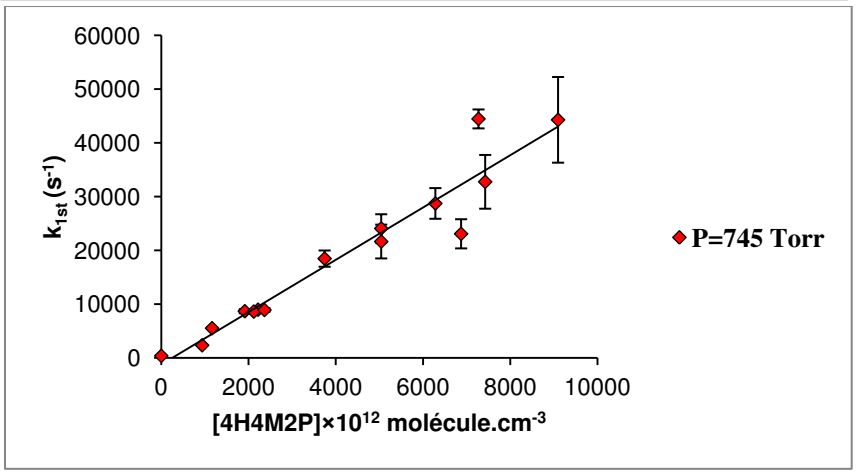
c)


18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
k_{1st} (s^{-1})
0
1000
2000
3000
4000
[4H4M2P]×10¹² molécule.cm⁻³
P=80 Torr

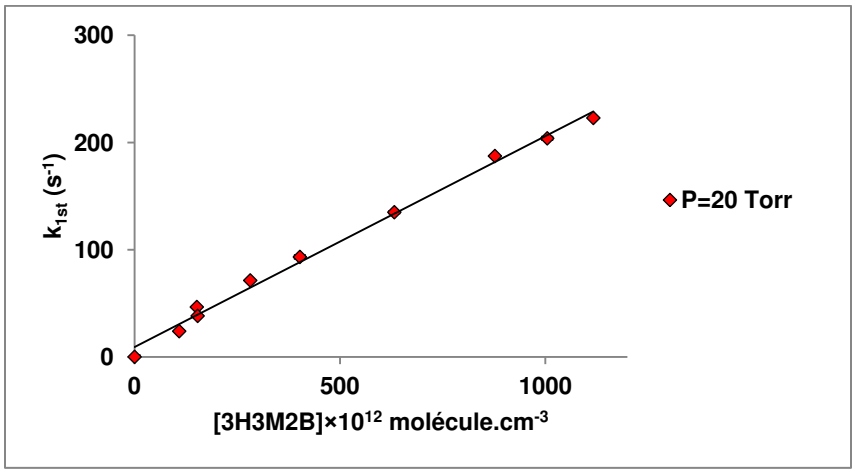
d)


20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
k_{1st} (s^{-1})
0
1000
2000
3000
4000
[4H4M2P]×10¹² molécule.cm⁻³
P=105 Torr

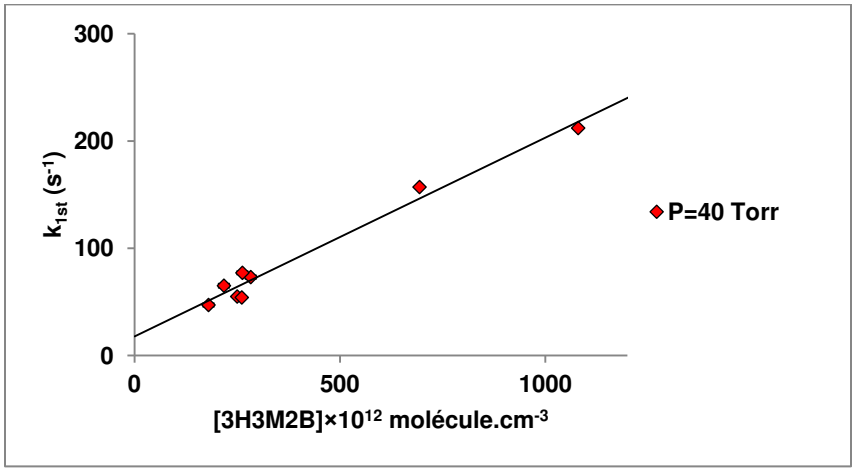
e)


60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
k_{1st} (s^{-1})
0
2000
4000
6000
8000
10000
[4H4M2P]×10¹² molécule.cm⁻³
P=745 Torr

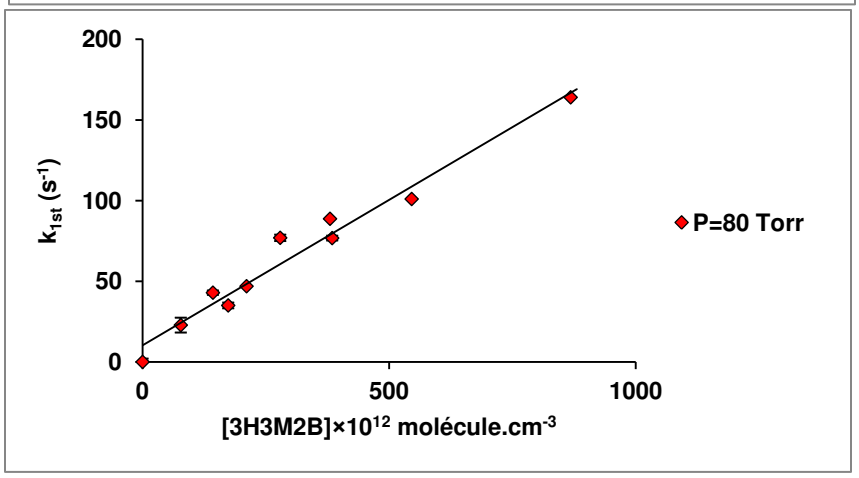
Annexe 3.3 : Droite représentant la variation des constantes de vitesse de pseudo premier ordre en fonction de la concentration du 3H3M2B à : a) 20 Torr, b) 40 Torr, c) 80 Torr



a)



b)



c)

Chapter 4

Kinetic and mechanistic study for the reactions of hydroxyketones with Cl

Contents

4. Introduction **146**

4.1 Relative Kinetic Study **147**

4.2 Mechanistic study **164**

4.3 Atmospheric implications **193**

4.4 Conclusion **196**

Bibiography **198**

4. Introduction

As mentioned before, in the atmosphere, hydroxyketones in the gas-phase are expected to be removed by chemical reactions with the atmospheric photo-oxidants (OH, Cl, NO_3 and O_3) and by photolysis. In this chapter, the atmospheric degradation of these hydroxyketones by reactions with Cl atoms is presented. The products of these reactions were identified and quantified in this work and the results are discussed.

As mentioned in Chapter 1, the chemistry of Cl atoms plays an important role in the oxidizing capacity of the troposphere particularly in the early morning[1] in continental regions, in coastal and marine air environments and in the Arctic troposphere during springtime[2-5]. Although the peak of Cl atom concentrations (10^3 - 10^4 atoms cm^{-3})[6] is much lower than that of OH radicals (10^6 atoms.cm^{-3})[7,8], the two reactions can compete with one another in areas where the chlorine atom concentration is sufficiently high since rate constants for the reactions of Cl atoms with organic compounds are generally a factor of 10 higher than the corresponding OH rate constants[9].

Despite the importance of hydroxyketones in atmospheric chemistry, very little information exists concerning their atmospheric fate in particular regarding their reaction with Cl atoms. The previuos studies concerning the reactivity of these species with chlorine atoms have been focused on Hydroxyacetone $HOCH_2C(O)CH_3$ which is formed during the atmospheric oxidation of Isoprene, the most important biogenically emitted non methane hydrocarbon[10]. Kinetic and mechanistic studies of the reaction of Hydroxyacetone with Cl atoms have been carried out by Orlando et al.[11] at room temperature using an environmental chamber coupled to a FTIR spectrometry. An average rate constant of $(5.6 \pm 0.7)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ was obtained using three different reference compounds (CH_2O, CH_3OH and C_2H_4). Recently, Stoeffler et al.[12] studied the same reaction using a relative rate technique over a range of temperature of 281 K to 350 K. This study was carried out using a multipass simulation chamber coupled to a FTIR spectrometry. A rate constant of $(4.4 \pm 0.5)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ and $(6.1 \pm 0.1)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ were obtained at 298±2 K using CH_3OH and CH_3CH_2OH as reference compounds, respectively. However, very little information exists concerning the atmospheric fate of longer chain $\geq C_4$-hydroxyketones toward Cl atoms. Only the gas phase reactions of 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) and 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) with Cl atoms investigated in 2013 by Messaadia et al.[13] can be found in the literature. This study was carried out at 298 ± 3 K and 760 Torr using a

relative method in a simulation chamber coupled to a GC-FID. The obtained rate constants were $(4.9 \pm 0.45)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ and $(14.5 \pm 1.5)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ for 3H2B and 4H2B, respectively using Ethane, Cyclohexane, Dioxolane, and Ethylformate as reference compounds. In the present work, the study of the gas-phase reactions of chlorine atoms Cl with the same hydroxyketones presented in Chapter 3 (4H2B, 3H3M2B, 4H4M2P) are presented. This work was performed during my stay of three months in the laboratory of Physical Chemistry at the University of Castilla-La Mancha in Ciudad Real in Spain. For the best of our knowledge, this work constitutes the first kinetic and mechanistic study of Cl atoms with 3H3M2B and 4H4M2P, (C_4-C_5)-hydroxyketones where the OH group is in α-position for 3H3M2B and in the β-position for 4H4M2P with respect to the carbonyl group –C(O). The relative rate constants for the reactions of the three hydroxyketones were determined under atmospheric conditions (298 ± 2 K, 720 ± 2 Torr of air). The products of the degradation of the studied hydroxyketones by Cl atoms were identified and quantified. The kinetic and product studies were performed in two simulation chambers coupled to the GC-MS and FTIR techniques described in Chapter 2. The aim of the present work was to:

- Study the reactions of these hydroxyketones with Cl atoms in order to assess the importance of these reactions as an atmospheric loss process of $\geq C_4$-hydroxyketones. The results are used to calculate the effective lifetime of these species in the troposphere with respect to their reactions with Cl. The effect of their structure on their reactivity with Cl atoms was studied as well.
- Identify and quantify the products formed from the reactions of the studied hydroxyketones with Cl atoms and to establish a mechanism corresponding to these reactions.

4.1 Relative Kinetic Study

4.1.1 Experimental conditions

The relative Cl-kinetic measurements were carried out in two environmental chambers equipped with FTIR and GC-MS as detection techniques in the presence of reference compounds as explained below. The experimental set-up employed in this work is described in details in Chapter 2. So only the experimental conditions used in this work are presented below.

Three reference compounds were used during the kinetic measurements: Propene and Cyclohexane in the FTIR measurements and 1,3-butadiene in the GC-MS measurements. Concentrations in the reaction chambers for hydroxyketones and the reference compounds ranged from 9 to 25 ppm, while the concentrations of the precursors of Cl atoms (Cl_2) ranged from 7 to 20 ppm. Table 4.1 summarizes the experimental conditions used in the experiments in FTIR and GC-MS.

Table 4.1: Experimental conditions used during the kinetic study for the reaction of hydroxyketones with Cl atoms

Pressure (Torr)	720 ± 2
Temperature (K)	298 ± 2
Volume of the chamber (L)	16 (Pyrex cell) and 200 (Teflon bag)
Number of lamps for photolysis	2
λ photolysis (nm)	320 - 450 (λ_{max}=365 nm)
Initial concentrations (ppm)	
[Cl_2]	7 - 20
[Reference]	9 - 25
[Hydroxyketone]	9 - 25

After introducing hydroxyketones and the reference compounds in the gas-phase into the chamber, the mixture was monitored for 60 min before starting the reaction in order to ensure that the relevant concentrations are stable. The kinetics of the degradation of the reference and the analyte inside the chamber was followed by monitoring the evolution of the areas of the absorption bands (by FTIR) and the chromatographic peaks (by GC-MS) of both compounds. Samples were collected in-situ from the pyrex cell to be analyzed by FTIR while in the Teflon bag, the concentrations were monitored by using the technique of Solid-Phase MicroExtraction (SPME). In this work, a 50/30 µm divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane fiber was used. As mentioned in Chapter 2, the coated fiber was inserted into the Teflon bag and exposed during an optimized time of 15 min to the irradiated chamber contents. Then, SPME fiber samples were thermally desorbed in the heated GC injection port and the products were analyzed by mass spectrometry, thus the irradiation time was not continuous for the GC-MS system and the GC-analysis was performed when the lamps were off. This procedure is repeated to achieve a total time of irradiation of 60 min or 120 min.

In addition to the standard constraint which consists to have a well-documented kinetic rate constant, and the same order of reactivity as the studied hydroxyketones for the reference compound, this was chosen in such a way that its FTIR spectrum and/or chromatographic peak is sufficiently different from that of the studied analyte. Therefore, after consulting the kinetic databases, I selected three reference compounds as follows:

- Propene whose kinetic rate constant is $k_{Cl} = (2.23 \pm 0.31)\times10^{-10}$ cm^3 $molecule^{-1}s^{-1}$ at room temperature and atmospheric pressure as reported by Ceacero-Vega et al.[14], was used as a reference compound for the three studied hydroxketones in the Pyrex cell
- Cyclohexane whose kinetic rate constant is $k_{Cl} = (3.07 \pm 0.12)\times10^{-10}$ cm^3 $molecule^{-1}s^{-1}$ at 298 K and 760 Torr of air as reported by Aschmann et al.[15], was used as a reference compound in the study of the reaction of 4H2B and 4H4M2P with Cl atoms in the Pyrex cell
- 1,3-butadiene was used as a reference compound for the reaction of 3H3M2B with Cl atoms in the GC-MS experiments with a rate constant of $k_{Cl} = (4.2 \pm 0.4)\times10^{-10}$ cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} at 760 Torr of air and 298 K as reported by Ragains et al.[16].

The overlapped spectra and chromatograms for each hydroxyketone/reference compound are given in Figure 4.1 to Figure 4.6. The blue line corresponds to the IR spectra of the studied hydroxyketones and the red one corresponds to that of the reference compounds used in this study. The wavenumber range given in these figures corresponds to that monitored in the kinetic experiments.

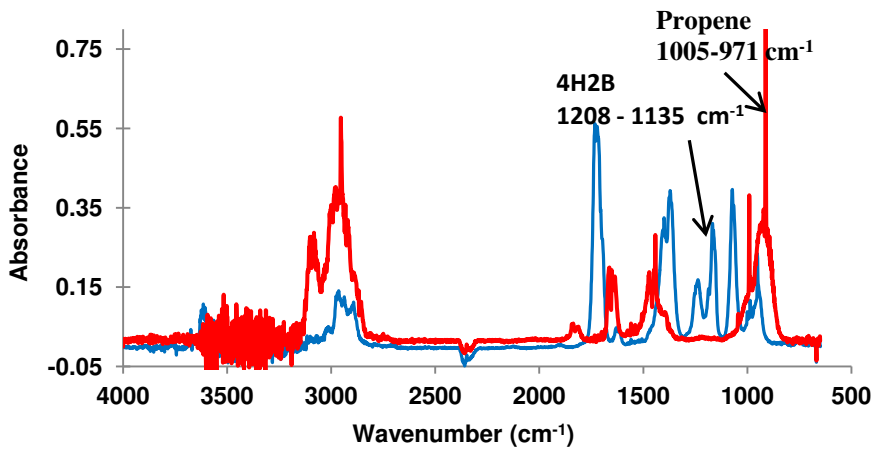


Figure 4.1: Overlapped FTIR spectra of 4H2B and Propene

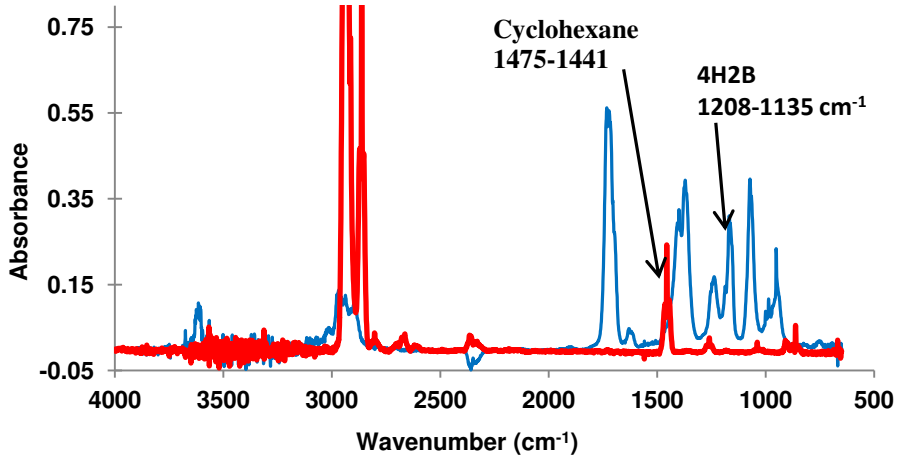


Figure 4.2: Overlapped FTIR spectra of 4H2B and Cyclohexane

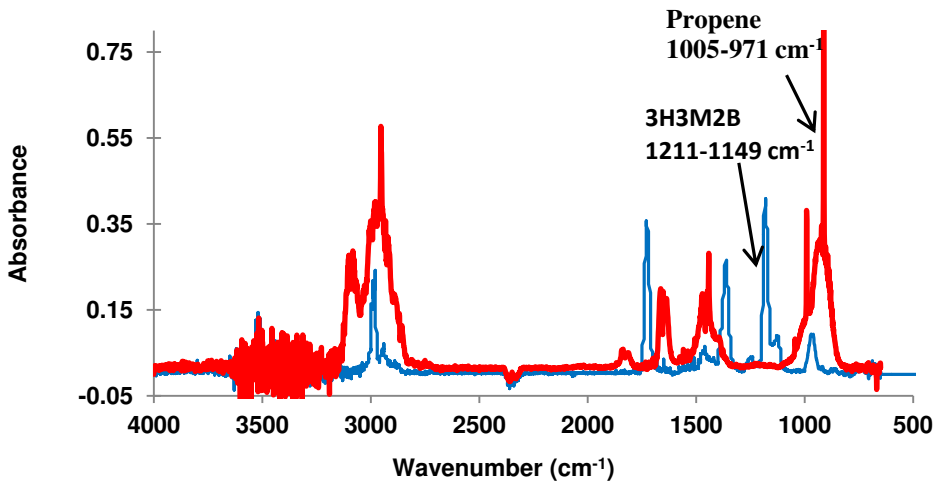


Figure 4.3: Overlapped FTIR spectra of 3H3M2B and Propene

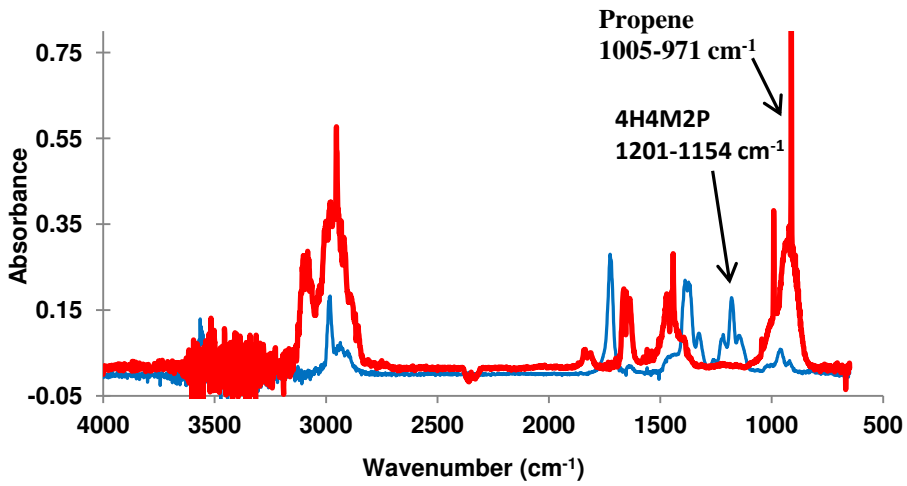


Figure 4.4: Overlapped FTIR spectra of 4H4M2P and Propene

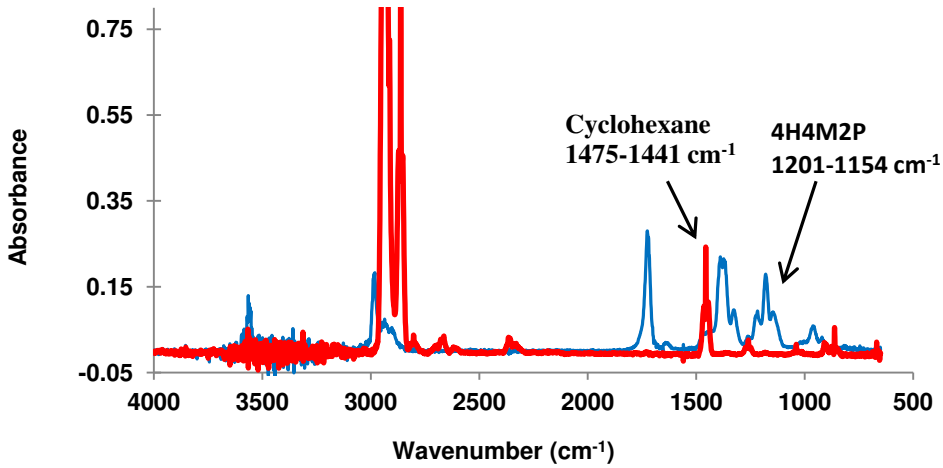


Figure 4.5: Overlapped FTIR spectra of 4H4M2P and Cyclohexane

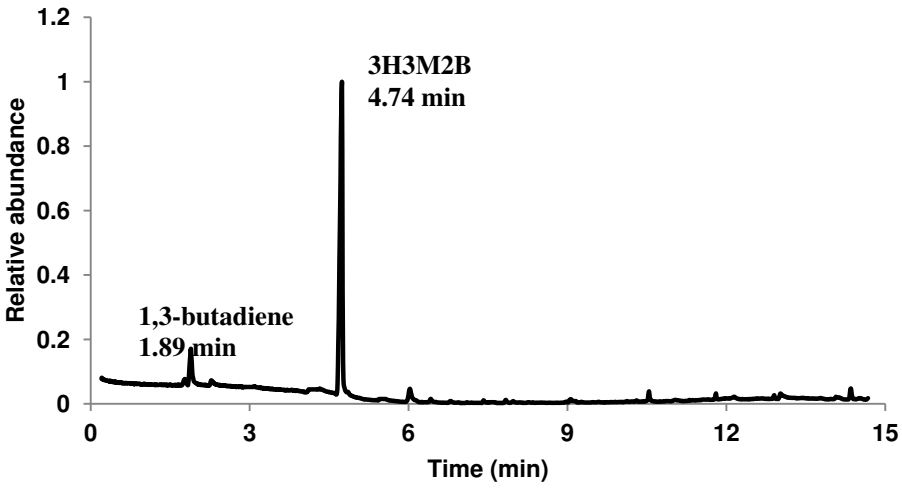


Figure 4.6: Overlapped chromatographic peaks of 3H3M2B and 1,3-butadiene

4.1.2 Results

In the conducted relative kinetic experiments the following reactions take place:

Cl + 4H2B → products k_{4H2B} (R1)

Cl+3H3M2B → products k_{3H3M2B} (R2)

Cl+4H4M2P → products k_{4H4M2P} (R3)

Cl + reference → products k_{ref} (R4)

where k_{4H2B}, k_{3H3M2B} and k_{4H4M2P} are the rate constants of the reaction of Cl with 4H2B, 3H3M2B and 4H4M2P, respectively and k_{ref} is the known rate constant of the reference compounds with Cl. Prior to kinetic measurements, experiments were performed in the absence of Cl-precursor (Cl_2) under radiation in order to check for the loss of the reactants (hydroxyketone and reference compound) due to photolysis. These tests were performed under light intensities (2 lamps) and irradiation time (60 min) similar to those employed during the kinetic experiments in both simulation chambers (see Figure 4.7 to Figure 4.12). Further tests were performed in the absence of radiation for the hydroxyketone/Cl_2/air mixture to check for dark reactions and wall losses (see Figure 4.13). These figures show a slight decrease in the reactants concentrations indicating a wall loss of about 3% and a loss of about 2% due to their photolysis by the lamps radiation. The global secondary losses measured in this work are summarized in Table 4.2.

Table 4.2: Global secondary loss rates for the studied hydroxyketones (k_w) and the reference compounds (k'_w)

Analytes	k_w(%/hour)
4H2B	5.34
3H3M2B	4.86
4H4M2P	4.80

Reference compounds	k'_w (%/hour)
Propene	2.94
Cyclohexane	4.44
1,3-Butadiene	4.26

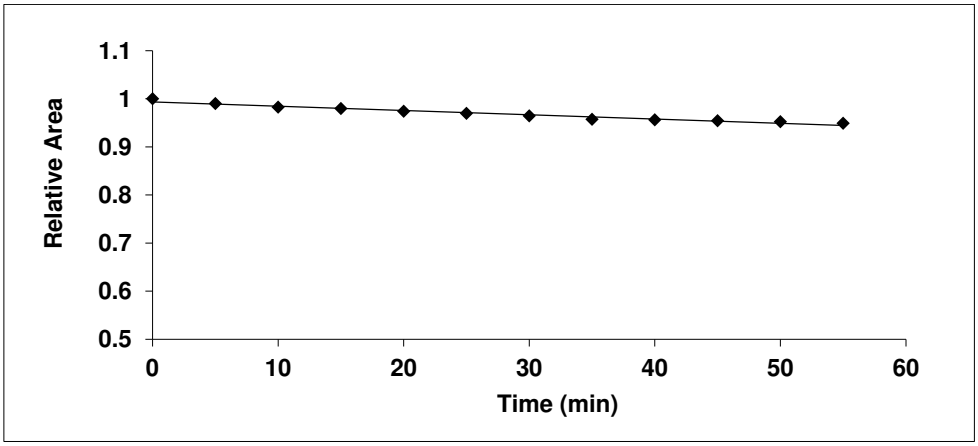


Figure 4.7: Evolution of the IR band absorption area of 4H2B during 60 min of irradiation in the absence of Cl_2 (2 lamps)

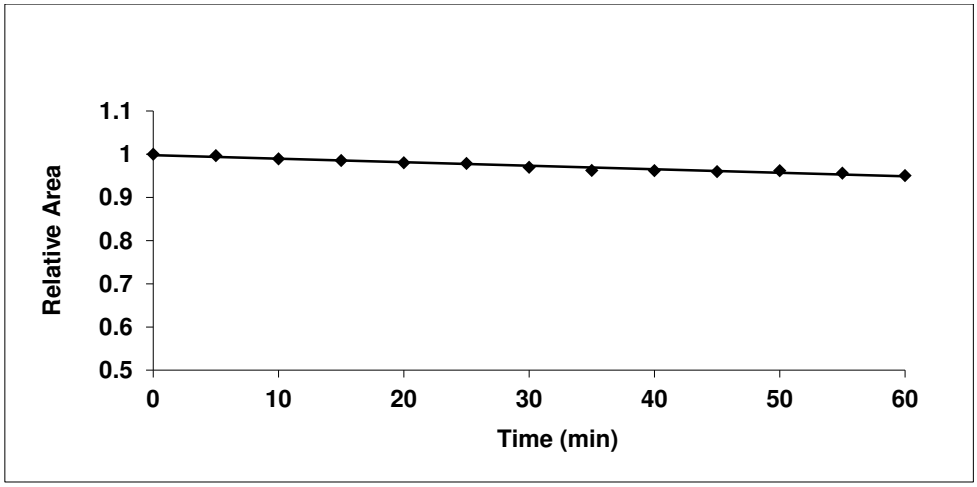


Figure 4.8: Evolution of the IR band absorption area of 3H3M2B during 60 min of irradiation in the absence of Cl_2 (2 lamps)

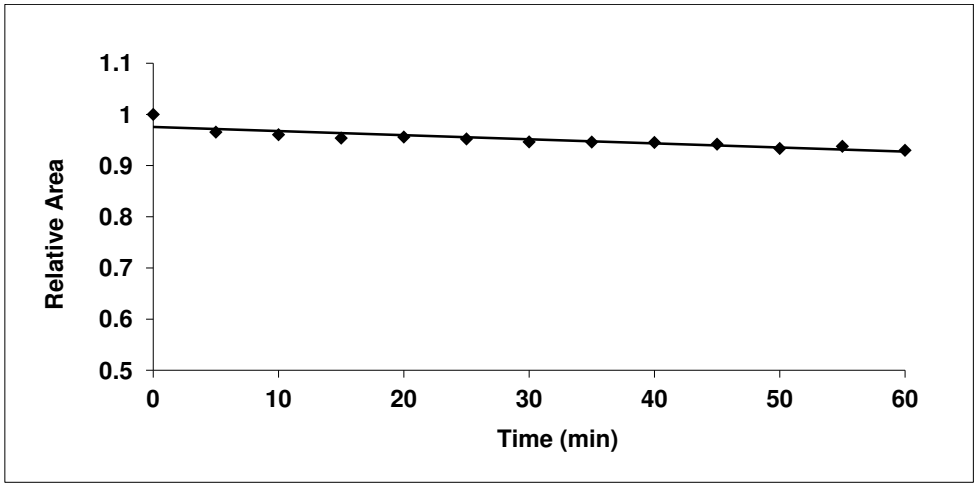


Figure 4.9: Evolution of the IR band absorption area of 4H4M2P during 60 min of irradiation in the absence of Cl_2 (2 lamps)

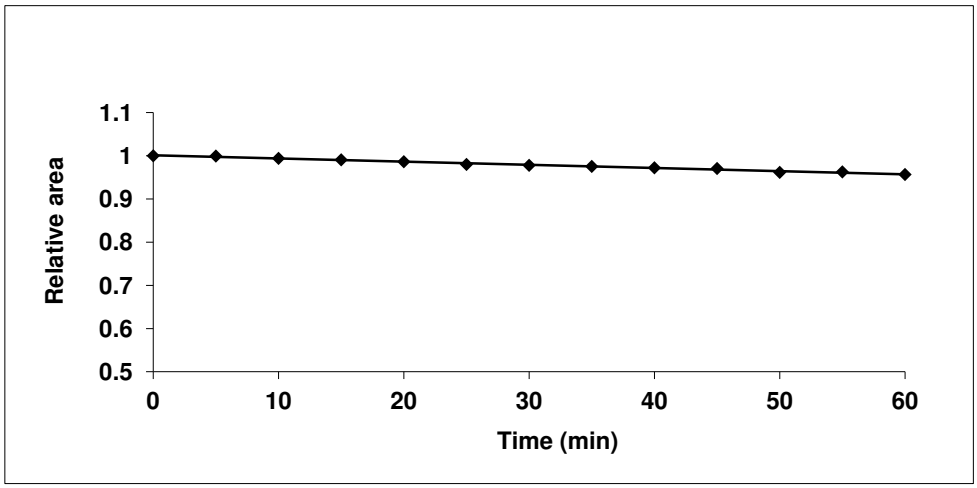


Figure 4.10: Evolution of the IR band absorption area of Cyclohexane during 60 min of irradiation in the absence of Cl_2 (2 lamps)

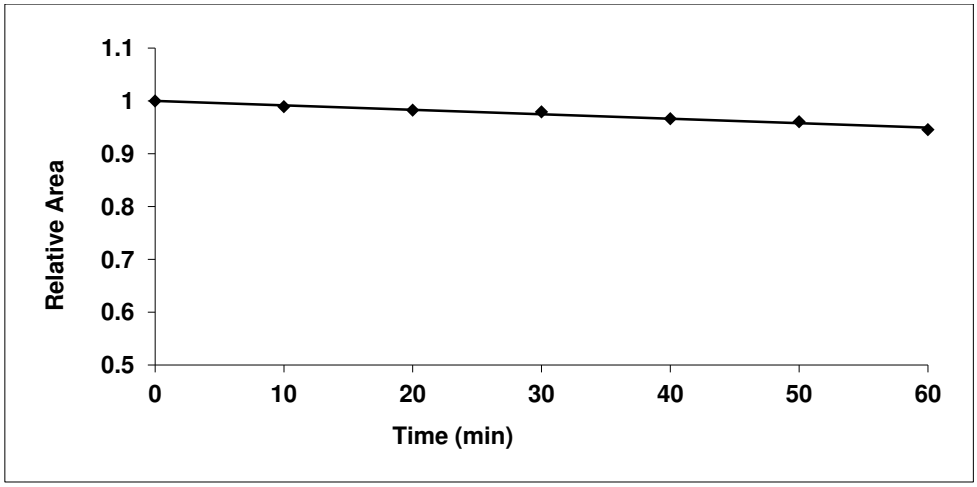


Figure 4.11: Evolution of the chromatographic peak area of 3H3M2B during 60 min of irradiation in the absence of Cl_2 (2 lamps)

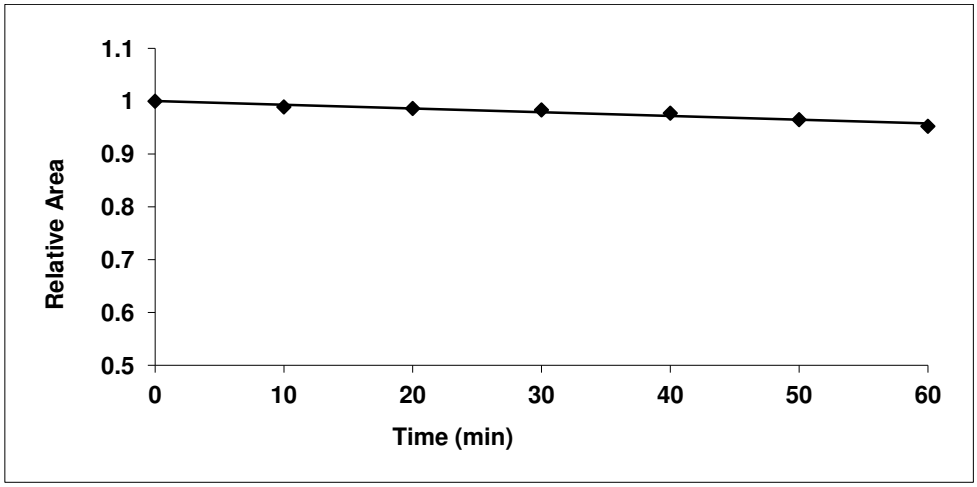


Figure 4.12: Evolution of the chromatographic peak area of 1,3-butadiene during 60 min of irradiation in the absence of Cl_2

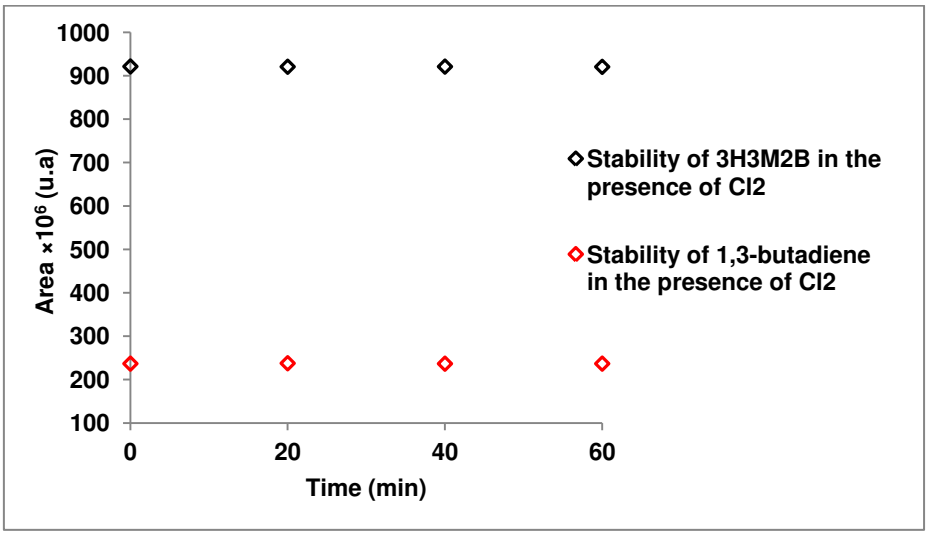


Figure 4.13: Stability of 3H3M2B and 1,3-butadiene in the presence of Cl_2 in dark conditions

The time evolution of the hydroxyketone and the reference compound concentrations was described using equation (2.11) in Chapter 2 taking into account these secondary loss processes:

$$ln\left(\frac{[Hydket]_0}{[Hydket]_t} - k_w t\right) = \frac{k_{Hydket}}{k_{Ref}}\left(ln\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} - k'_w t\right) \tag{4.1}$$

Where $[Hydket]_0$,$[Hydket]_t$,$[Ref]_0$and $[Ref]_t$ are the concentrations of the reactants before irradiation and at time t, respectively and k_w and k'_w are the decay rates resulting from secondary losses for the hydroxyketones and the reference compounds, respectively.

Based on the equation above, when fitted by linear trend lines, the plots of $\ln\frac{[Hydket]_0}{[Hydket]_t} - k_w t$ as a function of $ln\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} - k'_w t$ for each hydroxyketone/reference system lead to the determination of $\frac{k_{Hydket}}{k_{Ref}}$ which is the slope of the fitted plot. The fitted plots for each hydroxyketone/reference system are presented in Figure 4.14 to Figure 4.16. A good linearity is observed with a correlation coefficient greater than 90 % and an intercept close to zero. The points presented in these figures correspond to an example of only one experiment. For each point in the figures shown below, the error bars indicate the total uncertainties on the experimental conditions relative to the systematic errors.

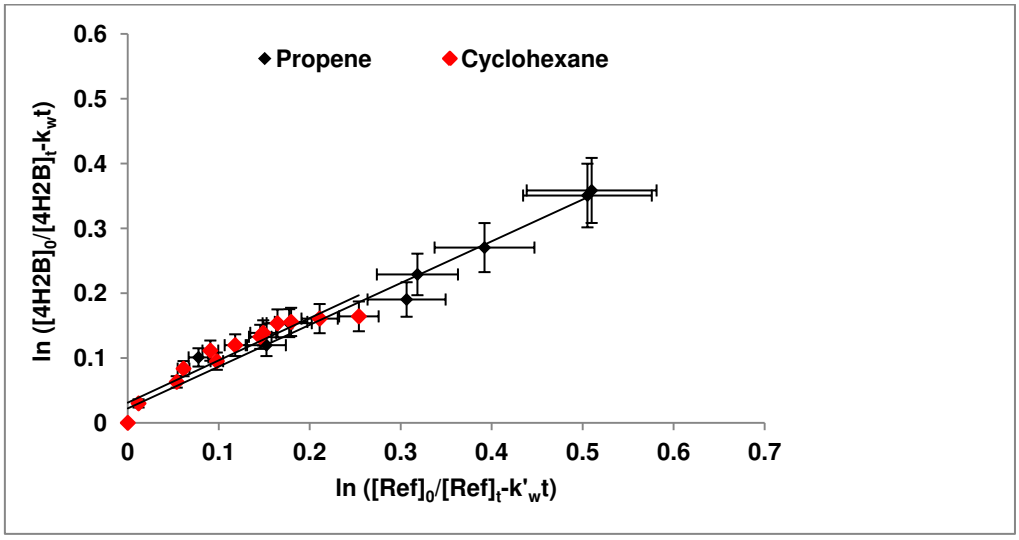


Figure 4.14: Plot of $\ln\frac{[4H2B]_0}{[4H2B]_t} - k_w t$ **versus** $\boldsymbol{ln\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} - k'_w t}$ **for the reaction of 4H2B with Cl atoms using Propene and Cyclohexane as reference compounds**

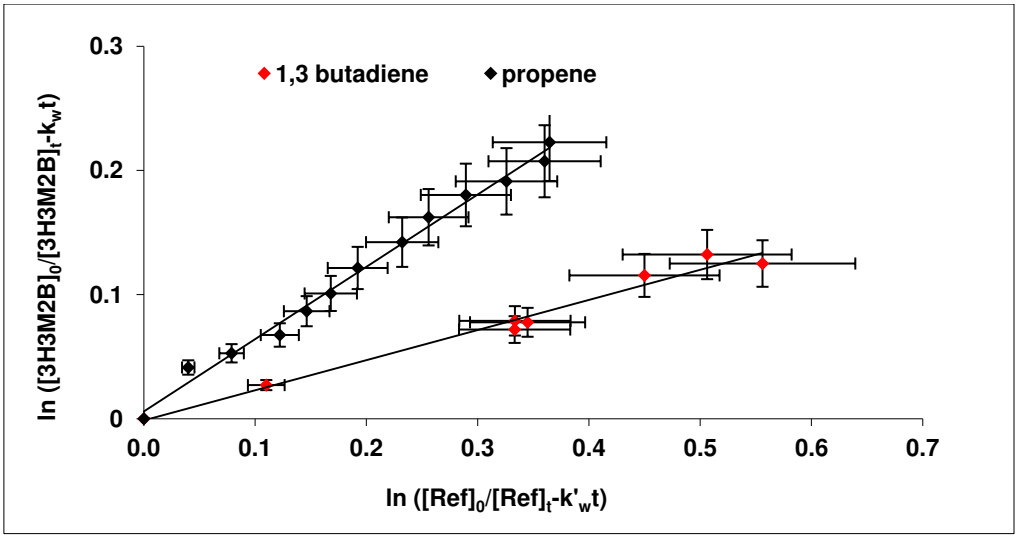


Figure 4.15: Plot of $\ln\frac{[3H3M2B]_0}{[3H3M2B]_t} - k_w t$ **versus** $\boldsymbol{ln}\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} - \boldsymbol{k'_w t}$ **for the reaction of 3H3M2B with Cl atoms using Propene and 1,3-butadiene as reference compounds**

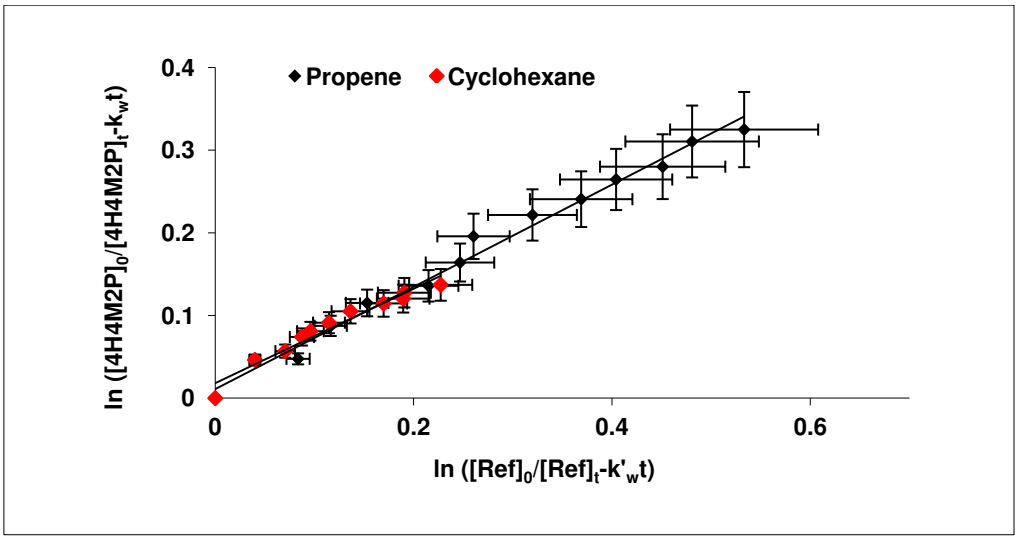


Figure 4.16: Plot of $\ln\frac{[4H4M2P]_0}{[4H4M2P]_t} - k_w t$ **versus** $\boldsymbol{ln}\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} - \boldsymbol{k'_w t}$ **for the reaction of 4H4M2P with Cl atoms using Propene and Cyclohexane as reference compounds**

As mentioned before, the consumption of both the reference and the analyte inside the FTIR cell was followed by monitoring the evolution of the IR absorption bands areas of each compound by using the substraction factor as explained in Chapter 2. The IR spectral features used for analysis were 1208-1135 cm^{-1} for 4H2B, 1211-1149 cm^{-1} for 3H3M2B, 1201-1154 cm^{-1} for 4H4M2P, 1005-971 cm^{-1} for Propene and 1475-1441 cm^{-1} for Cyclohexane (see Figure 4.1 - 4.5).

In addition to the study carried out by using the FTIR technique, I studied the kinetics of the reaction of 3H3M2B with Cl in the Teflon bag chamber coupled to the GC-MS technique. Measurements were performed by monitoring the evolution of the chromatographic peak areas of 3H3M2B and 1,3-butadiene over the time at the following retention times of 4.74 and 1.89 minutes, respectively (Figure 4.6). The blank was analyzed before and after each sample analysis so as to minimize any uncertainties originating from the deviation of the MS signal and GC response.

Table 4.3 summarizes the values of the rate constants obtained in this work for the reactions of the three hydroxyketones with Cl atoms.

Table 4.3: Rate constants values obtained in this work for the reaction of the three hydroxyketones with Cl atoms

Hydket	Technique	Reference compound	slope ± Δslope	Number of runs	$(k_{average} \pm \sigma_{average}) \times 10^{-10}$ (cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1})
4H2B	FTIR	Propene	0.6 ± 0.05	5	1.46 ± 0.31[b]
	FTIR	Cyclohexane	0.48 ± 0.06	4	1.61 ± 0.38[b]
		Average[b]			1.52 ± 0.27[b]
3H3M2B	FTIR	Propene	0.50 ± 0.03	4	1.23 ± 0.21[b]
	GC-MS	1,3-butadiene	0.25 ± 0.04	1	1.06 ± 0.20[a]
		Average[b]			1.14 ± 0.20[b]
4H4M2P	FTIR	Propene	0.70 ± 0.05	3	1.54 ± 0.29[b]
	FTIR	Cyclohexane	0.51 ± 0.06	4	1.45 ± 0.28[b]
		Average[b]			1.49 ± 0.29[b]

a The error is calculated from equation (2.40) and (2.41)

b The average is calculated from equations (2.31) and (2.32)

4.1.3 Discussion

4.1.3.1 Sources of errors

The overall error in the rate constant values reported in Table 4.3 varies from 20 to 38 %. These values correspond to the average of the error on the rate constants obtained for a

number of experiments carried out under the same experimental conditions. They are calculated by using equations (2.31) and (2.32).

As explained in Chapter 2, the error on each experiment originates from the uncertainty on the rate constant of the reference compounds used in this study and the errors on the determination of the slope $\frac{k_{Hydket}}{k_{Ref}}$ shown in Figures 4.14 - 4.16 according to equation (2.41):

$$\Delta k = k \times \sqrt{\left[\frac{\Delta k_{Ref}}{k_{Ref}}\right]^2 + \left[\frac{\Delta(slope)}{slope}\right]^2}$$

The errors on k_{ref} as found in the literature were 32%, 40% and 12% for Propene, 1,3-butadiene and Cyclohexane, respectively.

The errors on the slope originate from:

(i) Statistical errors which result from a least-squares analysis of Figure 4.14 to Figure 4.16, multiplied by the Student's t-factor appropriate for the 95% confidence interval and the number of degrees of freedom. This error varies from 1% to 5%.

(ii) Systematic errors which are estimated to 10%. These originate from:

-The difficulties in measuring the concentrations of the studied reactants with good accuracy due to the temperature instability (± 2 K), the difficulties in handling and introducing hydroxyketones into the chambers because of their low vapor pressure and the purity degree of the used compounds.

- Interferences between the peaks of the reactants and those of the reactions products. The peaks used for the determination of the rate constants were chosen in such a way so as to minimize this interference. In order to minimize these uncertainties, several experimental conditions were optimized before the kinetic experiments such as the GC column temperature, the resolution of FTIR spectrometry, the selection of the reference compound, etc.

The errors on the slope $\Delta(slope)$ are calculated according to equation (2.40):

$$\Delta(slope) = \left(\sqrt{\sigma_{stat}^2 + \sigma_{syst}^2}\right)$$

Individual vertical and horizontal error bars on each point in Figure 4.14 to Figure 4.16 correspond to 10% derived from systematic errors.

4.1.3.2 Comparison with the literature

Among the three hydroxyketones studied in this work, only the reaction of 4H2B with Cl has been reported in the literature by Messaadia et al.[13]. In their study, Messaadia et al.[13] determined the rate constant of the reaction of 4H2B with Cl atoms using a relative method at 298 ± 3 K and 760 Torr in an environmental chamber coupled to GC-FID using Ethane, Cyclohexane and Ethylformate as reference compounds. The obtained rate constant is (1.45 ± 0.15)×10^{-10} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ which is in excellent agreement with the value measured in our experiments (1.52 ± 0.27)×10^{-10} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$.

The rate constants for the reactions of the three hydroxyketones with Cl atoms obtained in this work were found to be two orders of magnitude greater than those reported in the literature for OH radicals (see Table 4.4). As expected, Cl atoms are more reactive than OH radicals toward hydroxyketones because they are stronger electrophiles than OH radicals. Moreover, the reactions of 4H2B and 3H3M2B with NO_3 and O_3 have been studied by Aschmann et al.[17] and the rate constants obtained showed that these degradation pathways are negligible comparing to those involving Cl and OH.

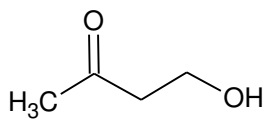
Table 4.4: Rate constants ($cm^3molecule^{-1}s^{-1}$) for the reactions of the studied hydroxyketones with OH, Cl, NO_3 and O_3. [a]: Values obtained in this work

Hydroxyketones	$k_{OH}\times10^{-12}$	$k_{Cl}\times10^{-10}$	$k_{NO3}\times10^{-16}$	$k_{O3}\times10^{-19}$
4H2B	8.1 ± 1.2[17]		<22[17]	<1.1[17]
	13.9 ± 2.8[18]			
	13.1 ± 3[13]	1.45 ± 0.15[13]		
	4.8 ± 1.2[a]	1.52 ± 0.27[a]		
4H4M2P	4.0 ± 0.2[19]		/	/
	4.2[18]			
	3.6 ± 0.6[20]			
	4.8 ± 1.6[a]	1.49 ± 0.29[a]		

3H3M2B	0.94 ± 0.37[17] 0.76 ± 0.05[21] 0.47 ± 0.06 [a]	1.14 ± 0.20[a]	<2[17]	<1.1[17]

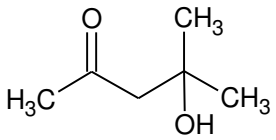
4.1.3.3 Effect of the structure on the Cl reactivity

The structures of the three hydroxyketones studied in this work are as follows:



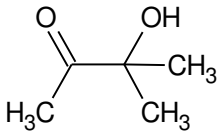
4-hydroxy-2-butanone

(4H2B)



4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone

(4H4M2P)



3-hydroxy-3-methyl-2-butanone

(3H3M2B)

The comparison of the rate constants obtained in this work for the three hydroxyketones shows that 3H3M2B, where the -OH substituent group is in the α-position with respect to the (–C(O)–) group, is less reactive toward Cl atoms by a factor of about 1.3 than 4H2B and 4H4M2P, where the -OH substituent group is in the β-position with respect to the (–C(O)–) group. This may be attributed to the position of the hydroxyl group with respect to the carbonyl group. These results suggest an activating effect of the carbonyl group on the C-H bonds attached to the carbon atom β and a deactivating effect on those attached to the carbon atom α. This effect was also observed for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone (3H2B), where the –OH group is in the α position with respect to the (–C(O)–), with Cl atoms studied by Messaadia et al.[13]. These authors found a rate constant for 3H2B ($k_{Cl+3H2B}$ = (4.90 ± 0.45)×10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$) 3 times lower than they obtained for 4H2B ($k_{Cl+4H2B}$ = (14.5 ± 1.5)×10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$) in the same study and by using the same technique for both reactions.

To the best of our knowledge, this work constitutes the first kinetic study concerning the gas phase reaction of 3H3M2B and 4H4M2P with Cl atoms. However, it is still possible to compare our results with those obtained for other aliphatic ketones and alcohols to examine the effect of the presence of the –OH and the (–C(O)–) groups on the reactivity with Cl. Table 4.5 provides a list of the kinetic rate constant values obtained in this study and in

the literature concerning the gas-phase reactions of 4H2B, 3H3M2B, and 4H4M2P with Cl atoms, as well as those reported in the literature for some corresponding ketones and alcohols. A general trend was observed showing an activating effect of the OH group and a deactivating effect of the (–C(O)–) group in the reactions of these species with Cl, except for 3H3M2B as described below.

The rate constant obtained in this work for the reaction of **4H2B** with Cl is compared to those of 2-butanone (Zhao et al.[22], Takahashi et al.[23], Cuevas et al.[24], Wallington et al.[25] and the value recommended in the IUPAC database[26]). This comparison suggests that the reaction with the studied hydroxyketones proceeds mainly via H-abstraction of the C-H bond on the $–CH_2–$ group activated by the presence of the –OH substituent group. This was also observed for hydroxyacetone[11,12] for which the rate constant is enhanced by a factor of about 27 compared to that of acetone[26].

The comparison of the rate constant for 4H2B obtained in this work to that of the corresponding alcohol n-butanol[26] shows that our value is about 1.5 times lower than that of the corresponding alcohol. This indicates that the presence of the carbonyl group has a deactivating effect on the reactivity of the hydroxyketones with Cl. This was also observed for hydroxyacetone for which the rate constant is lower by a factor of 3 compared to that of propanol[26] and for 3H2B for which the rate constant is lower by a factor of 2.2 compared to that of s-butanol[26].

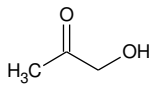
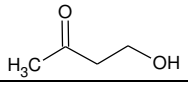
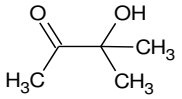
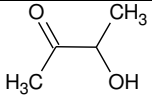
The comparison of the rate constants obtained in this study for the reaction of **3H3M2B** with Cl to that of 3-methyl-2-butanone $(6.2 \pm 0.5)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ as reported by Kaiser and Wallington[27] and $(4.38\pm0.26)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ as reported by Cuevas et al.[24]) shows that our value is about 1.8 to 2.6 times higher than that of the corresponding ketone. These results suggest that the reaction of 3H3M2B with Cl proceeds mainly via H-abstraction of the C-H bond on the two $–CH_3$ groups activated by the presence of the –OH substituent group. In opposite to 4H2B, the comparison of our value with that of the corresponding alcohol 2-methyl-2-butanol[28] shows that the Cl reactivity of the hydroxyketone here is about 1.6 times higher than that of the corresponding alcohol. It is important to note that the rate constant of 2-methyl-2-butanol reported by Ballesteros et al.[28] is the only value reported in the literature. Therefore, further studies are needed in order to better understand the effect of the (–C(O) –) group on the reactivity of these species with Cl.

The reactivity of **4H4M2P** with Cl is compared to that of the corresponding ketone 4-methyl-2-pentanone[24]. This comparison shows that, as for 4H2B, the reaction proceeds mainly via H-abstraction of the C-H bond on the $–CH_2–$ group activated by the presence of –OH substituent group. No study on the reactivity of the corresponding alcohol of 4H4M2P with Cl exists in the literature.

Until now, there is no study concerning the Cl reactivity with >C4-hydroxyketones. Our values are therefore compared to the rate constant of the reaction of hydroxyacetone with Cl atoms $(5.6\pm0.7)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ reported by Orlando et al.[11] and $(4.4\pm0.5)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ and $(6.1\pm0.1)\times10^{-11}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ reported by Stoeffler et al.[12]. The enhanced rate constants by a factor of 2 to 3 for the hydroxyketones obtained in this work compared to that of hydroxyacetone suggests that the rate constant of the reactions of hydroxyketones with Cl atoms increases with the chain length.

In order to facilitate the comprehension of the structure effect on the reactivity of hydroxyketones with Cl atoms and to understand more the mechanism occurring during these reactions, we conducted a mechanistic study for the studied reactions. Therefore, in the next section, more details are given concerning the mechanism occurring in these reactions.

Table 4.5: Kinetic rate constants of the hydroxketones studied in this work compared to those reported in the literature for the corresponding alcohols and ketones at room temperature and atmospheric pressure: Rel: relative method, PLP-RF: Pulsed Laser Fluorescence - Resonance Fluorescence

Compound	Technique	$k_{Cl}\times10^{-11}$ ($cm^3molecule^{-1}s^{-1}$)	Reference
Hydroxyacetone 	Rel-FTIR	5.6±0.7	Orlando et al.[11]
	Rel-FTIR	6.1 ± 0.1	Stoeffler et al.[12]
		4.4 ± 0.5	Stoeffler et al.[12]
4H2B 	Rel-FTIR	15.2 ± 2.7	Present study
		14.5± 1.5	Messaadia et al.[13]
3H3M2B 	Rel-FTIR/GC-FID	11.4 ± 2.0	Present study
3H2B 	Rel-GC-FID	4.9 ± 0.45	Messaadia et al.[13]

4H4M2P	Rel-FTIR	14.9 ± 2.9	Present study
Acetone		0.21 ± 0.006	IUPAC database[26]
2-Butanone	PLP-RF PLP-LIF PLP-RF Rel-FTIR	3.57±0.11 4.04 ± 0.33 3.27 ± 0.55 4.13 ± 0.57 4 ± 0.08	Zhao et al.[22] Takahashi et al.[23] Cuevas et al.[24] Wallington et al.[25] IUPAC database[26]
3-methyl-2-butanone 3M2B	Rel-GC PLP-RF	6.2 ± 0.5 4.38 ± 0.26	Kaiser et al.[27] Cuevas et al.[24]
4-methyl-2-pentanone	PLP-RF	8.65 ± 0.68	Cuevas et al.[24]
Propanol		16 ± 0.07	IUPAC database[26]
n-butanol	Rel-FTIR PLP-RF Pulse radiolysis and Rel-FTIR	22.1 ± 0.38 20.2 ± 0.10 20.4 ± 0.14 22 ± 0.8	Hurley et al.[29] Garzon et al.[30] Nelson et al.[31] IUPAC database[26]
s-butanol		11 ± 0.3	IUPAC database[26]
2-methyl-2-butanol	PLP-RF	7 ± 2.2	Ballesteros et al.[28]

4.2 Mechanistic study

In this study, products analysis was carried out to unravel the mechanism occurring during the reactions of 4H2B, 3H3M2B, and 4H4M2P with Cl atoms. In the following section, this study is presented and discussed.

To the best of our knowledge, the products of the studied reactions have never been identified. In this work, we also attempted to identify and quantify the chemical species produced upon the reactions of the three hydroxyketones with Cl atoms. Then, in the light of the identified products, a mechanism for the titled reactions could be suggested enabling us to better assess the impact of the detected products on the environment and particularly on the chemistry of the atmosphere.

4.2.1 Experimental conditions

The products formed upon the reaction of Cl atoms with 4H2B, 3H3M2B and 4H4M2P were investigated using both simulation chambers employed for the kinetic studies but in the absence of reference compounds. The experimental set-up employed here is described in details in Chapter 2 in section 2.4. Table 4.6 provides the experimental conditions for the products study carried out in the FTIR cell and the Teflon bag.

As for the kinetic study, samples were analyzed in-situ by FTIR in the Pyrex cell. The identification of the products was made by comparison with the library of IR spectra and with the IR spectrum of the pure samples. In the Teflon bag, the identification of the products was made by analysis of the mass spectrum by comparison with a library of spectra, and with the retention times and the mass spectra of the pure samples of the detected products. Under our experimental conditions, the SPME/GC-MS response was linear with the analyte concentration. No carryover was observed for any of the compounds upon a second injection, indicating a complete recovery of the fiber. The fiber was used immediately after desorption for the next sampling. After each experiment, both simulation chambers were cleaned out by repeated purge-pump cycles until the reactants and/or products were not detected.

Table 4.6: Experimental conditions used for the mechanistic study of Cl atoms reactions with hydroxyketones in the FTIR cell and in the Teflon bag

Pressure (Torr)	720 ± 2
Temperature (K)	298 ± 2
Simulation chamber Volume (L)	16 (FTIR cell) and 200 (Teflon bag)
Number of photolysis lamps	2
Time of irradiation (min)	60 - 120
λ of photolysis (nm)	320 - 450 (λ_{max}=365 nm)
Initial concentrations (ppm):	
[Cl_2]	10 - 20
[Hydroxyketone]	10 - 25

4.2.2 Results and discussions

The results obtained for the mechanistic study of the reactions of the three hydroxyketones with Cl atoms performed in this work are gathered in Table 4.7. Since CO is formed commonly during the three reactions, its quantification has not been performed.

Table 4.7: Summary of the products identified during this work for the three studied reactions

Hydroxyketones	Primary products	Formation yield %	Secondary products
4H2B	Formic acid Formaldehyde	25.8 ± 3.1 32.1 ± 2.9	3,3-dichloropentane-2,4-dione
3H3M2B	Acetic acid 2,3-butanedione	42.6 ± 4.8 17.2 ± 2.3	3,3-dichloropentane-2,4-dione 1,1,1-trichloroacetone
4H4M2P	Acetic acid Formaldehyde 2,4-pentanedione	12.0 ± 2.1 35.5 ± 5.2 Non quantified	3,3-dichloropentane-2,4-dione

4.2.2.1 Reaction of 4H2B with Cl atoms

4.2.2.1.1 Identification and quantification products in the FTIR cell and the Teflon bag

Products of the titled reaction were identified and quantified in the IR cell coupled to the FTIR spectroscopy and in the Teflon bag coupled to SPME/GC-MS. Figure 4.17 and Figure 4.18 show an example of the IR spectrum and a gas chromatogram just before irradiation and after 60 min of the start of irradiation for a 4H2B/Cl_2/air mixture in the FTIR

cell and in the Teflon bag, respectively. Figure 4.17 reveals the formation of Formic acid and Formaldehyde as major oxidation products observed in the experiment carried out by FTIR by monitoring the IR absorption band in the range of 1208 - 1135 cm^{-1} for 4H2B, 3128-2588 cm^{-1} for Formaldehyde and 1152-1052 cm^{-1} for Formic acid. In addition to the above products, GC-MS analysis indicated the formation of secondary reactions products such as 3,3-dichloropentane-2,4-dione by monitoring the chromatographic peak at 6.1 min for 4H2B and at 6.8 min for 3,3-dichloropentane-2,4-dione, and the formation of a number of peaks which could not be identified (Figure 4.18).

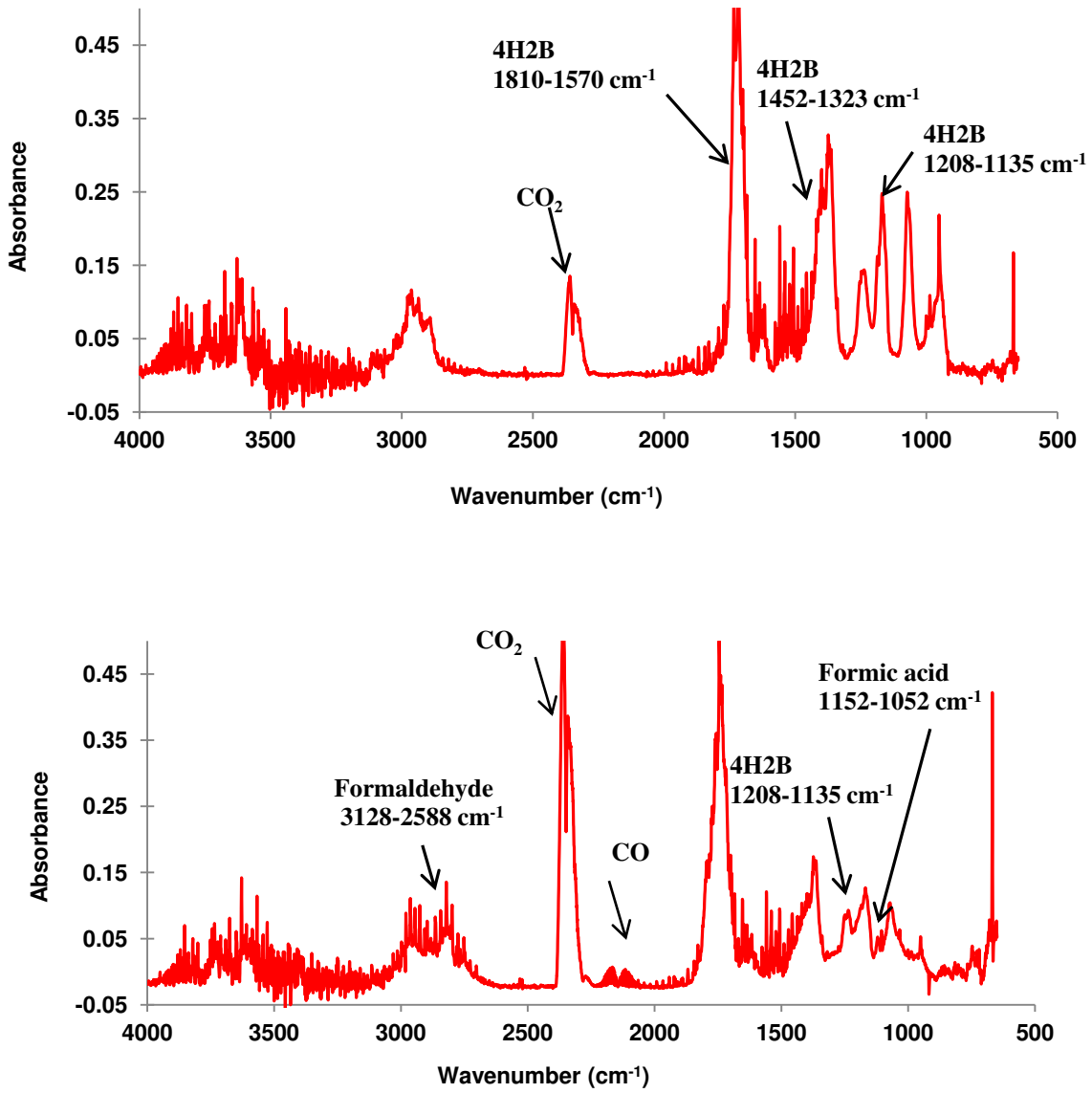


Figure 4.17: **Infrared absorption spectra recorded in this work for the Cl_2/4H2B mixture in 720 Torr of synthetic air in the FTIR cell. The upper trace shows the infrared spectrum before irradiation and the lower trace shows the spectrum after 60 minutes of irradiation**.

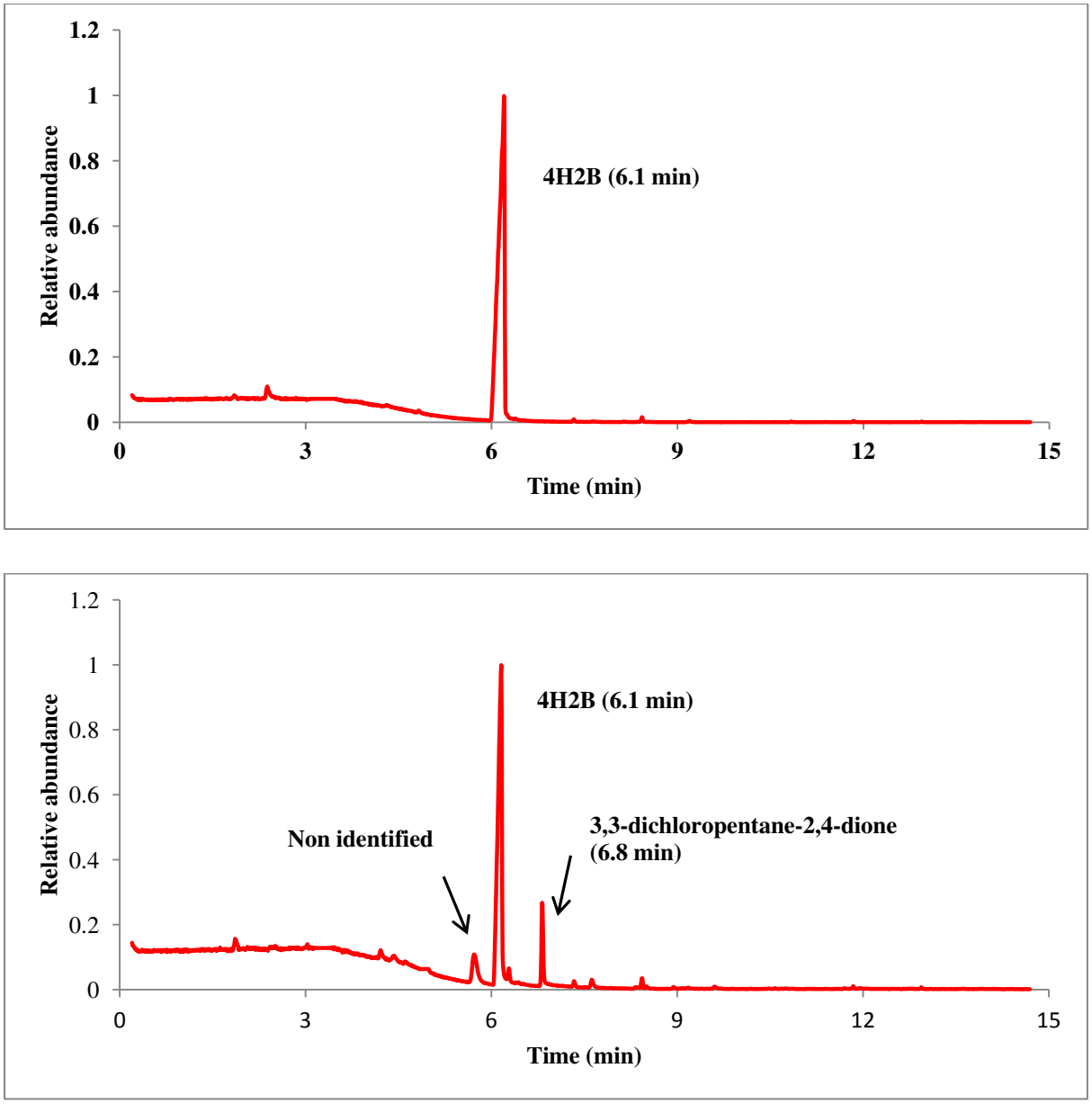


Figure 4.18: Gas chromatograms of samples from a Cl_2/4H2B mixture in 720 Torr of synthetic air in the Teflon bag. The upper trace shows the chromatogram before irradiation and the lower trace shows that after 60 minutes of irradiation.

Once identified, quantification of Formic acid and Formaldehyde has only been possible, since 3,3-dichloropentane-2,4-dione is not commercially available. The temporal profile of the consumption of 4H2B and the formation of Formic acid and Formaldehyde are shown in Figure 4.19 where the evolution of the absorption band area is shown as a function of the time of irradiation.

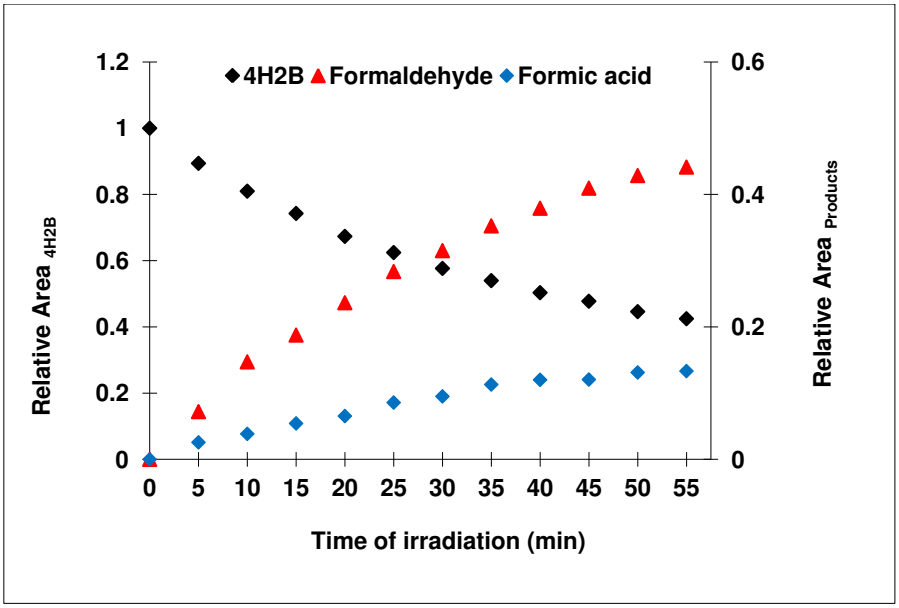


Figure 4.19: **IR absorption band area of 4H2B, formaldehyde and formic acid versus the time of irradiation.**

Prior to analysis the concentration-time profiles, a calibration of the measured concentration of these species was performed in the FTIR cell by using the method discussed in Chapter 2 in Section 2.5.2 (Figure 2.36). Using the calibration plots (4H2B, Formaldehyde and Formic acid) and Figure 4.19, the temporal evolution of the concentration of 4H2B and the main reaction products is given in Figure 4.20. The individual error bars originate from the systematic errors as discussed in section 4.1.3.1.

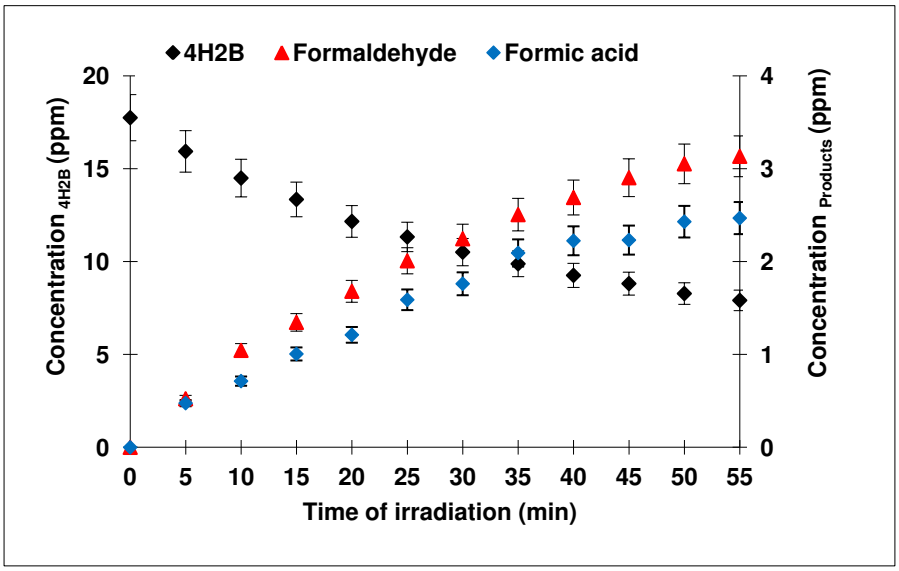


Figure 4.20: Concentration of 4H2B, formaldehyde and formic acid versus the time of reaction.

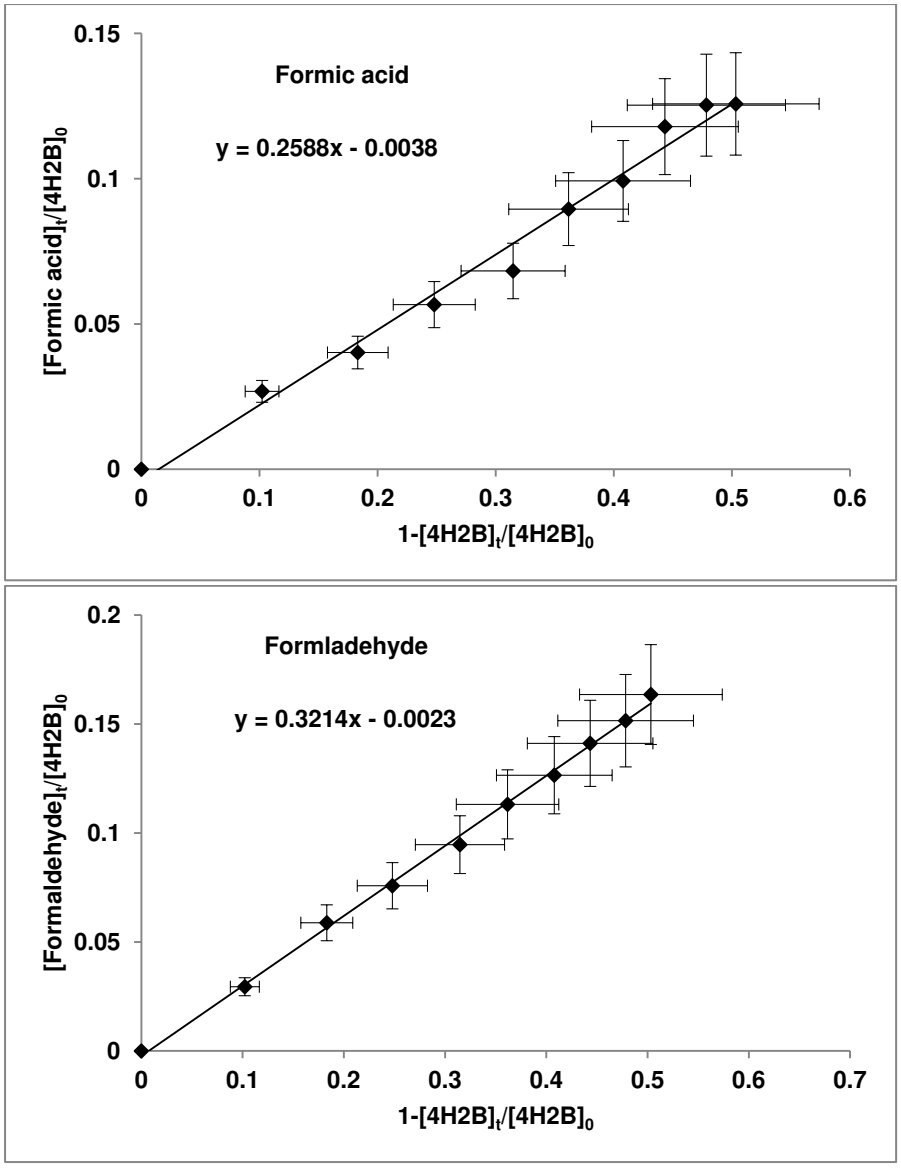
As mentioned in Chapter 2 in Section 2.4.2, from the monitoring of the IR absorption bands areas in the FTIR experiments and the chromatographic peak areas in the GC-MS

experiments for each hydroxyketone/products system, the evolution of $\frac{[Product]_t}{[Hydket]_0}$ vs. $1-\frac{[Hydket]_t}{[Hydket]_0}$ is plotted according to equation (2.43), where $[Product]_t$ is the primary product concentration at a time t, $[Hydket]_0$ and $[Hydket]_t$ are the hydroxyketone concentration just before the start of irradiation and at time *t* of irradiation, respectively. In Figure 4.21 are shown the plots corresponding to Formaldehyde and Formic acid. The slope of this plot represents the formation yield of the primary product. The total carbon balance of each reaction was calculated according to equation (2.44) in order to estimate the amount of the unidentified and/or unquantified products due to the limited sensitivity of the analytical systems employed in this work.

As discussed in paragraph 4.1.3.1 of this Chapter, individual vertical and horizontal error bars on each point in Figure 4.21 are due to the systematic errors. These errors correspond to 10%. In addition to the systematic errors, the error on the formation yield values obtained in this work originates from statistical errors which result from the least-squares analysis of the $\frac{[product]_t}{[Hydket]_0}$ vs. $1-\frac{[Hydket]_t}{[Hydket]_0}$ plot, multiplied by the Student's t-factor appropriate for 95% confidence interval and the number of degrees of freedom. The overall error on the formation yield obtained in this work was in the range of 7 to 10% which is calculated according to this equation:

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_{stat}^2 + \sigma_{stat}^2}$$

Moreover, as we can see, the product time profiles showed in Figure 4.20 displays non-zero derivative at the origin, the concentration profiles of Formic acid and Formaldehyde (Figure 4.21) show a very good linearity showing that Formic acid and Formaldehyde are primary products. The formation yields obtained were (25.8 ± 3.1) % and (32.14 ± 2.9) % for Formic acid and Formaldehyde, respectively. The total carbon balance obtained for this reaction is 14 % at 60 min showing that additional oxidation products are formed but could not be identified or quantified.



a)

b)

Figure 4.21: Ratio of Formaldehyde (upper trace) and Formic acid (lower trace) formed over the initial concentration of 4H2B versus the reacted 4H2B over the initial concentration of 4H2B.

4.2.2.1.2 Mechanism

The reaction of 4H2B with Cl atoms is expected to proceed mainly by H-atom abstraction process from different C-H bonds as follows:

$$OH\boldsymbol{CH_2}CH_2(CO)CH_3 + Cl \rightarrow OHCH^{\bullet}CH_2(CO)CH_3 + HCl \quad \text{(a)}$$

$$OHCH_2\boldsymbol{CH_2}(CO)CH_3 + Cl \rightarrow OHCH_2CH^{\bullet}(CO)CH_3 + HCl \quad \text{(b)}$$

$$OHCH_2CH_2(CO)\boldsymbol{CH_3} + Cl \rightarrow OHCH_2CH_2(CO)CH_2^{\bullet} + HCl \quad \text{(c)}$$

In the light of the detected products in this work, a mechanism is suggested below (scheme 4.1, 4.2) representing the three channels (a), (b) and (c).

As reported by Finlayson-Pitts and Pitts[32], a radical R formed from the reaction of an organic compound called R with OH, reacts rapidly with O_2 to form peroxy radical (RO_2) which in turn react with other peroxy radicals to form other products that influence the tropospheric chemistry.

In scheme 4.1, the mechanism suggested in this work for the reaction of 4H2B with Cl atoms through channel (a) is shown. The primary hydroxyketone radical formed $CH_3C(O)CH_2^{\bullet}CHOH$ may decompose into the Acetonyl radical $CH_3C(O)^{\bullet}CH_2$ and Formaldehyde HCHO. The later was identified and quantified by FTIR analysis. The Acetonyl radical may decompose to lead to the formation of Ketene $CH_2C(O)$ and methyl radical $^{\bullet}CH_3$[33] which can generate the methylperoxy radical $CH_3O_2^{\bullet}$ after reaction with O_2.

The $CH_3C(O)CH_2^{\bullet}CHOH$ radical may react with O_2 resulting in the generation of the corresponding peroxy radical $CH_3C(O)CH_2CH(OO^{\bullet})OH$. In the presence of RO_2, the peroxy radical quickly loses an oxygen atom to form the corresponding alkoxy radical $CH_3C(O)CH_2CH(O^{\bullet})OH$. Afterwards, the alkoxy radical may react with O_2 to form $CH_3C(O)CH_2C(O)OH$ or decompose to form Formic acid HC(O)OH (identified and quantified by FTIR analysis) and the acetonyl radical $CH_3C(O)^{\bullet}CH_2$. This latter may generate the acetonyl peroxy radical ($CH_3C(O)CH_2OO^{\bullet}$) after reaction with O_2. The kinetics of the self-reaction of the acetonyl peroxy radical and its reactions with the acetyl-, methyl-, and hydroxyl peroxy radicals ($CH_3C(O)O_2^{\bullet}$, $CH_3O_2^{\bullet}$ and $HO_2^{\bullet}$, respectively) were investigated by Bridier et al.[34]. These reactions can occur in the mechanism of the reaction of 4H2B with Cl except the reaction with the acetyl peroxy radical $CH_3C(O)O_2^{\bullet}$ as the latter was not formed during the mechanism that suggested here. This acetyl peroxy radical should be formed from the decomposition of the primary alkoxy radical $CH_3C(O)CH_2CH(O^{\bullet})OH$ into Acetic acid CH_3COOH and $CH_3CO^{\bullet}$ which can lead to the formation of the acetyl peroxy after reaction with O_2 . However, since Acetic acid was not observed during our experiments, the channel leading to the acetyl peroxy radical is suggested to be of minor importance.

The self-reaction of the acetonyl peroxy radical (k= $(8.0\pm2.0)\times10^{-12}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$)[34] may lead to the formation of $CH_3C(O)CH_2O$ with a formation yield of (75±10)% as reported by Bridier et al.[34] and 60% as reported by Dillon et al.[35], or to the formation of $CH_3C(O)CH_2OH$, $CH_3C(O)CHO$ and O_2. The acetonyl peroxy radical may also react with the methyl and hydroxyl peroxy radicals. The reaction with the methyl peroxy radical $^{\bullet}CH_3O_2$ may proceed through three different channels: The first one leads to the formation of

acetonoxy radical $CH_3C(O)CH_2O$ and CH_3O with a formation yield of 30%[34]. The acetonoxy radical may lead to the formation of Formaldehyde (identified and quantified by FTIR analysis) by thermal decomposition with a formation yield of 80%[36]. The second channel leads to the formation of Methylglyoxal $CH_3C(O)CHO$ and Methanol CH_3OH with a formation yield of 20%[34]. The third one is the major channel and leads to the formation of Hydroxyacetone $CH_3C(O)CH_2OH$ and Formaldehyde with a formation yield of 50%[34]. Methylglyoxal, Methanol and Hydroxyacetone were not observed during this work most probably due to interferences with absorption peaks of other molecules formed from the studied reaction. The reaction of the peroxy acetonyl radical with HO_2 leads to the formation of $CH_3C(O)CH_2O_2H$ with a formation yield varying from (33 ± 10%)[37] to (75 ± 13%)[38]. However, there are other indications in the literature that acetonyl peroxy radical can react with HO_2 to generate a significant amount of OH with a formation yield varying from (25 ± 20)%[38] to (67 ± 20)%[37].

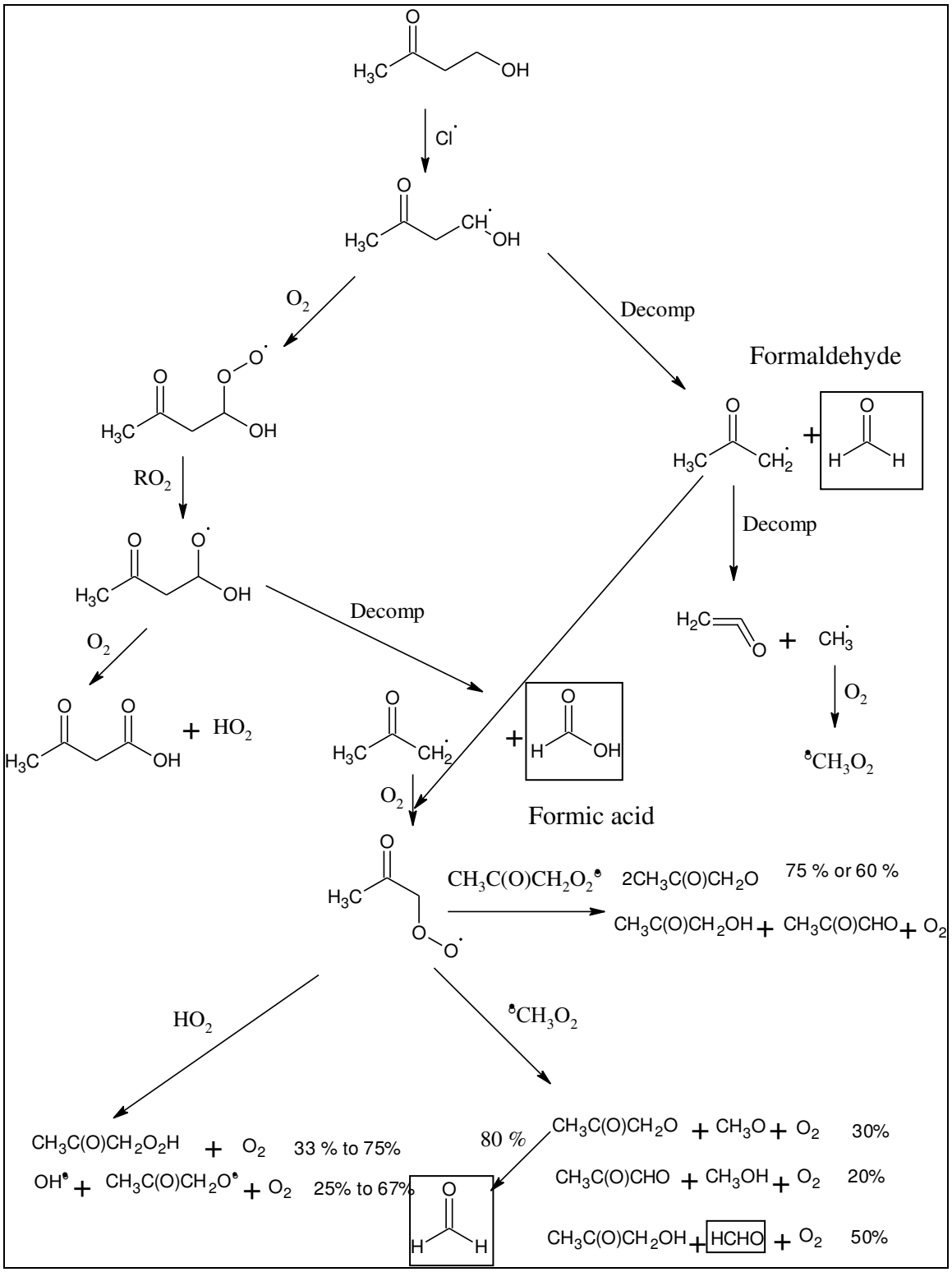
In channel (b), the H-abstraction occurs on the $–CH_2$- group in the α-position with respect to the carbonyl group (scheme 4.2). In this channel, the primary hydroxyketone radical $CH_3C(O)^{\bullet}CHCH_2OH$ will react with O_2 followed by reaction with RO_2 to lead to the corresponding alkoxy radical $CH_3C(O)CH(O^{\bullet})CH_2OH$. This latter may decompose into the hydroxymethyl radical $^{\bullet}CH_2OH$ and Methylglyoxal $CH_3C(O)CHO$. The hydroxymethyl radical $^{\bullet}CH_2OH$ radical may react through three different pathways with O_2 (Atkinson et al.[26]), HO_2 and self-reaction (Tsang et al.[39]) to generate Formaldehyde identified and quantified in this work by FTIR analysis and HO_2, H_2O_2, and Methanol CH_3OH. As this channel is not supposed to yield formic acid, it may be considered as a minor channel.

With respect to channel (c) where the H-abstraction occurs on the $–CH_3$ group in the α-position to the carbonyl group, the primary radical formed through this channel $^{\bullet}CH_2C(O)CH_2CH_2OH$ may react with O_2 followed by reaction with RO_2 to lead to the formation of the corresponding radical $^{\bullet}OCH_2C(O)CH_2CH_2OH$. This latter may react with O_2 to lead to the formation of $OHCH_2C(O)CH_2CH_2OH$ which was not detected in our experiments, suggesting that this channel is expected to be minor and its contribution in the mechanism of the reaction of 4H2B with Cl must be negligible.

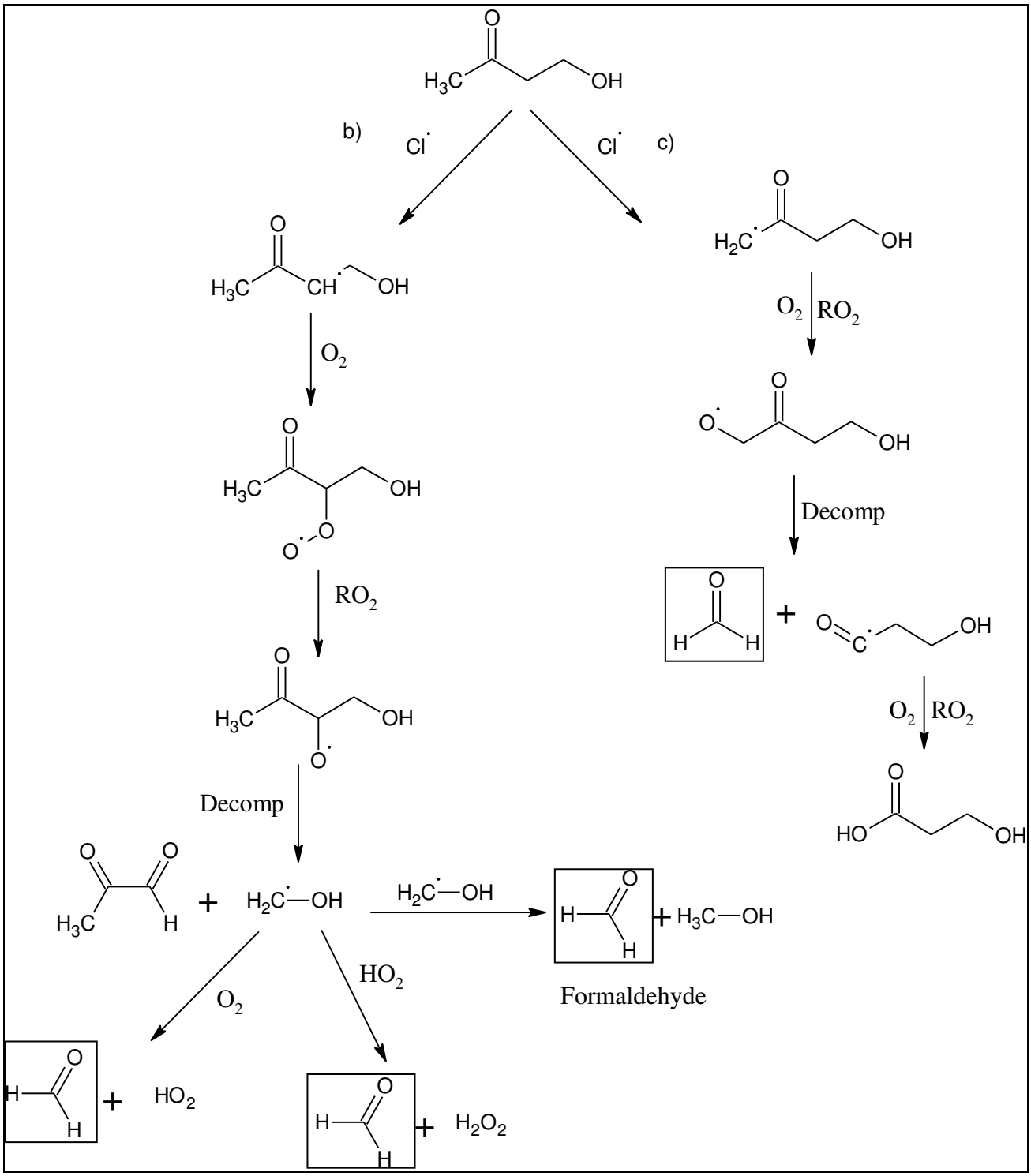
In the light of the above discussion and given that the rate constant obtained in this work for 4H2B+Cl is almost 4 times higher than that for the reaction of 2-butanone, the title reaction is suggested to proceed mainly via H-abstraction of the C-H bond on the $–CH_2$-

group in the β-position with respect to the carbonyl group through channel (a) activated by the presence of -OH substituent group.

Scheme 4.1: Mechanism for the reaction of Cl atoms with 4H2B through channel (a), where detected products are shown in a box.



Scheme 4.2: Mechanism for the reaction of Cl atoms with 4H2B through channel (b) and (c), where detected products are shown in a box.



4.2.2.2 Reaction of 3H3M2B with Cl atoms

4.2.2.2.1 Identification and quantification products in the FTIR cell and the Teflon bag

Figures 4.22 and 4.23 show examples of an IR spectra and gas chromatograms taken before and after 60 and 120 min of the start of the irradiation for the 3H3M2B/Cl_2/air mixture in the FTIR cell and the Teflon bag, respectively. Figure 4.22 reveals the formation of Acetic acid as major oxidation product observed in the experiment carried out by FTIR by monitoring the IR spectra in the ranges 1211 - 1149 cm^{-1} for 3H3M2B and 1890-1760 cm^{-1} for Acetic acid. In addition to the above products, GC-MS analysis indicated the presence of 2,3-Butanedione as another major product by monitoring the chromatographic peaks of 3H3M2B at 4.75 min and 2,3-Butanedione at 2.95 min. Secondary reactions products were identified as well such as 3,3-dichloropentane-2,4-dione and 1,1,1-trichloroacetone (Figure 4.23).

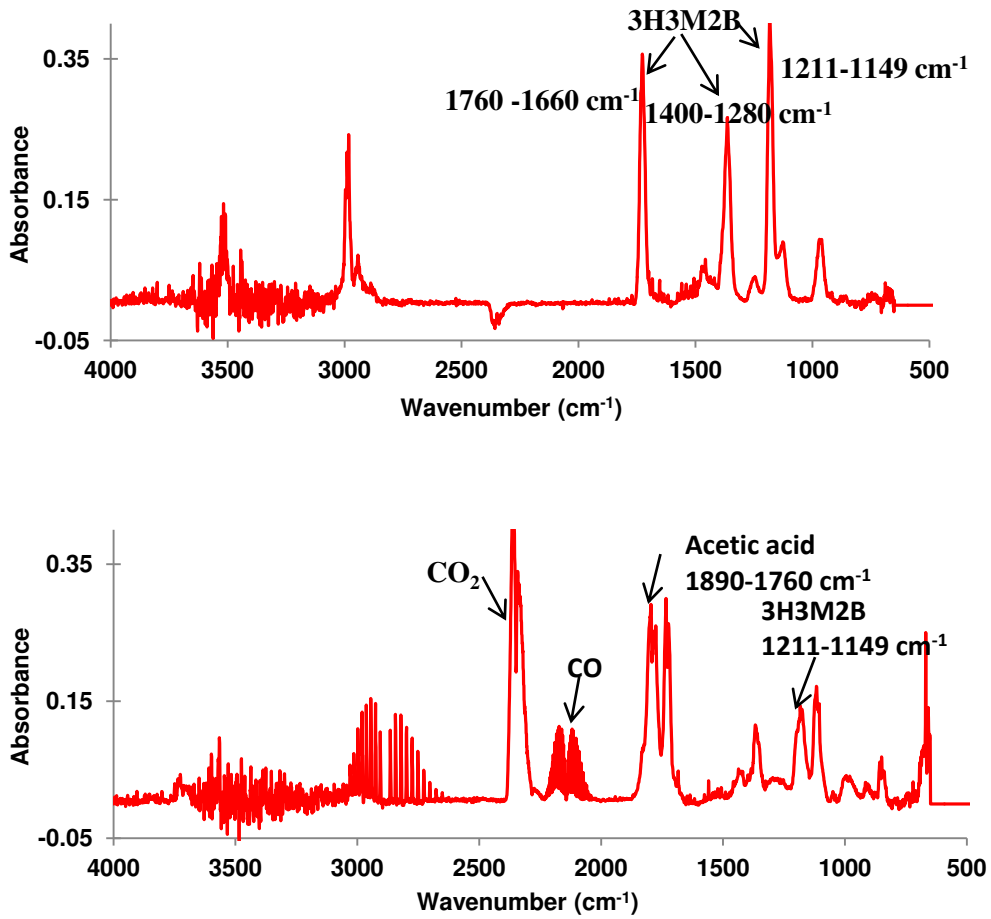


Figure 4.22: **IR absorption spectra recorded in this work for the Cl_2/3H3M2B mixture in 720 Torr of synthetic air in the FTIR cell. The upper trace shows the infrared spectrum of before irradiation and the lower trace shows the spectrum after 60 minutes of irradiation.**

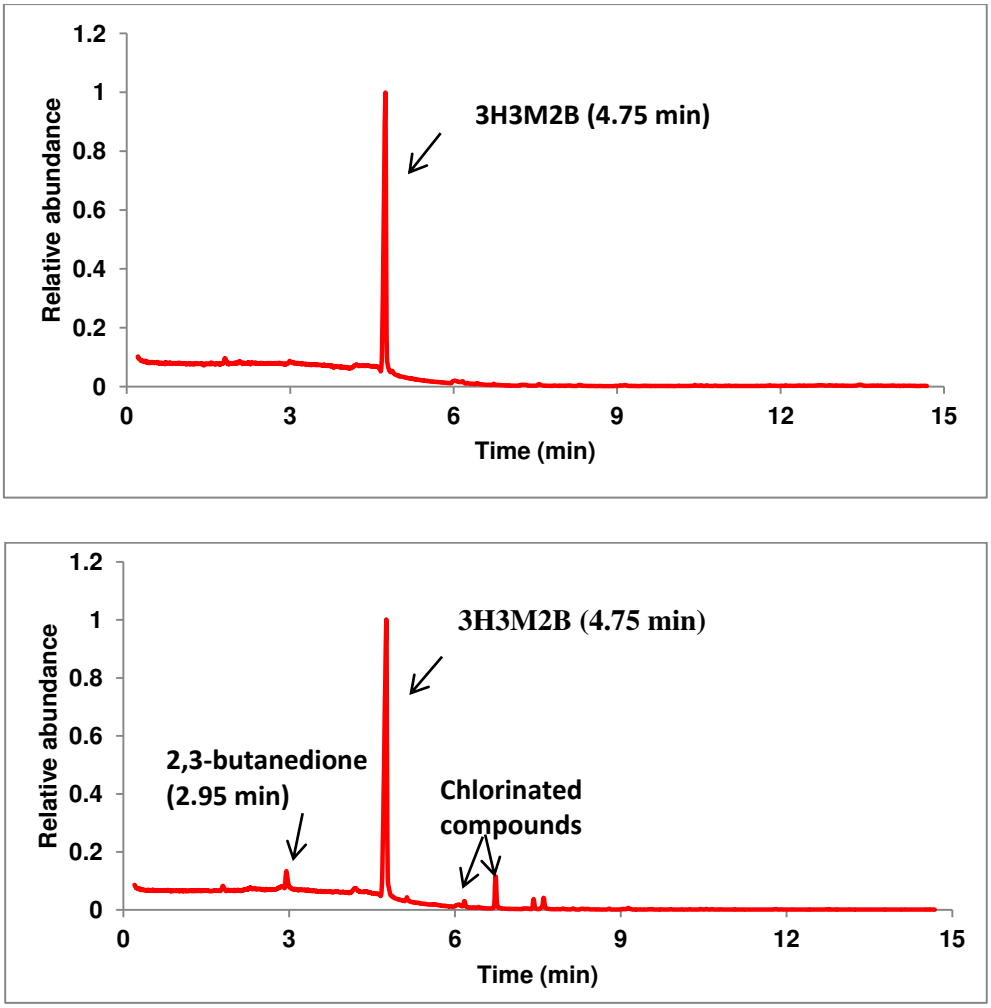


Figure 4.23: Gas chromatograms of samples from the Cl_2/3H3M2B mixture in 720 Torr of synthetic air in the Teflon bag. The upper trace shows the chromatogram before irradiation and the lower trace shows that after 120 minutes of irradiation.

Once identified, quantification of Acetic acid, and 2,3-butanedione has only been possible. The temporal profile of the consumption of 3H3M2B and the formation of Acetic acid and 2,3-butanedione is shown in Figure 4.24 and Figure 4.25 where the evolution of the IR absorption bands and the chromatographic peak areas are shown as a function of the time of irradiation (60 min in FTIR experiments and 120 minutes in GC-MS experiments).

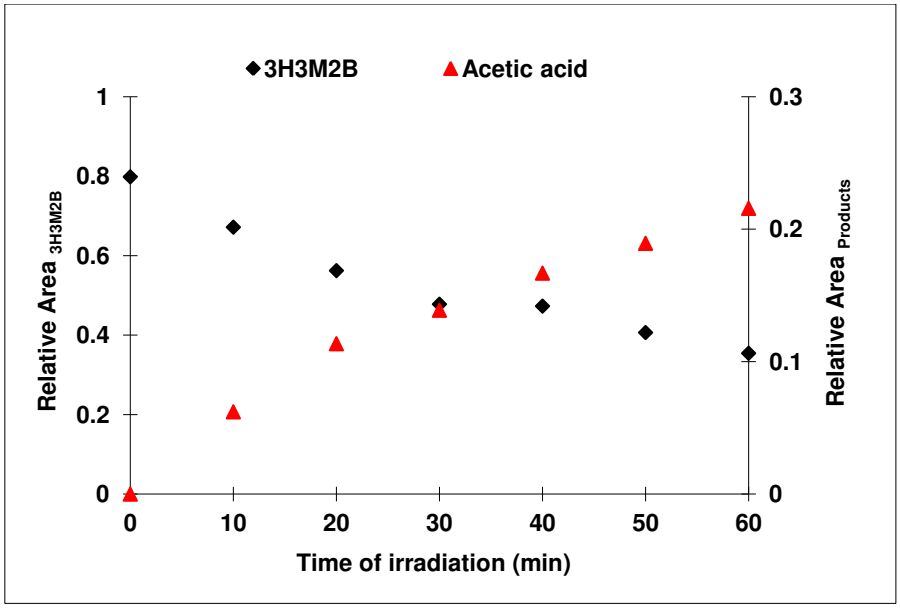


Figure 4.24: IR absorption band area of 3H3M2B and Acetic acid versus the time of irradiation.

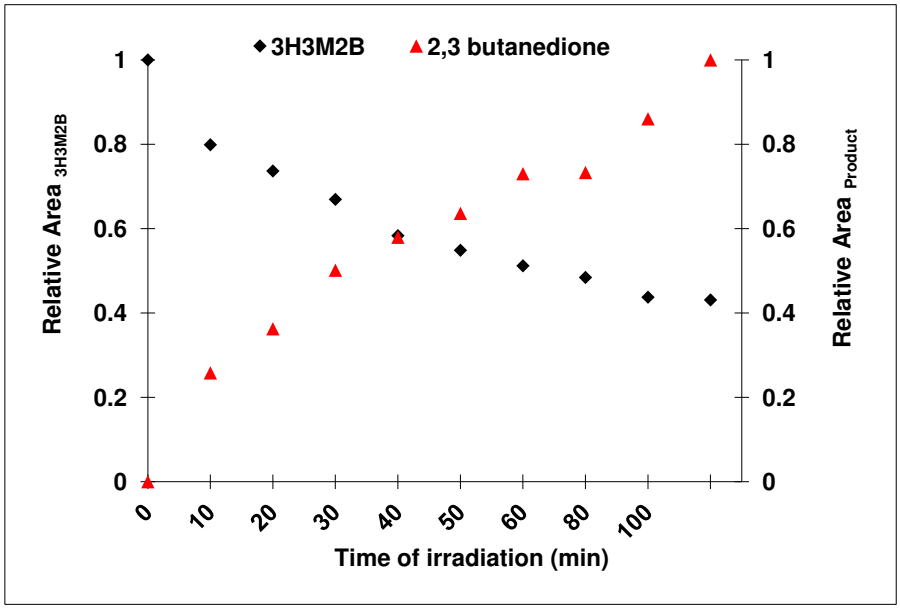


Figure 4.25: Chromatographic peak area of 3H3M2B and 2,3-butanedione versus the time of irradiation.

The temporal evolution of the concentration of 3H3M2B and the main products (Acetic acid and 2,3-butanedione) obtained according to the calibration procedure described in Chapter 2, are shown in Figure 4.26 and Figure 4.27. The formation yields were obtained with the same method developed for the reaction of 4H2B with Cl. Values of (42.6 ± 4.8)% and (17.2 ± 2.3)% are obtained for Acetic acid and 2,3-butanedione, respectively (Figure 4.28). The calculated carbon balance was 33 % showing that additional formed oxidation products could not be detected or quantified. The error bars on the individual points in

Figures 4.26 to 4.28 and the uncertainty on the product formation yield are due to systematic and statistical errors as described in section 4.2.2.1.1.

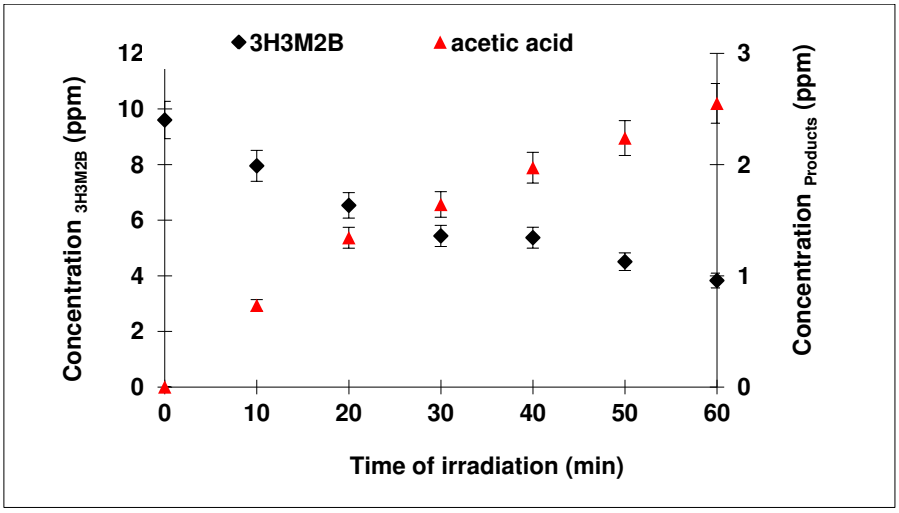


Figure 4.26: Concentration of 3H3M2B and Acetic acid versus the time of reaction. Analyses were carried out by FTIR.

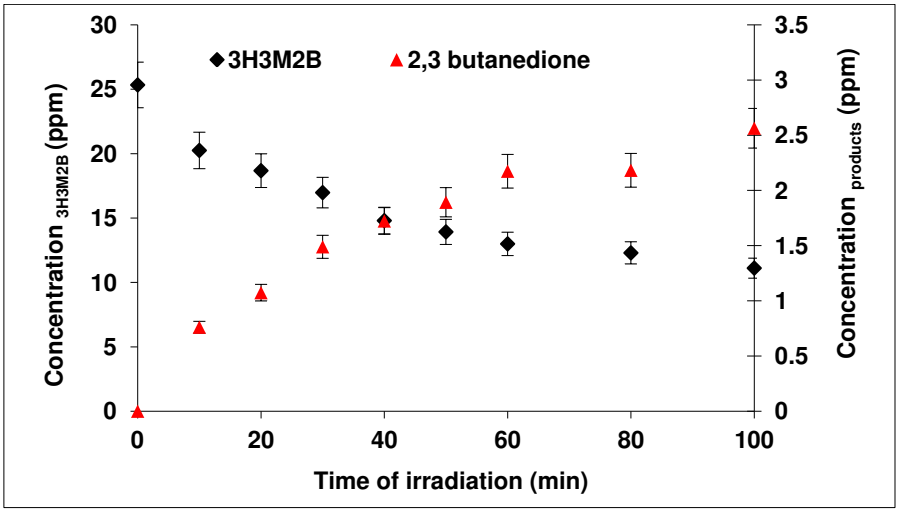


Figure 4.27: Concentration of 3H3M2B and 2,3-butanedione versus time of reaction. Analyses were carried out by SPME/GC–MS.

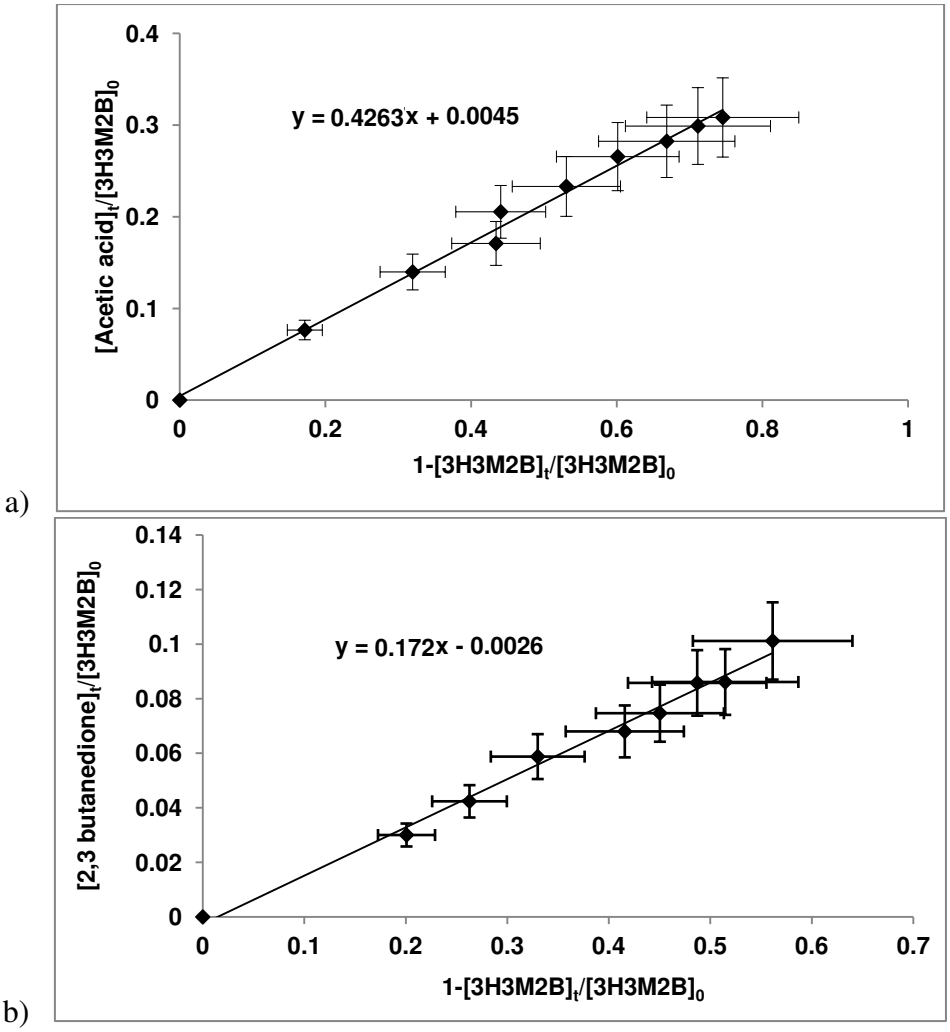


Figure 4.28: Ratio of Acetic acid (upper trace) and 2,3-butanedione (lower trace) formed over the initial concentration of 3H3M2B versus the reacted 3H3M2B over the initial concentration of 3H3M2B

4.2.2.2.2 Mechanism

In fact, as for 4H2B, the reaction of 3H3M2B with Cl atoms is expected to proceed mainly by H-atom abstraction process from different C-H bonds as follows:

$$(\boldsymbol{CH_3})_2C(OH)C(O)CH_3 + Cl \rightarrow CH_3C(OH)^{\bullet}CH_2COCH_3 + HCl \quad \text{(a)}$$

$$(CH_3)_2C(OH)C(O)\boldsymbol{CH_3} + Cl \rightarrow (CH_3)_2C(OH)C(O)^{\bullet}CH_2 + HCl \quad \text{(b)}$$

As seen in Figure 4.28, a good linearity is observed for the plot of $\frac{[product]_t}{[3H3M2B]_0}$ vs. $1-\frac{[3H3M2B]_t}{[3H3M2B]_0}$ with a correlation coefficient higher than 99% and non-zero derivative at the origin showing that Acetic acid and 2,3-Butanedione are major primary oxidation products of the title reaction. In order to explain the process leading to the formation of these products, mechanisms through channel (a) and (b) are suggested below. These mechanisms include

different reaction pathways that may occur and explain the formation of Acetic acid and 2,3-butanedione (Scheme 4.3 and 4.4)

In channel (a), the reaction of 3H3M2B with Cl proceeds mainly via H-abstraction of the C–H bond on one of the two $–CH_3$ groups in the β position with respect to the carbonyl group (see scheme 4.3).

The primary hydroxyketone radical formed $CH_3C(OH)^{\bullet}CH_2C(O)CH_3$ will react with O_2 resulting in the generation of the corresponding peroxy radical $CH_3C(OH)CH_2(OO^{\bullet})C(O)CH_3$. In the presence of RO_2, this peroxy radical loses an oxygen atom to generate the corresponding alkoxy radical $CH_3C(OH)CH_2O^{\bullet}C(O)CH_3$ which may decompose into the $CH_3C^{\bullet}(OH)C(O)CH_3$ radical and Formaldehyde HCHO which was detected by FTIR but not quantified due to interferences with absorption peaks of other molecules occurring in the chemical mechanism of the studied reaction. The $CH_3C^{\bullet}(OH)C(O)CH_3$ radical may react with O_2 to form 2,3-butanedione $CH_3C(O)C(O)CH_3$ identified and quantified by GC-MS analysis.

In addition to 2,3-butanedione, Acetic acid CH_3COOH was observed in this work as a major product. A mechanism is suggested here that could explain the formation of acetic acid as a primary product of the reaction of 3H3M2B with Cl.

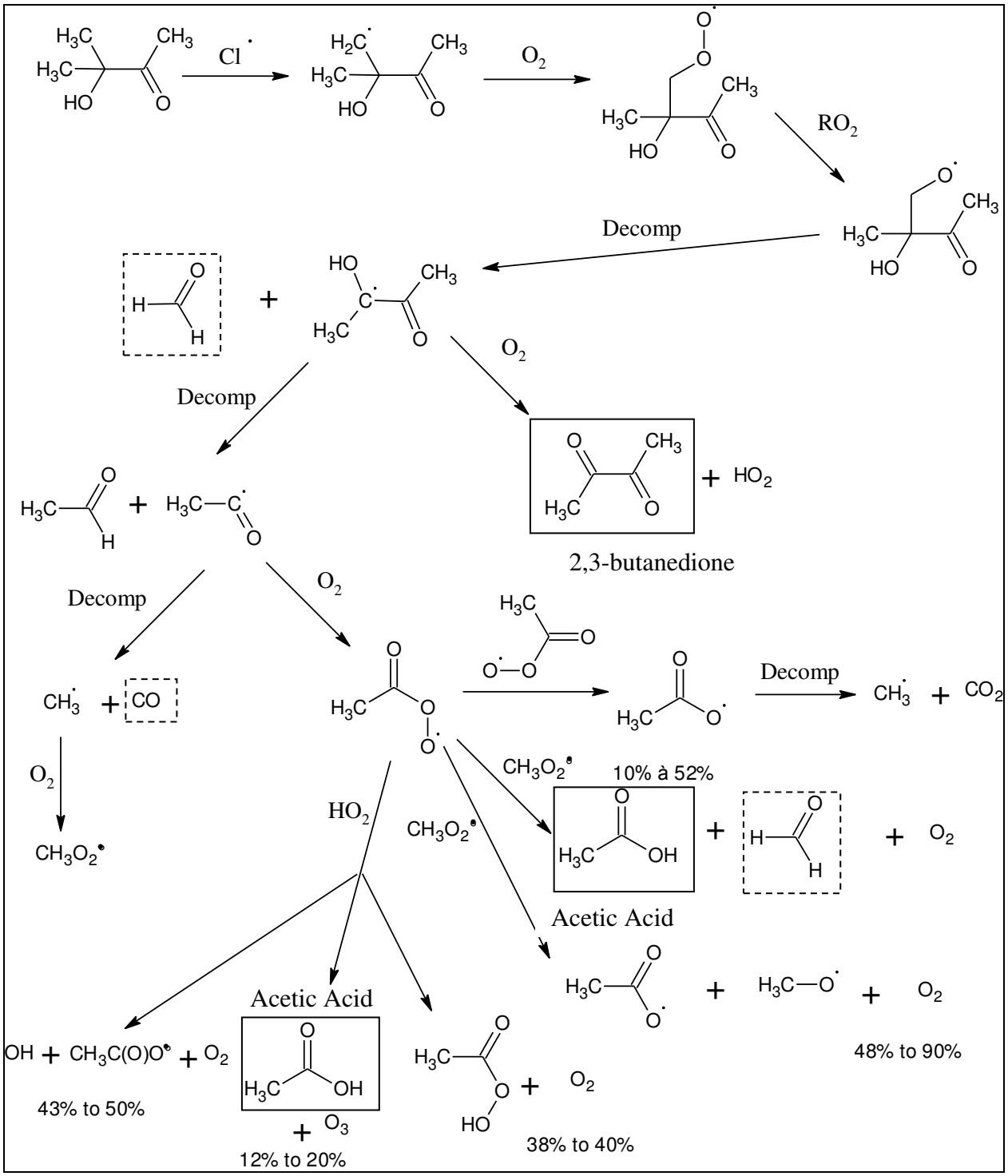
The $CH_3C^{\bullet}(OH)COCH_3$ radical formed after the decomposition of the $CH_3C(OH)CH_2O^{\bullet}C(O)CH_3$ radical may decompose to lead to the formation of the $CH_3C^{\bullet}(O)$ radical and Acetaldehyde CH_3CHO[40] which was not quantified most probably due to interferences with absorption peaks of other molecules occurring in the chemical mechanism of the studied reaction. The $CH_3C^{\bullet}(O)$ radical may decompose to lead to the formation of CO (observed at the beginning of the mechanism) and the $^{\bullet}CH_3$ radical[41] which may generate the methylperoxy radical $^{\bullet}CH_3O_2$ after reaction with O_2. The $CH_3C^{\bullet}(O)$ radical may also react with O_2 to yield the acetyl peroxy radical $CH_3C(O)OO^{\bullet}$[42]. According to the previous studies found in the literature[35,43-46], this radical may react through different pathways: It might react with itself to give the $CH_3C(O)O^{\bullet}$ radical which decomposes to generate the methyl radical $^{\bullet}CH_3$ and CO_2[44]. The acetyl peroxy radical $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ may also react with HO_2 to generate Acetic acid with a branching ratio varying from (12±4)% to (20±8)% as reported by Orlando et al.[43] or the hydroxyperoxy radical $CH_3C(O)O_2H$ with a branching ratio varying from (38±13)% to (40±16)[43]. In addition, this reaction can also generate OH, $CH_3C(O)O^{\bullet}$ and O_2 with a branching ratio varying from (43±10)%[43] to (50±20)%[43]. The radical-radical reaction

of $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ with $^{\bullet}CH_3O_2$ has been previously studied[44-46] and proceeds through two main channels: the first one (a) leads to the formation of $CH_3C(O)O^{\bullet}$, CH_3O and O_2 and the second one (b) leads to the formation of Acetic acid, Formaldehyde and O_2. Different values of the branching ratios of the first channel have been reported in the literature, varying from 0.48 to 0.90[44]. Therefore, the branching ratio yielding to Acetic acid for this reaction should be in the range of 0.1 to 0.52.

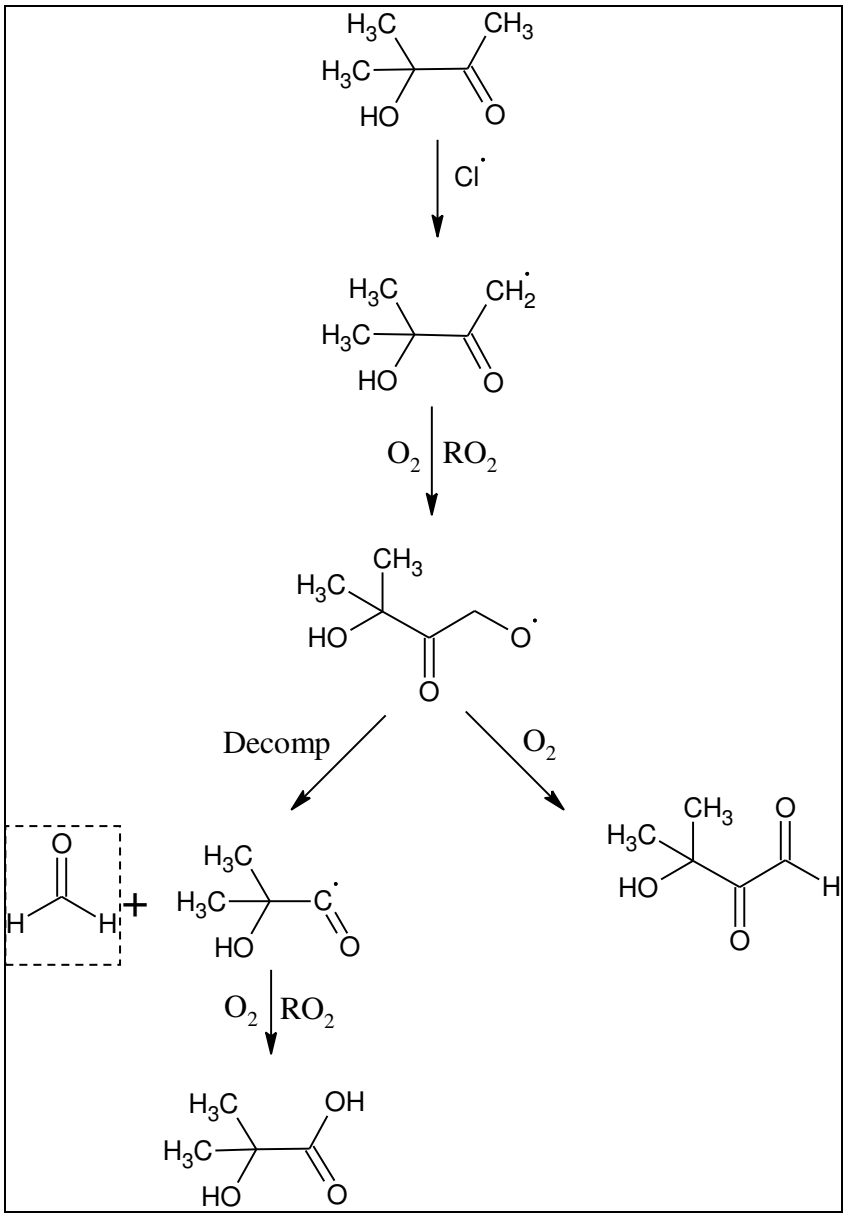
In channel (b), the H-abstraction occurs on the C-H bond of the $–CH_3$ group in the α-position with respect to the carbonyl group. The primary hydroxyketone radical $(CH_3)_2C(OH)C(O)^{\bullet}CH_2$ may react with O_2 followed by RO_2 to generate the corresponding alkoxyradical $(CH_3)_2C(OH)C(O)CH_2O^{\bullet}$. This latter may react with O_2 to lead to the formation of $(CH_3)_2C(OH)C(O)CHO$ or decompose into Formaldehyde and $(CH_3)_2C(OH)^{\bullet}CO$ which can form $(CH_3)_2C(OH)C(O)OH$ after reaction with O_2 followed by RO_2 $(CH_3)_2C(OH)C(O)CHO$ and $(CH_3)_2C(OH)C(O)OH$ were not observed in our experiments. Based on the mechanism suggested here, channel (b) is not supposed to yield Acetic acid and 2,3-butanedione. Thus, this channel is expected to be of minor importance compared to channel (a).

In the light of the products observed through channel (a) and (b) presented above, we can conclude that the reaction of 3H3M2B with Cl may proceed mainly via H-abstraction of the weakest C–H bond on the two $–CH_3$ groups in the β position with respect to the carbonyl group through channel (a).

Scheme 4.3: Mechanism for the reaction of Cl atoms with 3H3M2B through channel (a), where detected products are shown in a box. The dash box corresponds to unquantifiable observed species.



Scheme 4.4: Mechanism for the reaction of Cl atoms with 3H3M2B through channel (b), where detected products are shown in a box.



4.2.2.3 Reaction of 4H4M2P with Cl atoms

4.2.2.3.1 Identification and quantification products in the FTIR cell and the Teflon bag

As for 4H2B and 3H3M2B, products of the reaction of 4H4M2P with Cl were identified and quantified in the FTIR cell by using the FTIR spectroscopy and in the Teflon bag coupled to the GC-MS.

Figure 4.29 and Figure 4.30 show examples of IR spectra and gas chromatograms taken before and after 60 min from the start of irradiation for the 4H4M2P/Cl_2/air mixture in the FTIR cell and in the Teflon bag, respectively. Figure 4.29 reveals the formation of the Acetic acid and Formaldehyde as major primary oxidation products observed in the experiment carried out by FTIR by monitoring the integration of the IR spectra 1201 - 1154 cm^{-1} for 4H4M2P, 3128-2588 cm^{-1} for Formaldehyde and 1834-1748 cm^{-1} for Acetic acid. In addition to the above products, GC-MS analysis shows the formation of a primary product 2,4-pentanedione at 4.9 min and secondary reactions products such as 3,3-dichloropentane-2,4-dione at 6.8 min and a number of small peaks which could not be identified (Figure 4.30).

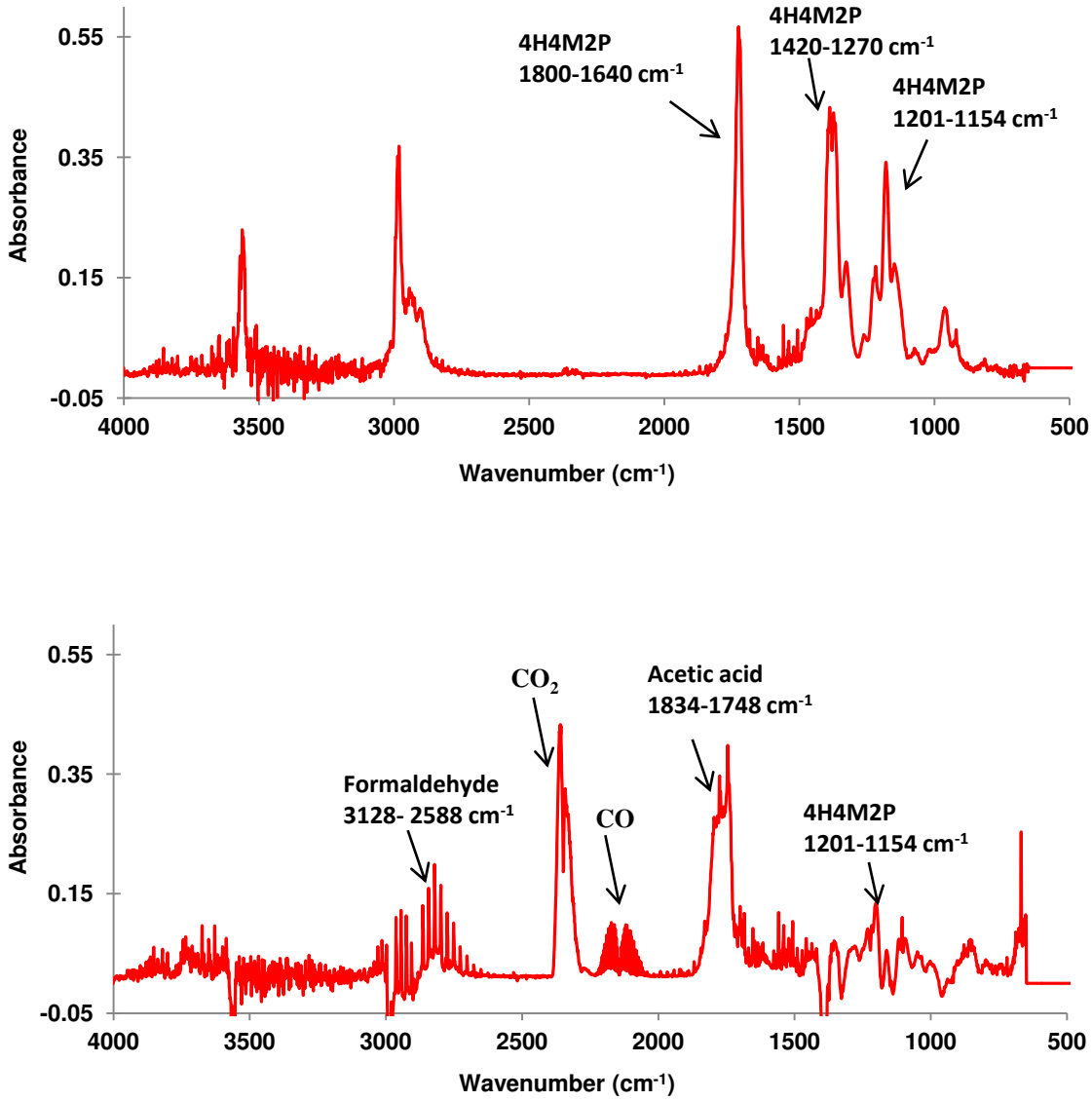


Figure 4.29: IR absorption spectra recorded in this work the Cl_2/4H4M2P mixture in 720 Torr of synthetic air in the FTIR cell. The upper trace shows the infrared spectrum before irradiation and the lower trace shows the spectrum after 60 minutes of irradiation.

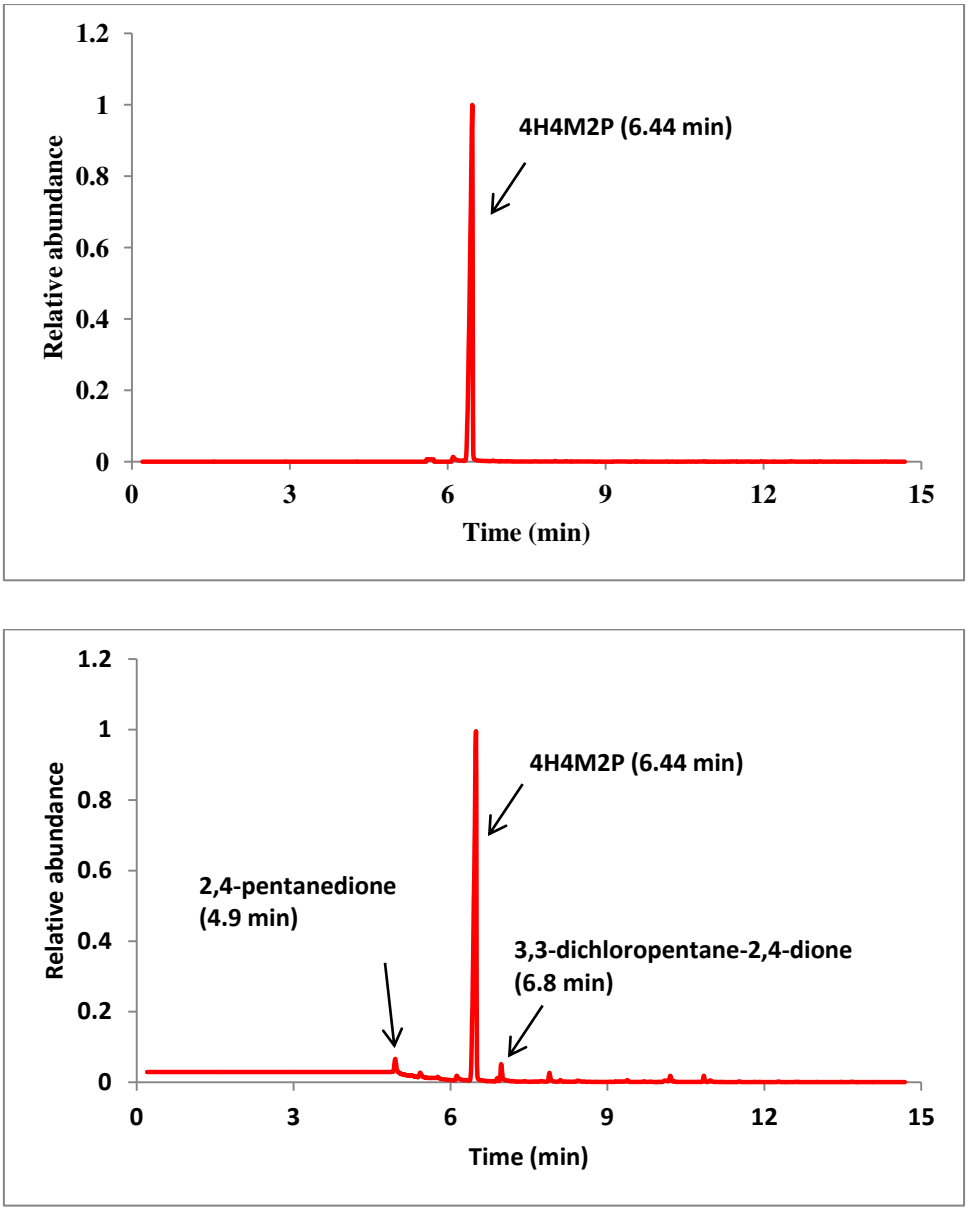


Figure 4.30: Gas chromatograms of samples from the Cl_2/4H4M2P mixture in 720 Torr of synthetic air in the Teflon bag before (upper trace) and after 60 minutes of irradiation (lower trace).

Once identified, quantification has only been possible for Acetic acid and Formaldehyde since 3,3-dichloropentane-2,4-dione is not commercially available as mentioned before. Whereas, the 2,4-pentanedione could not be quantified due to time constraints during my journey. The temporal profile of the consumption of 4H4M2P and the formation of Formaldehyde and Acetic acid is shown in Figure 4.31.

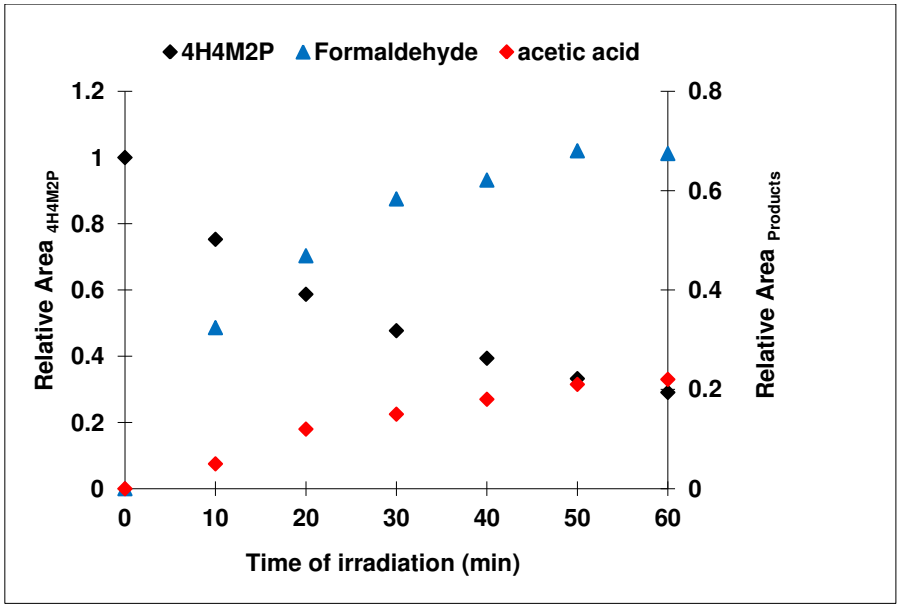


Figure 4.31: IR absorption band area of 4H4M2P, Formaldehyde and Acetic acid versus time of irradiation. Analyses were carried out by FTIR.

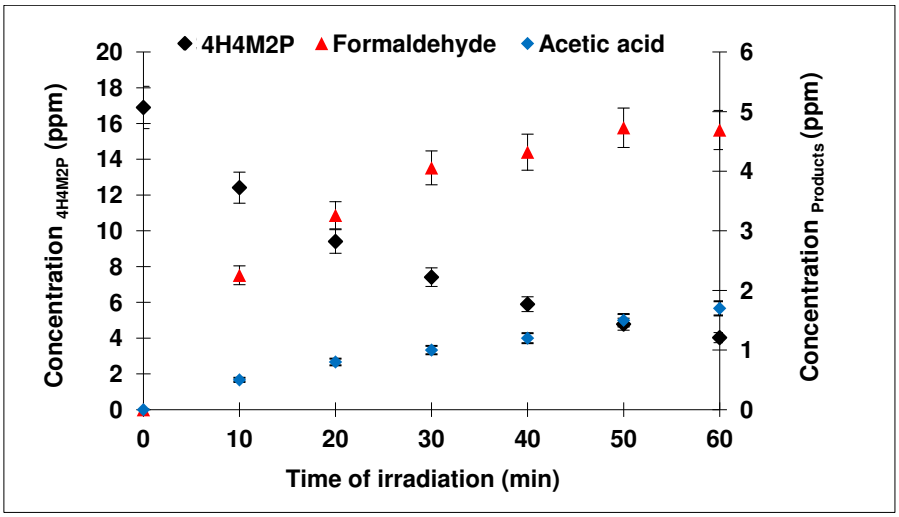
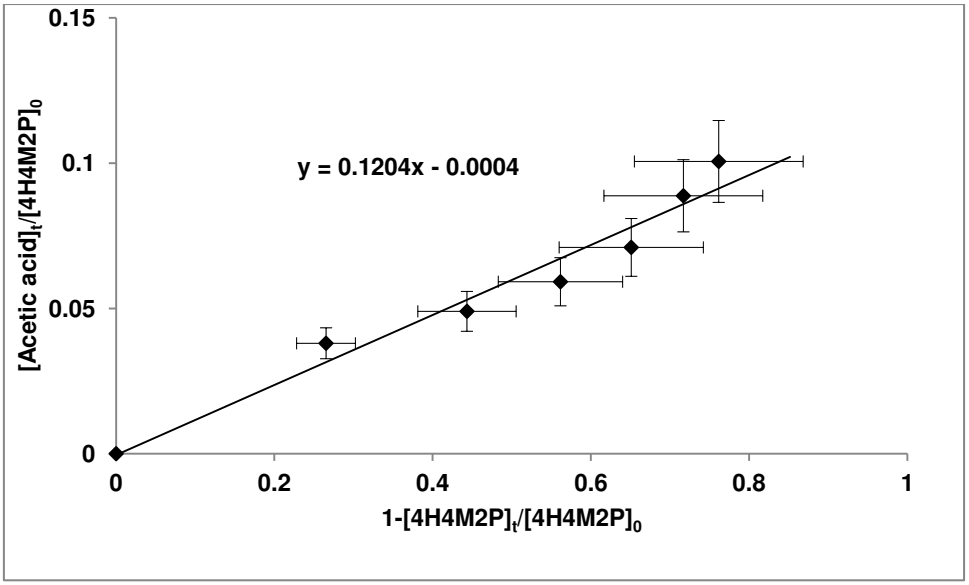


Figure 4.32: Concentration of 4H4M2P, formaldehyde and acetic acid versus time of reaction. Analyses were carried out by FTIR.

The temporal concentration profile of Formaldehyde and Acetic acid are shown in Figure 4.32. The concentration profiles of Acetic acid and Formaldehyde (Figure 4.33) show that both are primary products. The formation yields of these primary reaction products were about (12.04 ± 2.1) % and (35.5 ± 5.2) % for Acetic acid and Formaldehyde, respectively. The total carbon balance obtained for this reaction was only equal to 10 % showing that several additional oxidation products could be formed but could not be detected or quantified in our experimental conditions and out techniques.



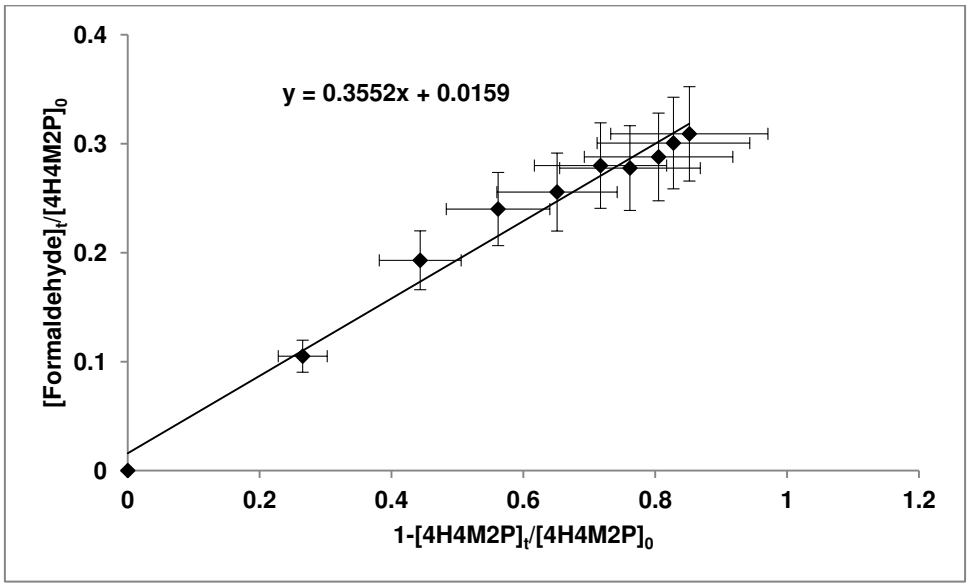


Figure 4.33: Ratio of Formaldehyde (upper trace) and Acetic acid (lower trace) formed over the initial concentration of 4H4M2P versus the reacted 4H4M2P over the initial concentration of 4H4M2P.

4.2.2.3.2 Mechanism

The reaction of 4H4M2P with Cl atoms is expected to proceed mainly by H-atom abstraction process from different C-H bonds as follows:

$$(CH_3)_2C(OH)\mathbf{CH_2}C(O)CH_3 + Cl \rightarrow (CH_3)_2C(OH)^{\bullet}CHC(O)CH_3 + HCl \quad \text{(a)}$$

$$(\mathbf{CH_3})_2C(OH)CH_2C(O)CH_3 + Cl \rightarrow CH_3C(OH)^{\bullet}CH_2CH_2C(O)CH_3 + HCl \quad \text{(b)}$$

$$(CH_3)_2C(OH)CH_2C(O)\mathbf{CH_3} + Cl \rightarrow (CH_3)_2C(OH)CH_2C(O)^{\bullet}CH_2 + HCl \quad \text{(c)}$$

As seen in Figure 4.33, a good linearity with non-zero derivative at the origin are observed for the plot of $\frac{[product]_t}{[4H4M2P]_0}$ vs. $1-\frac{[4H4M2P]_t}{[4H4M2P]_0}$ with a correlation coefficient higher than 99% indicating that Acetic acid and Formaldehyde are the major primary oxidation products of the title reaction. The formation of these products may be explained by the mechanisms suggested below through the three channels (a), (b) and (c).

In channel (a), the H-abstraction occurs on the $-CH_2$ group in the α-position with respect to the carbonyl group (see scheme 4.5).

The primary hydroxyketone radical formed through this channel $(CH_3)_2C(OH)^{\bullet}CHC(O)CH_3$ will react with O_2 followed by reaction with RO_2 to lead to the corresponding alkoxy radical $(CH_3)_2C(OH)CH(O^{\bullet})C(O)CH_3$. This radical may react with O_2 or decompose through two different pathways. The reaction with O_2 will lead to the formation of $(CH_3)_2C(OH)C(O)C(O)CH_3$. The first decomposition may lead to the formation of $CH_3C(O)CHO$ and to the alkoxy radical $(CH_3)_2{}^{\bullet}C(OH)$ which will react with O_2 to form the corresponding peroxy radical $(CH_3)_2C(OH)O_2^{\bullet}$. The decomposition of this latter was studied by Hermans et al.[47] and Cours et al.[48] showing the generation of HO_2 and Acetone $CH_3C(O)CH_3$ which was not detected in this work most probably due to interferences with absorption peak of other molecules occurring in the chemical mechanism of the studied reaction. The second decomposition may lead to the formation of $(CH_3)_2C(OH)CHO$ and $CH_3{}^{\bullet}C(O)$ radical. As mentioned before, the $CH_3C^{\bullet}(O)$ radical may decompose to lead to the formation of CO (observed at the beginning of the mechanism) and the $^{\bullet}CH_3$ radical which may generate the methylperoxy radical $CH_3O_2^{\bullet}$ after reaction with O_2. The $CH_3CO^{\bullet}$ radical may also react with O_2 to form the peroxyradical $CH_3C(O)OO^{\bullet}$. This latter may react through three pathways to lead to the formation of Acetic acid and Formaldehyde as explained in the mechanism suggested for the reaction of 3H3M2B with Cl through channel (a).

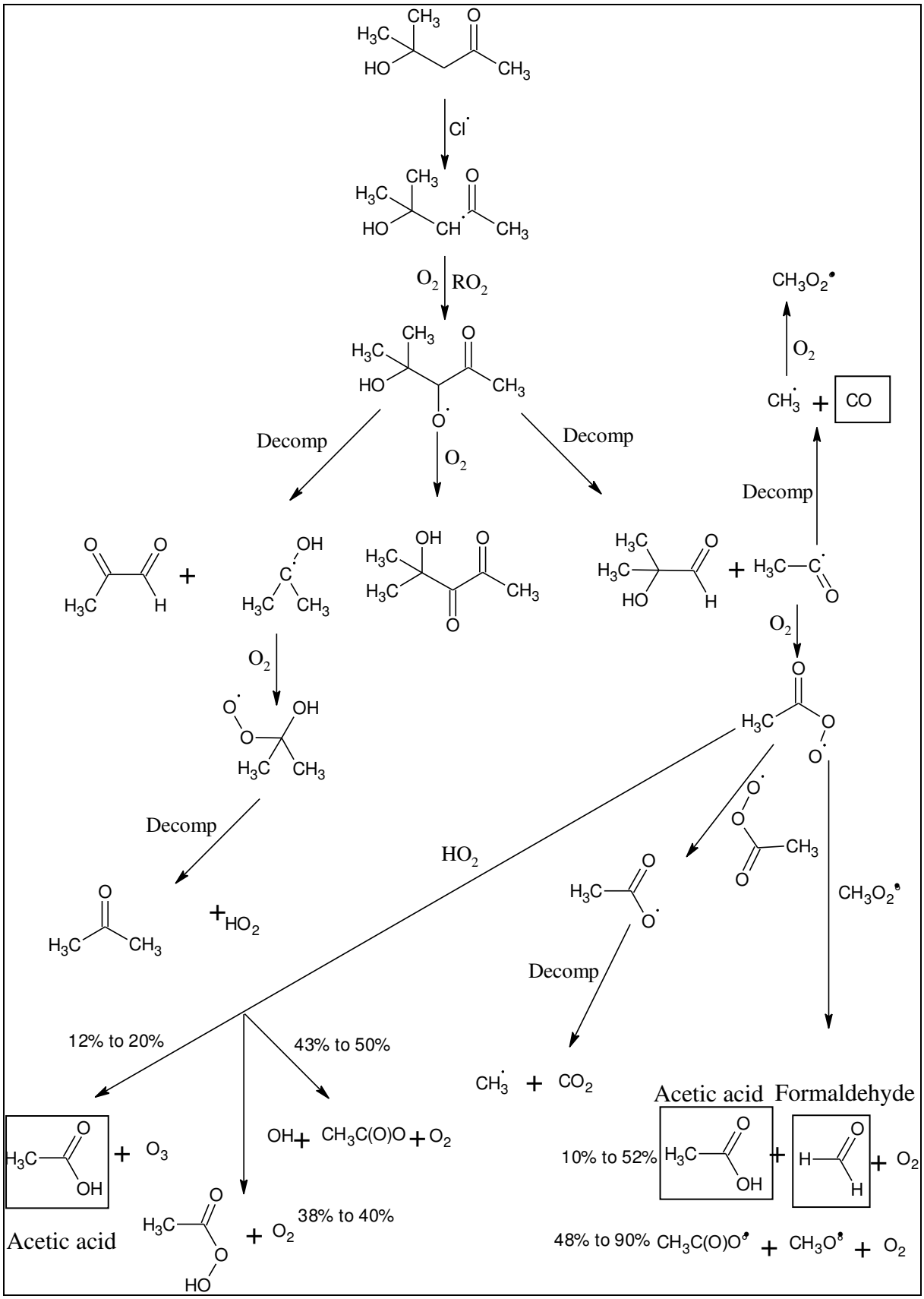
In channel (b), the H-abstraction occurs on the $-CH_3$ group attached to the carbon in the β -position with respect to the $-C(O)$ group (scheme 4.6). The primary hydroxyketone radical formed through this channel $CH_3C(OH)^{\bullet}CH_2CH_2C(O)CH_3$ will react with O_2 followed by reaction with RO_2 to lead to the corresponding alkoxy radical $CH_3C(OH)CH_2(O^{\bullet})CH_2C(O)CH_3$. This latter may decompose to generate Formaldehyde CH_2O and the radical $CH_3{}^{\bullet}C(OH)CH_2C(O)CH_3$ which may react with O_2 to lead to the formation of 2,4-pentanedione $CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$ identified in FTIR and GC-MS

analysis respectively. In the presence of large excess of Cl atoms, 2,4-pentanedione may react with Cl atoms to form 3,3-dichloropentane-2,4-dione which has been observed by GC-MS analysis as secondary products.

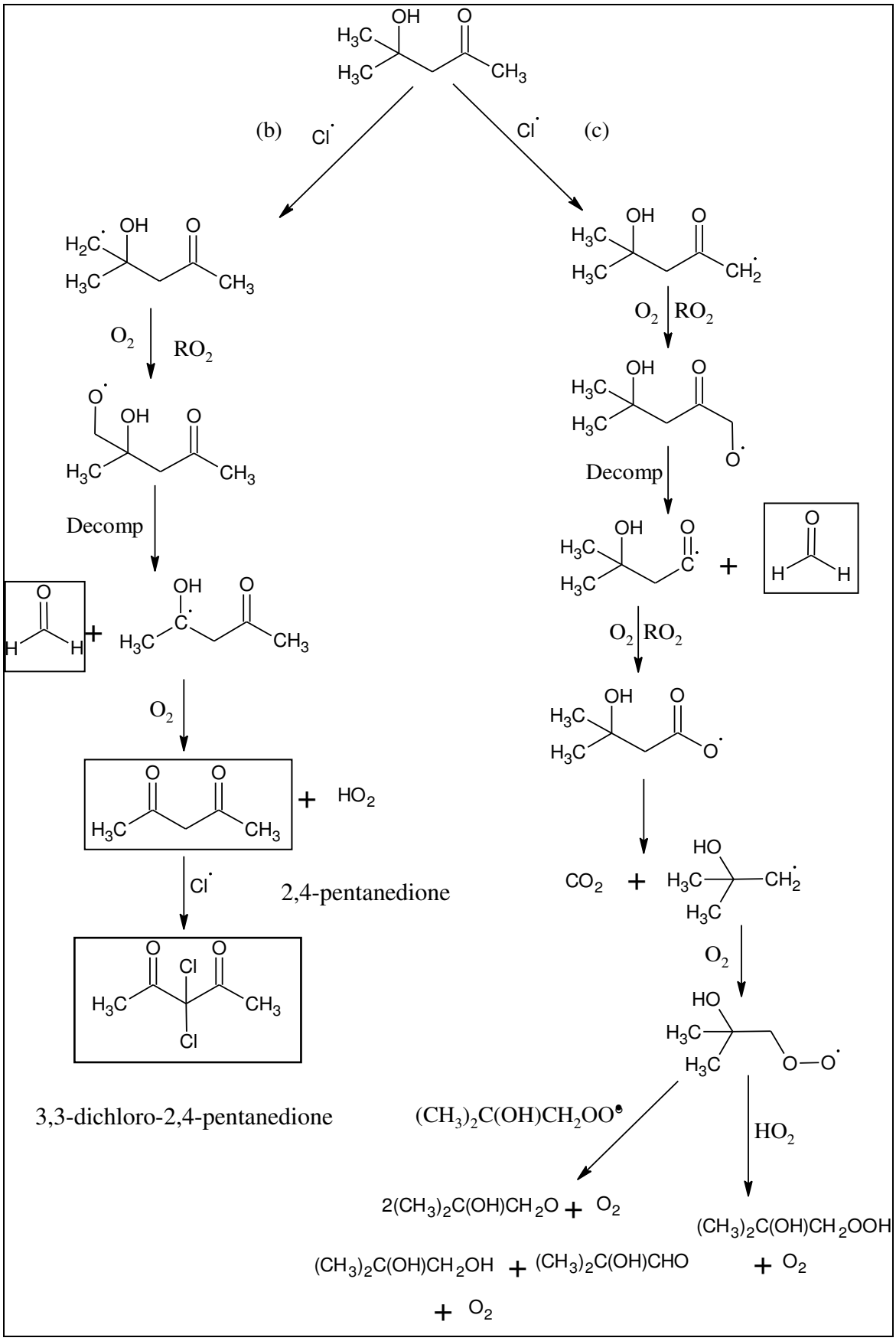
In channel (c) presented in scheme 4.6 as well, the H-abstraction occurs on the $–CH_3$ group in the α-position with respect to the –C(O) group. The primary radical generated from this abstraction $(CH_3)_2C(OH)CH_2C(O)^{\bullet}CH_2$ will react with O_2 followed by reaction with RO_2 and decomposition to form Formaldehyde and the radical $(CH_3)_2C(OH)CH_2^{\bullet}C(O)$. This latter may react with O_2 followed by RO_2 to lead to the formation of $(CH_3)_2C(OH)CH_2C(O)O^{\bullet}$ which decomposes to form CO_2 and $(CH_3)_2C(OH)CH_2^{\bullet}$ radical. This latter may react with O_2 to form the corresponding peroxy radical $(CH_3)_2C(OH)CH_2OO^{\bullet}$. The radical-radical reaction of $(CH_3)_2C(OH)CH_2OO^{\bullet}$ with HO_2 and its self-reaction were studied previously by Chakir et al.[49]. The reaction with HO_2 generates $(CH_3)_2C(OH)CH_2OOH$ and O_2 and the self-reaction can proceed through two main channels: the first one leads to the formation of $(CH_3)_2C(OH)CH_2O$ and O_2 and the second one leads to the formation of $(CH_3)_2C(OH)CH_2OH$, $(CH_3)_2C(OH)CHO$ and O_2.

In the light of the observed products and the discussion above and the kinetic comparison presented in Section 4.1.3.3, it can be concluded that the reaction of 4H4M2P with Cl atoms proceeds mainly through channel (a) and (b). In order to better evaluate the contribution of each channel in the mechanism, it is important to perform further studies to quantify 2,4-pentanedione formed in channel (b). Based on the mechanistic study carried out by Magneron et al.[20] for the reaction of 4H4M2P with OH, it is suggested by analogy that this reaction proceeds mainly by H-atom abstraction from the $–CH_2$- group in the α-position with respect to the carbonyl group through channel (a) considering that H-abstraction occurs mostly on secondary carbon ($-CH_2-$) more than primary carbon($-CH_3$).

Scheme 4.5: Mechanism for the reaction of Cl atoms with 4H4M2P through channel (a), where detected products are shown in a box.



Scheme 4.6: Mechanism for the reaction of Cl atoms with 4H4M2P through channel (b) and (c), where detected products are shown in a box.



4.3 Atmospheric implications

The kinetic and mechanistic results obtained in this work for the studied hydroxyketones contribute to elucidate the atmospheric fate of these species. In fact, the rate constants are used to calculate the tropospheric life-times of the studied species in order to evaluate the persistence of these species in the atmosphere, and to ultimately predict their possible transport. In addition, the identification of the reaction products of these hydroxyketones is used to evaluate the impact of these products on the atmosphere and on human health.

As mentioned in Chapter 3, hydroxyketones are chemically removed from the atmosphere mainly by reaction with the atmospheric photo-oxidants (X): OH, NO_3, O_3 and Cl or by photolysis. Their tropospheric lifetimes with respect to these atmospheric photo-oxydants are determined using the following relation:

$$\tau_X = \frac{1}{k_{Hydket}[X]} \tag{4.2}$$

where k_{Hydket} is the rate constant of the reactions of the hydroxyketones with the photo-oxidant X which is present in the atmosphere in an average concentration $[X]$.

Table 4.8 summarizes the lifetimes calculated for the hydroxyketones studied in this work due to their reactions with atmospheric photo-oxidants and to photolysis. The lifetimes for the studied hydroxyketones due to their reactions with OH were calculated in Chapter 3 using the rate constants determined in the present work. To calculate the lifetimes due to the reactions with Cl, the Cl concentration over 24-h daytime average global troposphere value of 1×10^3 atoms.cm^{-3} [50] and the rate constants reported in this chapter are used.

Tropospheric life-times for the reaction of Cl atoms with 4H2B, 3H3M2B and 4H4M2P are about 79 days, 102 days and 72 days, respectively. However, these values are reduced to about 1 day for the three species considering a Cl concentration in coastal areas ([Cl]= 1×10^4 atoms.cm^{-3})[6]. As we can see, the relative importance of each atmospheric oxidant on the reactivity of hydroxyketones depends on the oxidants concentrations, which may exhibit diurnal and geographical variations[32].

The lifetimes due to the reactions of 4H2B and 3H3M2B with NO_3 and O_3 are reported by Aschmann et al.[17]. Upper values of 21 days and 150 days are obtained for 4H2B, respectively and 230 days and 150 days for 3H3M2B, respectively. These values were calculated by using a 24-h average concentration of 2.5×10^{8} radicals.cm^{-3} for NO_3 and 7×10^{11} molecules.cm^{-3} for O_3. No kinetic study is available for 4H4M2P with NO_3 and O_3.

In addition to the chemical processes, the studied hydroxyketones may be removed from the atmosphere by photolysis. Data on atmospheric photolysis frequencies of hydroxyketones are very scarce in the literature[21]. The hydroxyketones lifetimes due to photolysis are calculated using the following relation:

$$\tau_{photolysis} = \frac{1}{J_p} \tag{4.3}$$

where $J_p = \int \sigma(\lambda) \times \emptyset(\lambda) \times I\,(\lambda) d\lambda$ as mentioned in Chapter 1.

$\sigma(\lambda)$ is the UV absorption cross-sections, $\emptyset(\lambda)$ is the quantum yield, and $I(\lambda)$ is the actinic flux at a specific wavelength (photons cm^{-2}s^{-1}). The cross-sections $\sigma(\lambda)$ of 4H2B and 3H3M2B were determined by Messaadia et al.[51] between 200 nm and 360 nm over a temperature range of 250 – 363 K and those for 4H4M2P were determined by Magneron et al.[20] between 234 nm and 330 nm at room temperature.

Messaadia et al.[51], Bouzidi et al.[21] and Magneron et al.[20] studied the photolysis of hydroxyketones. Messaadia et al.[51] calculated an upper limit of photodissociation rate coefficient (J_p) of 1.78×10^{-5} s^{-1} and 2.52×10^{-5} s^{-1} for 4H2B and 3H3M2B, respectively corresponding to a zenith angle of 30° and between 290 and 350 nm assuming a quantum yield of unity[51]. It should be noted that the overall quantum yield in the actinic region for these species is not known. However, the quantum yield for smaller hydroxyketones such as hydroxyacetone has been measured by Orlando et al.[11] between 290 nm and 336 nm. The photolysis was initiated by the radiation lamps. These authors were obtained an upper value of 0.6 for the quantum yield. By using this value, a lifetime of 2.6 days and 0.6 day is obtained due to the photolysis of 4H2B and 3H3M2B, respectively.

Bouzidi et al.[21] measured the photolysis rate constant of 3H3M2B by radiation lamps between 270 and 390 nm. An average photolysis frequency in the troposphere J_{3H3M2B}= 0.007

- 0.01 h^{-1} was obtained by these authors. The lifetime of 3H3M2B with respect to photolysis using this value is therefore about 4 - 5 days.

In the study carried out by Magneron et al.[20], the UV-absorption spectrum of 4H4M2P was measured by using Deuterium and Zinc lamps under static conditions. The obtained cross sections (10^{-20} cm^2. $molecule^{-1}$) indicated that 4H4M2P may be photolyzed in the atmosphere. These authors studied the photolysis of 4H4M2P using the EUPHORE outdoor smog chamber under natural solar radiations. An upper limit of the photodissociation rate coefficient of 5×10^{-6} s^{-1} between 234 and 330 nm was derived from the experiment. These authors calculated also a photolysis rate of 2.1×10^{-5} s^{-1} using a quantum yield assumed to be equal to unity and the actinic flux measured at EUPHORE during the experiment. The effective quantum yield was derived to be less than 0.2 and a lifetime of 2.3 day was calculated using the measured photodissociation rate constant.

The values listed in Table 4.8 indicate that the gas-phase reaction with OH radicals dominate over the overall chemical reactions. However, in coastal areas, the reaction with Cl atoms could be a competitive removal process with the reaction of OH for these species. Moreover, photolysis seems to be an important loss process for 4H2B, 3H3M2B and 4H4M2P. These results mean that these compounds are non-persistent in the atmosphere, and thus their environmental impact is in the local scale.

Table 4.8: Life-times (in days) of the analyzed compounds with respect to their degradation by OH, Cl, NO_3, O_3 or by photolysis using [OH]= 1×10^6 radicals.cm^{-3} ; [Cl] = 1×10^3 atoms.cm^{-3}; [NO_3]= 2.5×10^8 radicals.cm^{-3}; [O_3]=7×10^{11} molecules.cm^{-3} [1]

Hydroxyketones	$\tau_{photolysis}$	τ_{OH}	τ_{Cl}	τ_{NO3}	τ_{O3}
4H2B	2.6 [a]	≈1 [d]	79 [d]	>21 [e]	>150 [e]
3H3M2B	4-5 [b]	24 [d]	102 [d]	>230 [e]	>150 [e]
4H4M2P	2.3 [c]	2.4 [d]	72 [d]	/	/

[1] [a] *Value calculated by Messaadia et al.[51] using the quantum yield for hydroxyacetone determined by Orlando et al.[11]*
[b] *Value calculated using the rate of photolysis of 3H3M2B measured by Bouzidi et al.[21]*
[c] *Value calculated using the quantum yield measured by Magneron et al.[20]*
[d] *Value calculated using the rate constants measured in this work*
[e] *Value calculated using the rate constants measured by Aschmann et al.[17]*

Given the products detected in this work, the reactions of Cl atoms with 4H2B, 3H3M2B and 4H4M2P may contribute to the photochemical pollution in contaminated coastal urban areas. The products obtained via FTIR and GC-MS in this work suggest the formation of Formaldehyde, Formic acid, and Acetic acid which are a source of pollution once emitted into the troposphere to form HO_x radicals which may influence the ozone budget[52]. Formation of $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ radical in the mechanisms developed in this work could be, in the presence of NO_x, an important source of other toxic molecules with high atmospheric interest such as PAN.

4.4 Conclusion

This work constitutes the first kinetic and mechanistic studies for the reactions of Cl atoms with 4H2B, 3H3M2B and 4H4M2P. The kinetic measurements were investigated using a relative method at room temperature and at atmospheric pressure. The obtained data showed that the reactions of the studied compounds with Cl atoms ($\approx 10^{-10}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$) are more rapid than that with OH radicals ($\approx 10^{-12}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$). The major products quantified in this work were (Table 4.7): Formic acid (25.8%) and Formaldehyde (32.14%) for 4H2B, 2,3-Butanedione (17.2%) and Acetic acid (42.6%) for 3H3M2B and 2,4-Pentanedione, Formaldehyde (35.5%) and Acetic acid (12.0%) for 4H4M2P. The carbon balance calculated from these formation yields are in the range of 10% to 33 % indicating that additional oxidation products are formed but are not detected or quantified. In the light of the kinetic results and the products detected in the mechanistic studies, the reactions of hydroxyketones with Cl atoms were shown to proceed mainly via H-abstraction of the C-H bond on the carbon in the β-position with respect to (–C(O)-) groups for 4H2B and 3H3M2B. Our results showed that the reaction of 4H2B and 3H3M2B with Cl proceed by H-abstraction on the C-H bond for the carbon in β-position with respect to (–C(O)-) group. However, the reaction of 4H4M2P with Cl atoms seems to proceed mainly via H-abstraction on the $–CH_2$ group in α-position.

The short calculated tropospheric lifetimes toward OH radicals and Cl atoms obtained in this work and the products detected toward reactions with Cl atoms suggest that the reactions with OH radicals and Cl atoms could be an important loss process for the hydroxyketones in the troposphere. The products of the reaction may be a pollution source in local and marine areas once emitted into the troposphere to form HO_x radicals which may influence the ozone budget. The formation of $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ radical could be, in the presence

of NO_x, an important source of other toxic molecules with high atmospheric interest such as PAN.

Bibiography

1. Thornton, J. A.; Kercher, J. P.; Riedel, T. P.; Wagner, N. L.; Cozic, J.; Holloway, J. S.; Dube, W. P.; Wolfe, G. M.; Quinn, P. K.; Middlebrook, A. M.; Alexander, B.; Brown, S. S. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature* **2010,** *464* (7286), 271-274.

2. Cavender, A. E.; Biesenthal, T. A.; Bottenheim, J. W.; Shepson, P. B. Volatile organic compound ratios as probes of halogen atom chemistry in the Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008,** *8* (6), 1737-1750.

3. Jobson, B. T.; Niki, H.; Yokouchi, Y.; Bottenheim, J.; Hopper, F.; Leaitch, R. Measurements of C_2-C_6 Hydrocarbons During the Polar Sunrise 1992 Experiment - Evidence for Cl Atom and Br Atom Chemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **1994,** *99* (D12), 25355-25368.

4. Keil, A. D.; Shepson, P. B. Chlorine and bromine atom ratios in the springtime Arctic troposphere as determined from measurements of halogenated volatile organic compounds. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **2006,** *111* (D17).

5. Singh, H. B.; Thakur, A. N.; Chen, Y. E.; Kanakidou, M. Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere. *Geophysical Research Letters* **1996,** *23* (19), 2713.

6. Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastridge, R. A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature* **1998,** *394* (6691), 353-356.

7. Hein, R.; Crutzen, P. J.; Heimann, M. An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles* **1997,** *11* (1), 43-76.

8. Lawrence, M. G.; Jockel, P.; von Kuhlmann, R. What does the global mean OH concentration tell us? *Atmospheric Chemistry and Physics* **2001,** *1*, 37-49.

9. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry .3. Iupac Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1989,** *18* (2), 881-1097.

10. Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Holscher, D.; Crowley, J. N.; Vereecken, L.; Peeters, J. Reaction of HO with hydroxyacetone ($HOCH_2C(O)CH_3$): rate coefficients (233 - 363 K) and mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006,** *8* (2), 236-246.

11. Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Fracheboud, J. M.; Estupinan, E. G.; Haberkorn, S.; Zimmer, A. The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone. *Atmospheric Environment* **1999,** *33* (10), 1621-1629.

12. Stoeffler, C.; Joly, L.; Durry, G.; Cousin, J.; Dumelie, N.; Bruyant, A.; Roth, E.; Chakir, A. Kinetic study of the reaction of chlorine atoms with hydroxyacetone in gas-phase. *Chemical Physics Letters* **2013,** *590*, 221-226.

13. Messaadia, L.; El Dib, G.; Lendar, M.; Cazaunau, M.; Roth, E.; Ferhati, A.; Mellouki, A.; Chakir, A. Gas-phase rate coefficients for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH and Cl. *Atmospheric Environment* **2013,** *77*, 951-958.

14. Ceacero-Vega, A. A.; Ballesteros, B.; Albaladejo, J.; Bejan, I.; Barnes, I. Temperature dependence of the gas-phase reactions of Cl atoms with propene and 1-butene between 285 < T < 313 K. *Chemical Physics Letters* **2009,** *484* (1-3), 10-13.

15. Aschmann, S. M.; Atkinson, R. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Alkanes with Cl Atoms at 296±2 K. *International Journal Of Chemical Kinetics* **1995,** *27* (6), 613-622.

16. Ragains, M. L.; FinlaysonPitts, B. J. Kinetics and mechanism of the reaction of Cl atoms with 2-methyl-1,3-butadiene (isoprene) at 298 K. *Journal Of Physical Chemistry A* **1997,** *101* (8), 1509-1517.

17. Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Atmospheric chemistry of selected hydroxycarbonyls. *Journal Of Physical Chemistry A* **2000,** *104* (17), 3998-4003.

18. Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of hydroxyaldehydes at 296±2 K. *Journal Of Physical Chemistry A* **2004,** *108* (34), 7032-7037.

19. Atkinson, R.; Aschmann, S. M. Alkoxy Radical Isomerization Products from the Gas-Phase OH Radical-Initiated Reactions of 2,4-Dimethyl-2-Pentanol and 3,5-Dimethyl-3-Hexanol. *Environmental Science & Technology* **1995,** *29* (2), 528-536.

20. Magneron, I.; Bossoutrot, V.; Mellouki, A.; Laverdet, G.; Le Bras, G. The OH-initiated oxidation of hexylene glycol and diacetone alcohol. *Environmental Science & Technology* **2003,** *37* (18), 4170-4181.

21. Bouzidi, H.; Laversin, H.; Tomas, A.; Coddeville, C.; Fittschen, C.; El Dib, G.; Roth, E.; Chakir, A. Reactivity of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone: Photolysis and OH reaction kinetics. *Atmospheric Environment* **2014,** *98*, 540-548.

22. Zhao, Z.; Huskey, D. T.; Nicovich, J. M.; Wine, P. H. Temperature-dependent kinetics study of the gas-phase reactions of atomic chlorine with acetone, 2-butanone, and 3-pentanone. *International Journal Of Chemical Kinetics* **2008,** *40* (5), 259-267.

23. Takahashi, K.; Iwasaki, E.; Matsumi, Y.; Wallington, T. J. Pulsed laser photolysis vacuum UV laser-induced fluorescence kinetic study of the gas-phase reactions of $Cl(^2P_{3/2})$ atoms with C_3-C_6 ketones. *Journal Of Physical Chemistry A* **2007,** *111* (32), 8044-8045.

24. Cuevas, C. A.; Notario, A.; Martinez, E.; Albaladejo, J. A kinetic study of the reaction of Cl with a series of linear and ramified ketones as a function of temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004,** *6* (9), 2230-2236.

25. Wallington, T. J.; Andino, J. M.; Ball, J. C.; Japar, S. M. Fourier-Transform Infrared Studies of the Reaction of Cl Atoms with PAN, PPN, CH_3OOH, HCOOH, $CH_3C(O)CH_3$ and $CH_3C(O)C_2H_5$ at 295±2K. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1990,** *10* (3), 301-313.

26. http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/. In *IUPAC Database, Subcommittee on gas kinetic data evaluation*, 2014.

27. Kaiser, E. W.; Wallington, T. J. Rate constants for the reaction of Cl with a series of C_4 to C_6 ketones using the relative rate method. *Journal Of Physical Chemistry A* **2007,** *111* (42), 10667-10670.

28. Ballesteros, B.; Garzon, A.; Jimenez, E.; Notario, A.; Albaladejo, J. Relative and absolute kinetic studies of 2-butanol and related alcohols with tropospheric Cl atoms. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007,** *9* (10), 1210-1218.

29. Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Lauirsen, L.; Javadi, M. S.; Nielsen, O. J.; Yamanaka, T.; Kawasaki, M. Atmospheric Chemistry of n-Butanol: Kinetics, Mechanisms, and Products of Cl Atom and OH Radical Initiated Oxidation in the Presence and Absence of NOx. *Journal Of Physical Chemistry A* **2009,** *113* (25), 7011-7020.

30. Garzon, A.; Cuevas, C. A.; Ceacero, A. A.; Notario, A.; Albaladejo, J.; Fernandez-Gomez, M. Atmospheric reactions Cl+CH_3-(CH_2)n-OH (n=0-4): A kinetic and theoretical study. *Journal Of Chemical Physics* **2006,** *125* (10).

31. Nelson, L.; Rattigan, O.; Neavyn, R.; Sidebottom, H.; Treacy, J.; Nielsen, O. J. 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* **1990,** *22* (11), 1111-1126.

32. Finlayson-Pitts, B.; Pitts, J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. 1999.

33. Sato, K.; Hidaka, Y. Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation. *Combustion and Flame* **2000,** *122* (3), 291-311.

34. Bridier, I.; Veyret, B.; Lesclaux, R.; Jenkin, M. E. Flash-Photolysis Study of the UV Spectrum and Kinetics of Reactions of the Acetonylperoxy Radical. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1993,** *89* (16), 2993-2997.

35. Dillon, T. J.; Crowley, J. N. Direct detection of OH formation in the reactions of HO_2 with $CH_3C(O)O_2$ and other substituted peroxy radicals. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008,** *8* (16), 4877-4889.

36. Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Vereecken, L.; Peeters, J. The atmospheric chemistry of the acetonoxy radical. *Journal Of Physical Chemistry A* **2000,** *104* (49), 11578-11588.

37. Hasson, A. S.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J. A product yield study of the reaction of HO_2 radicals with ethyl peroxy ($C_2H_5O_2$), acetyl peroxy ($CH_3C(O)O_2$), and acetonyl peroxy ($CH_3C(O)CH_2O_2$) radicals. *Journal Of Physical Chemistry A* **2004,** *108* (28), 5979-5989.

38. Hasson, A. S.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Singh, S.; Hernandez, S. Q.; Campbell, S.; Ibarra, Y. Branching Ratios for the Reaction of Selected Carbonyl-Containing Peroxy Radicals with Hydroperoxy Radicals. *Journal Of Physical Chemistry A* **2012,** *116* (24), 6264-6281.

39. Tsang, W. Chemical Kinetic Database for Combustion Chemistry .2. Methanol. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1987,** *16* (3), 471-508.

40. Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Wallington, T. J. The atmospheric chemistry of alkoxy radicals. *Chemical Reviews* **2003,** *103* (12), 4657-4689.

41. Bencsura, A.; Knyazev, V. D.; Slagle, I. R.; Gutman, D.; Tsang, W. Weak Collision Effects in the Reaction $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1992,** *96* (10), 1338-1347.

42. Lee, J. W.; Chen, C. J.; Bozzelli, J. W. Thermochemical and kinetic analysis of the acetyl radical ($CH_3C^{\cdot}O$)+O_2 reaction system. *Journal Of Physical Chemistry A* **2002,** *106* (31), 7155-7170.

43. Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chemical Society Reviews* **2012,** *41* (19), 6294-6317.

44. Roehl, C. M.; Bauer, D.; Moortgat, G. K. Absorption spectrum and kinetics of the acetylperoxy radical. *Journal of Physical Chemistry* **1996,** *100* (10), 4038-4047.

45. Moortgat, G.; Veyret, B.; Lesclaux, R. Absorption-Spectrum and Kinetics of Reactions of the Acetylperoxy Radical. *Journal of Physical Chemistry* **1989,** *93* (6), 2362-2368.

46. Horie, O.; Moortgat, G. K. Reactions of $CH_3C(O)O_2$ Radicals with CH_3O_2 and HO_2 Between 263 and 333K - A Product Study. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1992,** *88* (22), 3305-3312.

47. Hermans, I.; Muller, J. F.; Nguyen, T. L.; Jacobs, P. A.; Peeters, J. Kinetics of alpha-hydroxy-alkylperoxyl radicals in oxidation processes. $HO_2^{\cdot}$-initiated oxidation of ketones/aldehydes near the tropopause. *Journal Of Physical Chemistry A* **2005,** *109* (19), 4303-4311.

48. Cours, T.; Canneaux, S.; Bohr, F. Features of the potential energy surface for the reaction of HO2 radical with acetone. *International Journal of Quantum Chemistry* **2007,** *107* (6), 1344-1354.

49. Chakir, A.; Ganne, J. P.; Roth, E.; Brion, J.; Daumont, D. Study of $(CH_3)_2C(OH)CH_2O_2$ using modulated photolysis: UV spectrum and self-

reaction kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004,** *6* (13), 3389-3395.

50. Wingenter, O. W.; Blake, D. R.; Blake, N. J.; Sive, B. C.; Rowland, F. S.; Atlas, E.; Flocke, F. Tropospheric hydroxyl and atomic chlorine concentrations, and mixing timescales determined from hydrocarbon and halocarbon measurements made over the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **1999,** *104* (D17), 21819-21828.

51. Messaadia, L.; El Dib, G.; Ferhati, A.; Roth, E.; Chakir, A. Gas phase UV absorption cross-sections for a series of hydroxycarbonyls. *Chemical Physics Letters* **2012,** *529*, 16-22.

52. Jaegle, L.; Jacob, D. J.; Brune, W. H.; Wennberg, P. O. Chemistry of HOx radicals in the upper troposphere. *Atmospheric Environment* **2001,** *35* (3), 469-489.

Chapitre 5

Etude cinétique de réactions des composés azotés avec CN

Contenu

5. Cinétique de réactions impliquant le radical CN 205

5.1 Le radical CN 205

5.2 Réaction du radical CN avec une série d'alkylamines 213

5.3 Réaction de CN avec l'acétronitrile CH_3CN 241

5.4 Conclusion 265

Bibliographie 267

5. Cinétique de réactions impliquant le radical CN

5.1 Le radical CN

Motivation pour l'étude du radical CN avec les composés azotés interstellaires

Le radical cyano ou carbonitrile (CN) est une espèce très réactive vue sa configuration électronique contenant un électron célibataire. Elle est la deuxième molécule après le radical CH à avoir été détectée dans le milieu interstellaire avec une abondance typique de 5×10^{-9} par rapport à H_2[1]. Son spectre d'absorption (385 nm – 392 nm) a été identifié en premier par Mckellard[2] en 1940 dans les comètes 1940c et 1942g. Adams[3] ont complété ce travail par des observations dans l'UV et le proche UV à l'observatoire du Mont Wilson. Celles-ci ont montré une trace de CN à 387.4 nm correspondant à la transition $B^2\Sigma^+$-$X^2\Sigma^+$ qui a pu être identifiée par absorption des radiations issues de l'étoile brillante ζ Ophiuchi à travers un nuage interstellaire. D'un autre côté, Meyer et Jura[4] ont utilisé la détection de cette transition de CN comme un thermomètre du fond cosmologique (2.74 K). Depuis, le radical cyano a été détecté dans de nombreux milieux, comme par exemple dans notre soleil, par absorption infrarouge de sa transition $A^2\prod^+$- $X^2\Sigma^+$. Ceci a été utilisé comme indicateur de l'abondance de l'azote dans l'astre solaire[5]. Le radical cyano a également été détecté dans d'autres comètes telles que la comète West 1976 VI[6], la comète HALE-BOPP[7] et dans les nuages interstellaires diffus[8]. Le radical CN est aussi la première molécule à avoir été détectée dans d'autres galaxies avec les travaux de Henkel et al.[9].

La présence du radical cyano dans le milieu interstellaire a stimulé de nombreuses études cinétiques avec des molécules neutres également présentes dans ce milieu. Dans la suite de ce paragraphe, je me limiterai aux réactions impliquant les hydrocarbures. En 1988, Sayah et al.[10] ont étudié la cinétique des réactions entre le radical CN et des hydrocarbures saturés à 294 ± 3 K en utilisant la technique PLP-LIF. Ils ont mesuré des constantes de vitesse allant de 5.6×10^{-13} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ pour le méthane CH_4 à 2.6×10^{-10} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ pour le n-heptane C_7H_{16}. Au début des années 1990, le groupe de MC Lin a mesuré des constantes de vitesse de l'ordre de 10^{-10} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ pour des réactions bimoléculaires entre CN et des cyclo-alcanes[11] d'une part et une série d'hydrocarbures linéaires saturés et insaturés[12] d'autre part, sur une gamme de température allant de 200 à 740 K. Ensuite, Sims et al.[13] ont montré que même à des températures allant de 200 K à 25 K, les constantes de vitesse entre le radical cyano et les hydrocarbures insaturés restaient très rapides (par exemple k= 4×10^{-10} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 25 K pour la réaction entre CN et l'acétylène C_2H_2). De même, la réaction

entre le radical CN et des cycles aromatiques (benzène et toluène) à basse température étudiée par Trevitt et al.[14] présente des constantes de vitesse rapides dans ces conditions (4.3×10^{-10} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ et 1.3×10^{-10} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 105 K pour le benzène et le toluène, respectivement). Depuis, une série de réactions impliquant le radical CN a été effectuée à Rennes sur une gamme de température allant de 15 K à 300 K avec le phénylacétylène[15], une série d'hydrocarbures (propane, propène et 1-butyne[16], 1,3-butadiène[17]) .

Comme je l'ai déjà mentionné dans le Chapitre 1, les composés azotés jouent un rôle important dans la chimie du milieu interstellaire. La compréhension de la chimie de ces composés nécessite l'obtention d'un grand nombre de données sur la vitesse et sur les processus physico-chimiques de ces réactions dans ces milieux. Je me concentre dans ce qui suit sur les différentes études cinétiques disponibles dans la littérature concernant les réactions du radical cyano interstellaire avec les composés azotés.

A ce jour, les études expérimentales de cinétique entre le radical cyano et les composés azotés sont peu nombreuses selon la bases de donnée chimique NIST[18] (National Institute of Standards and Technology) et celle dédiée au milieu interstellaire KIDA[19]. On peut constater que la réactivité du radical CN a été étudiée avec seulement quelques molécules azotées et pour l'essentiel à haute température (294 K - 8000 K). Les réactifs étudiés sont le cyanure d'hydrogène HCN[20,21], le dioxyde d'azote NO_2[22,23], l'azote N[24-27], l'ammoniac NH_3[28], le cyanogène NCCN[21], le propanenitrile CH_3CH_2CN[29] et l'acétonitrile CH_3CN[20]. L'ammoniac NH_3 et le cyanoacétylène HC_3N font exception puisque des travaux à basse température sont disponibles. Sims et al.[30] ont mesuré la constante de vitesse de la réaction de NH_3 avec le radical CN sur une gamme de température allant de 25 à 295 K en utilisant la technique CRESU de Rennes. En 2013, Sid Ely et al.[31] ont mesuré également à Rennes à l'aide de la même technique, la constante de vitesse de HC_3N avec le radical CN dans les conditions du milieu interstellaire. Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des études cinétiques des réactions bimoléculaires entre le radical CN et les molécules azotées abordées dans la littérature.

Tableau 5.1 : Liste des études expérimentales réalisées sur les réactions bimoléculaires entre le radical CN et les composés azotés

Molécules azotées	Game de température (K)	Références
HCN *Cyanide d'hydrogène*	300-3000 297-740	Zabarnick et al.[20] Yang et al.[21]
ICN *Cyanure d'iode* BrCN *Cyanure de brome*	300 - 3000	Zabarnick et al.[20]
NO_2 *Dioxyde d'azote*	297 - 740 298	Wang et al.[23] Park et al.[22]
N *Azote*	5000-8000 300 300-2500 56-300	Slack et al.[25] Whyte et al.[32] Baulch et al.[26] Bergeat et al.[27]
NH_3 *Ammoniac*	300 et 375 294 - 761 295 296 25 - 716	Bullock et al.[33] Sims et al.[28] DeJuan et al.[34] Meads et al.[35] Sims et al.[30]
CH_3CN *Acétonitrile*	296 - 578	Zabarnick et al.[20]
NCCN *Cyanogène*	300 - 377 268 - 740	Bullock et al.[36] Yang et al.[21]
CH_3CH_2CN *Propane nitrile*	297 - 528	Butterfield et al.[29]
HC_3N *Cyanoacétylène*	23 - 298	Sid Ely et al.[31]

Par ailleurs, on peut noter deux molécules azotées d'intérêt prébiotique : la méthylamine CH_3NH_2 et l'acétonitrile CH_3CN, détectées dans le milieu interstellaire et susceptibles de jouer un rôle important dans la formation des acides aminés (voir plus loin). Leur réactivité avec le radical CN n'a jamais été étudiée à basse température.

C'est dans ce contexte que se situe le présent chapitre qui expose une étude de la cinétique chimique des réactions entre le radical cyano CN et une série d'alkylamines (méthylamine CH_3NH_2, diméthylamine $(CH_3)_2NH$ et triméthylamine $(CH_3)_3N$) d'une part et l'acétonitrile d'autre part, en fonction de la température et de la pression en utilisant la technique CRESU et la cellule cryogénique. Cette étude vise à mieux comprendre les

mécanismes de croissance de ces molécules dans les conditions du milieu interstellaire et à fournir des données expérimentales aux modélisateurs pour tester et valider des propositions théoriques.

Spectroscopie de CN

L'étude spectroscopique des molécules diatomiques et en particulier celle du radical CN a été l'un des sujets de préoccupation des scientifiques depuis le développement des théories sur la spectroscopie. Kratzer[37] et Jevons[38] sont les premiers à analyser les spectres rovibroniques de la transition $B^2\Sigma^+$- $X^2\Sigma^+$ au début du 20ème siècle. C'est cette transition à laquelle je me suis intéressée. Comme je l'ai déjà mentionnée dans le Chapitre 2, le laser sonde utilisé peuple l'état électronique $B^2\Sigma^+$, ν'=0, du radical CN à partir de l'état électronique fondamental $X^2\Sigma^+$, ν''=0. La bande de cette transition correspond à une longueur d'onde proche de 387 nm. Cependant, la fluorescence collectée correspond à la transition de l'état électronique $B^2\Sigma^+$, ν'=0, vers l'état électronique fondamental $X^2\Sigma^+$, ν''=1 à une longueur d'onde égale à 421.6 nm à travers un filtre interférentiel (λ= 420 nm, demi largeur à mi-hauteur de 10 nm). Dans ce contexte, je présente ici la spectroscopie de CN et la structure théorique du spectre du radical CN spécifique à la transition $B^2\Sigma^+$- $X^2\Sigma^+$.

Du fait de sa configuration électronique à un électron non apparié, le deuxième état excité et l'état fondamental électronique du radical CN sont des états de type $^2\Sigma^+$. Le signe + signifie que la fonction d'onde électronique ne change pas de signe pour toute réflexion par le plan de symétrie passant par les noyaux de C et N. Ainsi, ils appartiennent au cas b de Hund car leur nombre quantique orbital L est nul. Le moment angulaire total avec le spin est J=K+S avec S=1/2 et K le nombre quantique de rotation prenant les valeurs entières supérieures ou égales à zéro. On observe alors, pour chaque valeur de K, deux sous-niveaux caractéristiques du moment angulaire total J et de composantes J=K+1/2 et J=K-1/2. Ceci permet d'écrire l'équation correspondante à l'énergie rotationnelle F(K,S) :

$$F_1\left(K,\frac{1}{2}\right) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 - \frac{1}{2}\gamma K \qquad (5.1)$$

$$F_2\left(K,-\frac{1}{2}\right) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 - \frac{1}{2}\gamma (K+1) \qquad (5.2)$$

γ représente la constante de « splitting » qui est petite devant la constante rotationnelle B_v et D_v est la constante de distorsion centrifuge.

Les valeurs des différents paramètres spectroscopiques concernant les états électroniques $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$ sont représentées dans le Tableau 5.2 et le Tableau 5.3, issus des travaux de Prasad et al.[39].

Niveau vibrationnel	T_v''	B_v''	$D_v''\times10^{16}$	$\gamma''\times10^{-3}$
0	0	1.899115	6.432	7.25539
1	2042.4073	1.873667	6.454	7.1744

Tableau 5.2 : Constantes moléculaires (cm^{-1}) de l'état $X^2\Sigma^+$ du radical CN

Niveau vibrationnel	T_v'	B_v'	$D_v'\times10^{16}$	$\gamma'\times10^{-3}$
0	25797.8694	1.958713	6.598	17.14
1	27921.4536	1.938006	6.752	18.27

Tableau 5.3 : Constantes moléculaires (cm^{-1}) de l'état $B^2\Sigma^+$ du radical CN

La règle de transition pour une transition de type $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$ et dans le cas b de Hund est $\Delta K = \pm1$. On s'attend alors à observer deux branches distinctes, une branche P dans le cas où $\Delta K = -1$ et une branche R pour $\Delta K = 1$. Cependant, la règle de sélection sur J est $\Delta J = 0, \pm1$. Dans le cas de $\Delta J = \pm1$, chaque raie rotationnelle des branches P et R comporte trois composantes. On aura alors quatre branches principales R1, R2, P1, P2 (Figure 5.1) correspondant d'une part aux transitions entre sous niveaux F1 de chaque état $^2\Sigma^+$ pour les branches R1 et P1 et d'autre part aux transitions entre sous niveaux F2 pour les branches R2 et P2. En plus, il existe deux branches satellites nommées $^RQ_{21}$ et $^PQ_{21}$ qui sont issues de la règle de sélection $\Delta J=0$ mais qui ne sont généralement pas observées expérimentalement à cause de leur faible intensité.

L'écart entre les raies de structure fine pour les branches R et P peut être déterminé à l'aide de la formule suivante (en cm^{-1}):

$$\Delta\vartheta_{12}(P) = P_1 - P_2 = (\gamma' - \gamma'')K - \frac{1}{2}(\gamma' + \gamma'') \quad (5.3)$$

$$\Delta\vartheta_{12}(R) = R_1 - R_2 = (\gamma' - \gamma'')K - \frac{1}{2}(3\gamma' + \gamma'') \quad (5.4)$$

Comme on peut le constater, les écarts sont plus importants quand les niveaux rotationnels sont grands. En utilisant les valeurs de Colket et al.[40] pour les constantes de « splitting », γ'=0.015 cm^{-1} et γ''=0.007 cm^{-1}, et en prenant K égal à 30 (cas limite accessible dans les expériences à température ambiante), l'écart entre les branches sera égale à :

$$\Delta\vartheta_{12}(P) = 0.23\ cm^{-1}$$

$$\Delta\vartheta_{12}(R) = 0.26\ cm^{-1}$$

L'énergie du radical CN est :

$$T(v, K, S) = T_e + G(v) + F(K, S) \tag{5.5}$$

T_e : énergie électronique

$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \cdots$ énergie vibrationnelle,

ω_e est le nombre d'onde vibrationnel pour un oscillateur harmonique classique et $\omega_e x_e$

$\omega_e y_e$ représentent des constantes d'anharmonicité,

Et $F(K, S)$ via les équations (5.1) et (5.2); énergie rotationnelle.

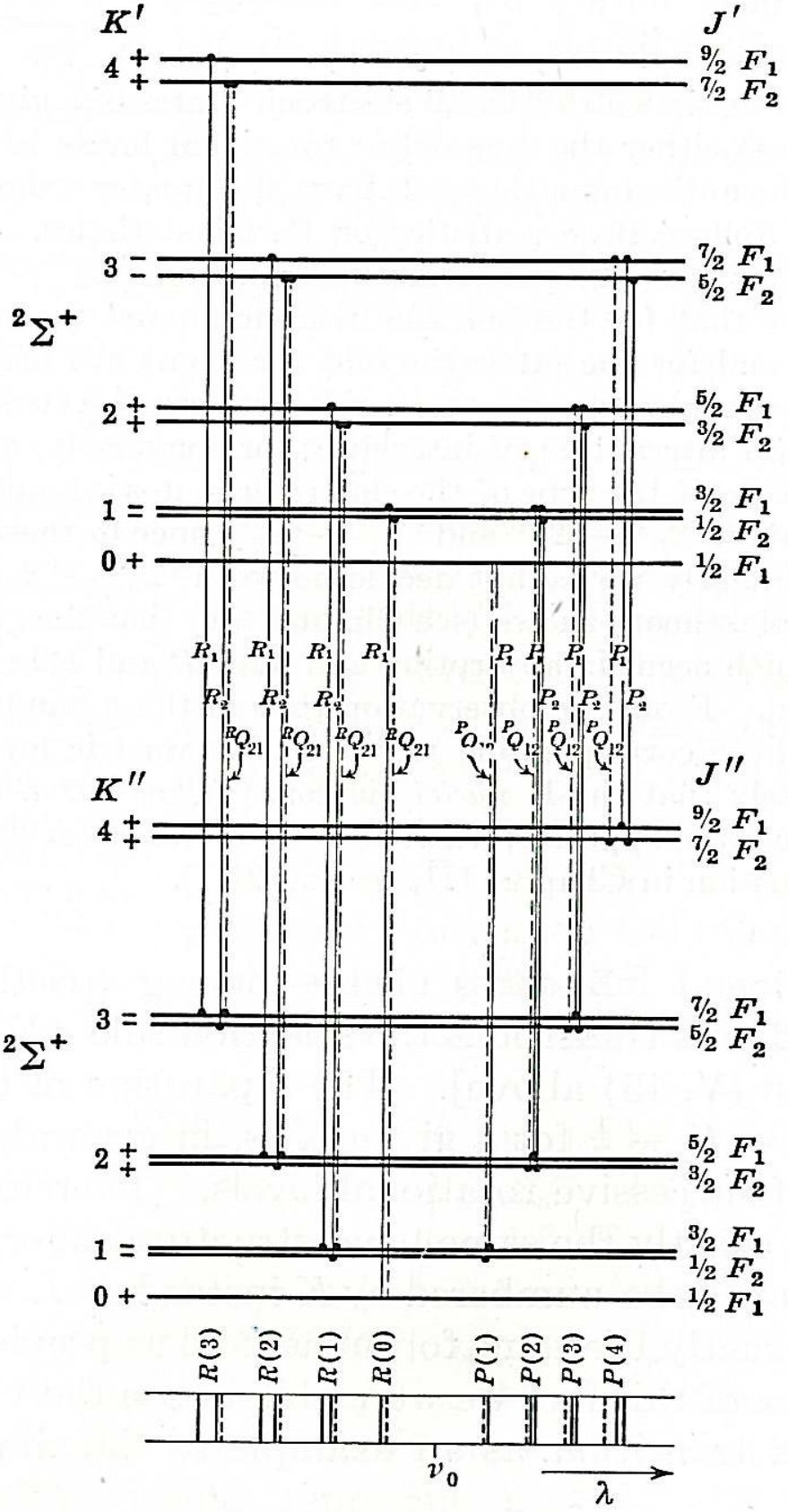
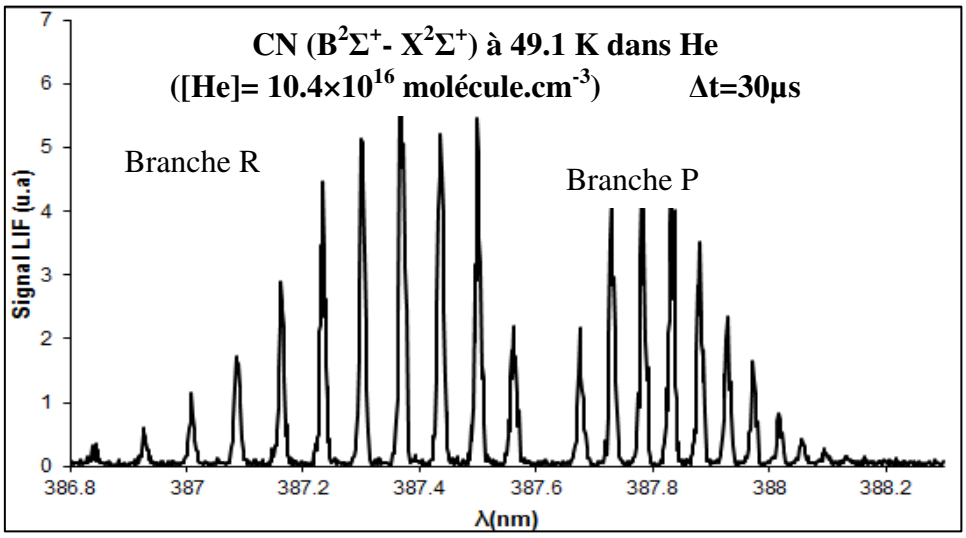
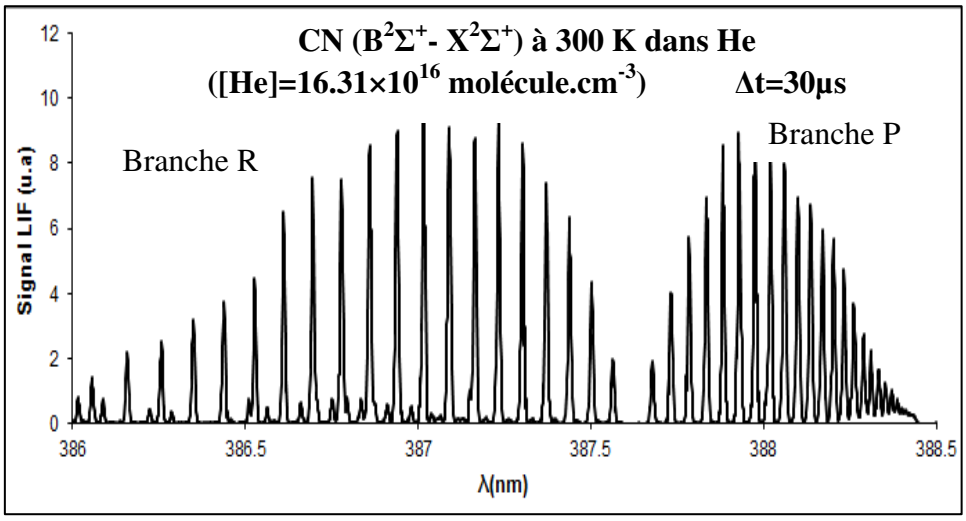


Figure 5.1 : Diagramme énergétique de la transition $B^2\Sigma^+$- $X^2\Sigma^+$ du radical CN diatomique

Lors des expériences que j'ai effectuées sur le radical CN, les spectres expérimentaux sont uniquement composés des branches P et R propres à chaque nombre quantique K. La Figure 5.2 représente une illustration typique des spectres de CN présentant la structure rotationnelle développée ci-dessus. Ils ont été obtenus par Fluorescence Induite par Laser (LIF) à Rennes en CRESU à 49 K et 297 K respectivement. Un délai de 30µs entre le laser de photolyse et de sonde est utilisé afin d'atteindre l'équilibre rotationnel. La longueur d'onde correspondant à la raie la plus intense dans chacun des spectres n'est pas la même (387.553 nm à 49.1 K et 387.113 nm à 297 K). Ceci dépend de la température à laquelle est réalisée chaque expérience.



a)



b)

Figure 5.2 : Spectres LIF du radical CN a) à 49.1K dans He ([He]= $10.4.10^{16}$ molécule.cm^{-3})

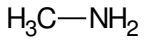
b) à 297 K dans He ([He]= $16.31.10^{16}$ molécule.cm^{-3})

5.2 Réaction du radical CN avec une série d'alkylamines

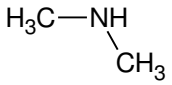
5.2.1 Généralités sur les alkylamines

Les alkylamines sont des molécules linéaires et saturées. Elles sont constituées de deux groupements : méthyl et amine. Dans ce travail, je me suis intéressée à étudier la réactivité de la méthylamine CH_3NH_2, de la diméthylamine $(CH_3)_2NH$, et de la triméthylamine $(CH_3)_3N$) avec le radical CN dans les conditions du milieu interstellaire. Parmi ces trois alkylamines, la méthylamine présente un intérêt astrophysique et un intérêt astrobiologique car elle est détectée dans le milieu interstellaire et peut être un précurseur potentiel d'acides aminés (voir plus loin). En plus, les trois alkylamines présentent un intérêt atmosphérique dû à leur émission naturelle et anthropique dans l'atmosphère terrestre ce qui peut contribuer à la dégradation de la qualité de l'air, mais ce sujet n'est pas l'objet de cette étude.

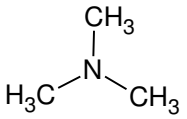
La structure géométrique de ces trois molécules est présentée ci-dessous :



Méthylamine



Diméthylamine



Triméthylamine

Sur le plan astrophysique, la méthylamine a été découverte pour la première fois en 1974 par Kaifu et al.[41] dans les régions SgrB2(OH) et Ori A. Fourikis et al.[42] l'ont également détectée dans la région sud de SgrB2. Ensuite, ces mêmes auteurs l'ont détectée dans la même région mais sous sa forme deutérée CH_3NHD. Des observations ultérieures ont confirmé la présence de la méthylamine dans la région SgrB2(OH)[43] tandis que Nummelin et al.[44] l'ont détectée dans la région SgrB2(N). Plus récemment, différentes observations de la méthylamine dans SgrB2(N) ont été réalisées par Halfen et al.[45]. Ces observations ont montré la présence de plusieurs transitions de CH_3NH_2 sur une gamme de fréquence allant de 68 à 280 GHz (voir Tableau 5.4). A partir de ces données, Halfen et al.[45] ont pu construire un diagramme rotationnel de cette molécule et ils ont montré qu'elle est présente plus particulièrement dans les régions chaudes de SgrB2 à une température rotationnelle égale à 150 K. La méthylamine a également été détectée lors de la mission Spacecraft Stardust dans la comète 81P/Wild2 exposée à un aérogel par Sandford et al.[46] et Glavin et al.[47]. Le Tableau 5.4 regroupe les travaux d'observation dans le milieu interstellaire en présentant la longueur d'onde utilisée, l'appareil utilisé ainsi que la densité colonne d'observation obtenue.

Référence	Lieu	λ (mm)	Appareil	Densité colonne d'observation (cm^{-2})
Kaifu et al.[41] (1974)	SgrB2 Ori A	4.4	Télescope de 6 m à Mikaka	4×10^{15} SgrB2 1×10^{15} Ori A
Fourikis et al.[42] (1974)	SgrB2 Ori A	3.4 - 34	Télescope Parkes de 64 m	3×10^{14} SgrB2 $>2\times10^{13}$ Ori A
Turner et al.[43] (1989)	SgrB2 Ori KL	3 - 4	Télescope NRAO de 11 m	$>10^{16}$
Nummelin et al.[44] (1998)	SgrB2	1.3	Télescope submillimétrique Suédois-ESO	1.5×10^{19}
Halfen et al.[45] (2013)	SgrB2	1	Télescope submillimétrique et l'antenne de 12 m d'Arizona Radio Observatory	5.0×10^{15}

Tableau 5.4 : Travaux d'observation de la méthylamine dans le milieu interstellaire

Les voies de formation de la méthylamine dans le milieu interstellaire sont supposées multiples. Depuis que l'hydrogénation est une réaction chimique probable sur les grains interstellaires, Godfrey et al.[48] ont suggéré que la méthylamine pourrait être le produit final d'une série d'hydrogénation à partir de la cyanure d'hydrogène HCN:

$$HCN \xrightarrow{H} CH_2N \xrightarrow{H} CH_2NH \xrightarrow{H} CH_2NH_2 \xrightarrow{H} CH_3NH_2$$

Ce processus de réactions d'hydrogénation à basse température a été étudié expérimentalement par Theule et al.[49] qui ont bombardé le HCN solide et la méthanimine CH_2NH sous forme de glace avec des atomes d'hydrogène chauds générés à partir d'une source de plasma de H_2. L'évolution du milieu réactionnel solide et froid (glace) a été suivie à l'aide d'un spectromètre IR à Transformée de Fourier et la détection des produits de l'hydrogénation a été suivie par un spectromètre de masse. Ces études ont montré que HCN peut être hydrogéné pour conduire à la formation de la méthanimine CH_2NH et ensuite la méthylamine CH_3NH_2 tout en formant CH_2N et CH_2NH_2 qui sont des molécules radicalaires instables et des intermédiaires réactionnels. Ces auteurs ont conclu que dans les environnements froids, la réaction d'hydrogénation de HCN peut conduire à la formation de la méthylamine tout en détruisant le HCN solide.

En phase gazeuse, on trouve dans les modèles de chimie interstellaire que la méthylamine se forme à partir de la réaction neutre-neutre $CH_3 + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + H$ dans la région SgrB2[50].

En plus, d'autres réactions ont été proposées pour la formation de la méthylamine interstellaire. Cette molécule peut être formée à partir d'une série de réactions en phase gazeuse de type recombinaison radiative et de recombinaison dissociative[51-53] :

$$CH_3{}^+ + NH_3 \rightarrow CH_3NH_3{}^+ + h\nu$$

$$CH_3NH_3{}^+ + électron \rightarrow CH_3NH_2$$

Elle peut être formée également par la photolyse du mélange gazeux constitué de CH_4, NH_3, et H_2O[54].

En plus, Gardner et McNesby[55] ont supposé que la méthylamine peut être formée sur la surface des grains interstellaires par la photolyse du mélange CH_4/NH_3 présent sous sa forme solide.

Par ailleurs, une fois formé, la méthylamine pourrait être un précurseur important des acides aminés. En effet, Kaifu et al.[41] et Fourikis et al.[42] ont suggéré que cette molécule peut former la glycine NH_2CH_2COOH, le plus simple acide aminé, par simple substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement carboxyl -COOH. En plus, la méthylamine peut réagir avec le CO_2 solide en présence de la chaleur pour former le carbamate qui peut ensuite former la glycine en phase solide sous l'effet d'une irradiation VUV. La glycine solide se désorbe thermiquement pour former la glycine sous forme gazeuse[49,56]. Cette voie de formation de la glycine a été étudiée expérimentalement par Bossa et al.[56] dans les conditions des environnements protostellaires (50-70 K). Cette molécule a fait l'objet de nombreuses études par les astrophysiciens compte tenu de son intérêt prébiotique. Dans les années 80, plusieurs tentatives de détection de la glycine ont été effectuées avec des télescopes à élément unique[57]. Chacune d'elles a conduit à une limite supérieure de détection de la glycine. Ces tentatives ont été complétées par Combes et al.[58] dans la région SgrB2. Snyder et al.[59] ont rapporté la première tentative de détection de la glycine à l'aide d'un réseau interférométrique ce qui a indiqué la présence d'une transition de la glycine dans SgrB2(N) mais qui présente des interférences avec d'autres transitions. D'un autre côté, Ceccarelli et al.[60] et Hollis et al.[61] ont recherché en vain la glycine dans la proto-étoile de type solaire IRAS16293-2422, dans la région Sgr B2(N-LMH) et dans la région OMC-1. A ce jour, cependant la présence de la glycine dans le milieu interstellaire reste une sujet controverse.

Sur le plan atmosphérique, les trois alkylamines étudiées sont émises dans l'atmosphère par une variété de sources naturelles et anthropiques telles que les animaux d'élevage, la préparation des aliments, les sources marines, la combustion dans les forêts et dans les processus de traitement des déchets comme le compostage[62]. La moyenne d'émission annuelle des alkylamines (méthylamine, diméthylamine et triméthylamine) en 1988 à partir

des élevages des animaux a été estimée à (0.15 ± 0.06)Tg N[63]. Les trois quart de ces émissions correspondent à celles de la triméthylamine. Cette quantité représente la moitié des émissions de toutes les alkylamines dans l'atmosphère. Comme tous les COV, une fois émis dans l'atmosphère, les alkylamines peuvent être dégradées par leur oxydation en phase gazeuse via leur réaction avec les photo-oxydants atmosphériques, plus particulièrement avec le radical OH.

La compréhension du rôle des alkylamines dans l'émergence du vivant sur notre planète et dans la perturbation de la vie et de l'environnement nécessite l'étude de leur réactivité avec les radicaux interstellaires (CN, CH) d'une part et les photo-oxydants atmosphériques (OH, Cl, NO_3 et O_3) d'autre part. Le Tableau 5.5 présente les différentes études cinétiques de la réaction des trois alkylamines trouvées dans la littérature avec les différents radicaux interstellaires et atmosphériques ainsi que les constantes de vitesse obtenues à la température ambiante. A notre connaissance, il n'existe aucune étude réalisée entre les trois alkylamines étudiés dans ce travail et le radical CN. Leur réactivité avec le radical CH a été étudiée seulement par Zabarnick et al.[64]. Ces auteurs ont mesuré la constante de vitesse de ces réactions en fonction de la température dans la gamme allant de 297 K à 677 K et en fonction de la pression (30 - 100 Torr) en utilisant la technique LP-LIF (Laser Photolysis/Laser Induced Fluorescence).

Sur le plan atmosphérique, la réactivité des trois alkylamines dans l'atmosphère terrestre a été étudiée avec tous les photo-oxydants atmosphériques (OH, Cl, NO_3 et O_3). Toutes ces études ont été rapportées récemment en détail par Nielsen et al.[65]. Compte tenu des concentrations élevées des radicaux OH dans l'atmosphère (1×10^6 molécule.cm^{-3} moyenne sur 24h[66]) et de la réactivité rapide mesurée[67-70] (10^{-11} cm^{3}molécule^{-1}s^{-1}), la dégradation des alkylamines via leurs réactions avec OH semble être le processus dominant par rapport aux autres photo-oxydants atmosphériques. La durée de vie atmosphérique de ces molécules dues à leur réactivité avec OH est estimée à 6 h[67,68]. Les constantes de vitesse de ces réactions mesurées en fonction de la température montrent une dépendance négative ce qui indique la présence d'une faible barrière pour ce type de réactions ce qui a été confirmé par des études théoriques[71,72]. En plus, des études mécanistiques de la réaction de ces molécules avec le radical OH ont été réalisées par Pitts et al.[73], Lindley et al.[74]. Ces études ont montré que ces réactions procèdent essentiellement par une abstraction d'hydrogène des groupements alkyls présents au sein des molécules étudiées.

La cinétique des trois alkylamines a été également étudiée avec l'atome de Chlore à 298 K en utilisant la méthode LFP-RF (Laser Flash Photolysis - Resonance Fluorescence). Les constantes de vitesse mesurées dans cette étude montrent que cette réaction est extrêmement rapide (10^{-10} cm^3molécule^{-1}s^{-1})[65].

Les constantes de vitesse des réactions des trois alkylamines ont été également mesurées avec le radical NO_3 de l'ordre de 10^{-14} cm^3molécule^{-1}s^{-1} [65]. Cette voie de dégradation est importante puisque des durées de vie troposphériques de quelques heures ont été calculées (6h) en utilisant une concentration moyenne sur 12 h de $[NO_3]$ =10^8 molécule.cm^{-3} bien supérieure à celle de OH. Ceci n'est pas le cas pour la réaction avec O_3 où les réactions des trois alkylamines avec cette molécule ont été trouvées très lentes[75].

	Type de radical	Gamme de T° (K)	k (T) (cm^3molécule^{-1}s^{-1})	Référence
Méthylamine	CH	297-671	$(3.1\pm0.2)\times10^{-10}\exp[(170\pm30)/T]$	Zabarnick et al.[64]
	OH	299-426 295 298-600	$1.02\times10^{-11}\exp[(455\pm300)/RT]$ $(1.73\pm0.11)\times10^{-11}$ $(1.89\pm0.053)\times10^{-11}(T/298)^{-(0.56\pm0.10)}$	Atkinson et al.[67] Carl et al.[69] Onel et al.[70]
	Cl	298	$(3.5\pm0.5)\times10^{-10}$	Nielsen et al.[65]
	NO_3	298	$(0.73\pm0.5)\times10^{-13}$	Nielsen et al.[65]
	O_3	298	$(7.4\pm2.4)\times10^{-21}$	Tuazon et al.[75]

	Type de radical	Gamme de T° (K)	k (T) (cm^3molécule^{-1}s^{-1})	Référence
Diméthylamine	CH	297-671	$(2.4\pm0.2)\times10^{-10}\exp[(290\pm30)/T]$	Zabarnick et al.[64]
	OH	299-426 295 298-600	$(6.54\pm0.66)\times10^{-11}$ $(6.49\pm0.64)\times10^{-11}$ $(6.39\pm0.35)\times10^{-11}(T/298)^{-(0.75\pm0.18)}$	Atkinson et al.[68] Carl et al.[69] Onel et al.[70]
	Cl	298	$(3.9\pm0.7)\times10^{-10}$	Nielsen et al.[65]
	NO_3	298	$(2.0\pm1.0)\times10^{-13}$	Nielsen et al.[65]
	O_3	298	$(1.67\pm0.2)\times10^{-18}$	Tuazon et al.[75]

	Type de radical	Gamme de T° (K)	k (T) (cm^3molécule$^{-1}s^{-1}$)	Référence
Trimethylamine	CH	297-671	$(2.6\pm0.2)\times10^{-10}\exp[(230\pm30)/T]$	Zabarnick et al.[64]
	OH	299-426 295 298-600	$(6.09\pm0.61)\times10^{-11}$ $(3.58\pm0.22)\times10^{-11}$ $(5.73\pm0.15)\times10^{-11}(T/298)^{-(0.71\pm0.10)}$	Atkinson et al.[68] Carl et al.[69] Onel et al.[70]
	Cl	298	$(4.2\pm0.5)\times10^{-10}$	Nielsen et al.[65]
	NO_3	298	$(5.0\pm1.0)\times10^{-13}$	Nielsen et al.[65]
	O_3	298	$(7.84\pm0.87)\times10^{-18}$	Tuazon et al.[75]

Tableau 5.5 : Constantes de vitesse obtenues de la réaction des trois alkylamines avec les différents radicaux

Comme je l'ai déjà mentionné, il n'existe aucune étude sur la réactivité des alkylamines avec le radical CN. Je me concentre dans ce qui suit uniquement sur la réaction de la méthylamine avec ce radical dans le milieu interstellaire car elle est la seule parmi les trois alkylamines qui a été détecté dans ce milieu. Compte tenu de la faible énergie de la liaison C-H (413,1 kJ/mol) par rapport à celle $C \equiv N$ (890 kJ/mol)[76], je suppose que cette réaction peut être dominée par une abstraction d'hydrogène du groupement méthyle de la méthylamine suivie d'une addition du radical CN. Cette réaction conduit alors à la formation de l'aminoacétonitrile NH_2CH_2CN. Cependant, compte tenu du manque des données thermodynamiques (en particulier celle de l'aminoacétonitrile) nécessaires pour vérifier l'exothermicité de cette réaction, il est difficile de confirmer cette hypothèse. Si cette réaction est exothermique et a un rapport de branchement élevé, cette réaction aura alors un intérêt astrobiologique car l'aminoacétonitrile est connue comme un précurseur important de la glycine dans le milieu interstellaire[77]. La formation de l'aminoacétonitrile lors de la réaction de la méthylamine avec CN montre alors un intérêt astrobiologique du fait que cette molécule est connue comme un précurseur important de la glycine dans le milieu interstellaire[77]. En 2008, l'aminoacétonitrile a été détecté par Belloche et al.[78] dans les cœurs chauds et dans la région Sgr B2 (N). Ces auteurs ont rapportés une densité colonne d'observation égale à $2{,}8\times10^{16}$ molécules.cm^{-2}. Danger et al.[79,80] ont étudié expérimentalement la formation de l'aminoacétonitrile par une voie photochimique ou thermique dans les conditions interstellaires. La voie photochimique se base sur la photolyse de l'éthylamine ($C_2H_5NH_2$) qui forme l'acétonitrile (CH_3CN) qui mélangé à l'ammoniac (NH_3) et suivi d'une autre photolyse va former l'aminoacétonitrile (NH_2CH_2CN) avec un rendement faible[79].

$$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3C \equiv N + NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH_2CH_2C \equiv N$$

La voie thermique quant à elle repose sur la réaction entre le formaldéhyde (HCHO) et l'ammoniac (NH_3) en présence de la chaleur. Ceci conduit à la formation de l'aminoalcool ($OHCH_2NH_2$) qui par hydratation peut former le méthanimine (CH_2NH). Ce dernier réagit avec HCN pour former l'aminoacétonitrile qui conduit à la formation de la glycine par hydratation[80].

$$CH_2O + NH_3 \xrightarrow{\Delta} NH_2CH_2OH \xrightarrow{\Delta} CH_2 = NH + HCN \xrightarrow{\Delta} NH_2CH_2C \equiv N$$

Vu l'intérêt astrophysique et astrobiologique potentiel de la réaction entre la méthylamine et le radical CN, je me suis intéressée à étudier d'une part, la cinétique de cette réaction dans les conditions du milieu interstellaire en fonction de la température et d'autre part, celle de la diméthylamine et de la triméthylamine afin d'évaluer l'effet de la structure de ces molécules sur leur réactivité. Ceci a été réalisé par la méthode CRESU, la méthode la plus efficace dans le domaine de température allant de 23 à 297 K.

Je présenterai dans ce qui suit la procédure expérimentale que j'ai suivie pour réaliser cette étude et ensuite, les résultats cinétiques obtenus.

5.2.2 Conditions expérimentales

L'étude cinétique des réactions entre le radical CN et les molécules méthylamine (CH_3NH_2), diméthylamine $(CH_3)_2NH$ et triméthylamine $(CH_3)_3N$ a été réalisée durant ma thèse par la technique CRESU couplée à la technique PLP-LIF en utilisant l'hélium comme gaz porteur. Ces deux techniques sont décrites en détails dans le Chapitre 2. Je développerai ici les conditions expérimentales spécifiques aux réactions des alkylamines avec CN qui sont regroupées dans le Tableau 5.6. L'écoulement supersonique uniforme généré dans le caisson d'expérience nécessite l'introduction d'hélium, des alkylamines étudiés, et d'ICN (précurseur de CN) dans le réservoir CRESU sous forme gazeuse. Le débit de chacun des gaz est régulé par un contrôleur de débit massique, dont la calibration est effectuée régulièrement en mesurant la variation de la pression dans un volume connu. L'hélium est fourni par Air liquide avec une pureté de 99.995% sous forme de cadres de gaz reliés au réservoir CRESU par une ligne rigide en acier inoxydable. Son débit massique est piloté par un contrôleur de débit de 100 slm (l/min.atm) de type Millipore FC-2921.

Pression chambre (mbar)	0.165 – 3.45
Température (K)	23 – 297
Densité totale×10^{16} (molécule.cm^{-3})	4.73 – 30.6
Energie du laser photolyse à sa sortie (mJ)	60 - 70
Energie du laser sonde à sa sortie (mJ)	0.3 – 0.4
[Alkylamines] (molécule.cm^{-3})	10^{12} – 10^{14}

Tableau 5.6 : Conditions expérimentales utilisées dans cette étude

Introduction d'ICN : Précurseur du radical CN

ICN (cyanogen iodide) est une poudre de couleur marron et d'odeur piquante. Il est fourni par AcrosOrganics (Fisher Scientific) avec 98% de pureté. Sa pression de vapeur saturante est égale à 1 Torr à 25.2°C. Son injection dans le réservoir de CRESU se fait à l'aide d'un bulleur en verre divisé en son centre par un verre fritté sur lequel la poudre est déposée. Le bulleur contenant la poudre d'ICN est recouvert par un tissu noir car ce produit est très sensible à la lumière. Un faible débit d'hélium régulé par un contrôleur de débit de 100 sccm de type Mycrolis FC 280SA, passe à travers le bulleur en entraînant la vapeur d'ICN dans le réservoir de CRESU (voir Figure 5.3).

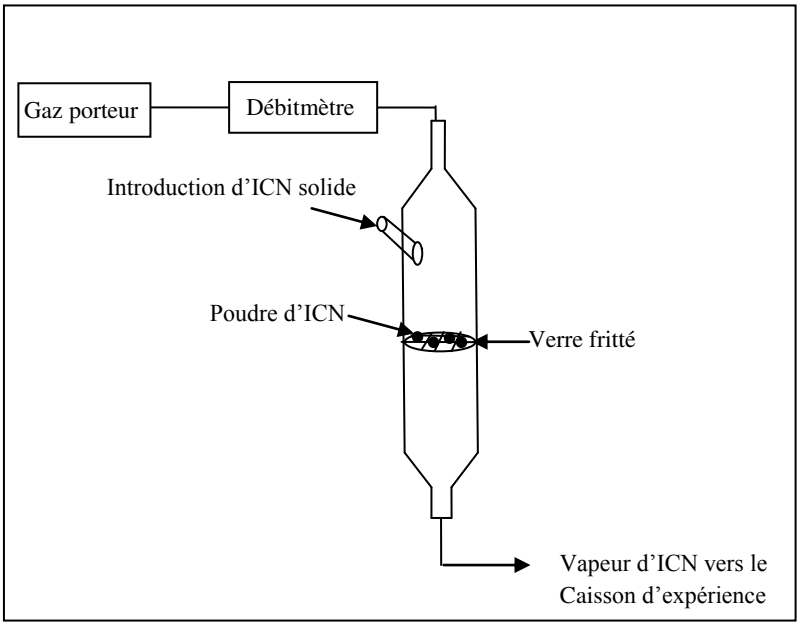


Figure 5.3 : Schéma de principe du bulleur utilisé pour l'introduction de l'ICN sous forme gazeuse dans le caisson d'expérience

Introduction des alkylamines étudiés

La méthylamine (CH_3NH_2), la diméthylamine ($(CH_3)_2NH$), et la triméthylamine ($(CH_3)_3N$) sont fournies par Sigma Aldrich sous forme gazeuse avec une pureté de 98%, 99%,

et 98 % respectivement. Ces composés ont une pression de vapeur saturante relativement importante à 20°C, qui est égale à 1.8 bar, 1.7 bar et 0.8 bar, respectivement. Ils ont une odeur ammoniacale très forte. Ils sont toxiques et corrosifs et peuvent attaquer certains joints comme le viton. Pour cela, l'introduction de ces composés dans le réservoir de CRESU s'est faite à l'aide d'un mélange He/Alkylamines préparé dans un cylindre en inox avec un facteur de dilution faible d'alkylamines (allant de 5 à 10 %). L'utilisation de ce mélange préparé préalablement a permis d'éviter tout problème de dégradation des matériaux constituants en particulier les contrôleurs de débits.

La préparation de ce mélange est basée sur l'introduction d'une pression connue d'alkylamines ($P_{Alkylamine}$) mesurée avec une jauge de pression MKS-626B de 1000 Torr de telle sorte que $P_{Alkylamine}/P_{totale}$ soit égale à 5 ou 10% où la pression totale (P_{totale}) du mélange est égale à 2 bar. Le mélange est laissé pendant une demi-journée au repos pour s'homogénéiser avant d'être utilisé. Le débit He/Alkylamine est régulé à l'aide de deux contrôleurs de débits : l'un 300 sccm de type Millipore FC-2900M et l'autre de 1slm de type Tylan FC-280. Le mélange passe ensuite directement dans le réservoir CRESU. Le débit d'alkylamine pur introduit dans le réservoir est calculé via l'équation (2.12). En se basant sur l'équation (2.13), la densité d'alkylamine introduite dans l'écoulement varie de 10^{12} à 10^{14} molécules.cm^{-3}.

En plus de la protection des débitmètres, une précaution a été prise pendant ma thèse pour la protection des pompes. Elle a consisté à installer un piège froid à azote liquide sur la ligne d'évacuation des gaz à l'entrée de la pompe primaire (voir Figure 5.4).

Le système de génération et de détection du radical CN est présenté dans le chapitre 2. L'ordre de grandeur des énergies des lasers utilisés pour cette série d'expériences est de 0.3 à 0.4 mJ.pulse^{-1} pour le laser sonde et de 60 à 70 mJ.pulse^{-1} pour le laser de photolyse. Les expériences de cinétique ont été effectuées sous les conditions de pseudo-premier ordre avec [Alkylamines] >> $[CN]_0$.

La méthode d'analyse des données utilisée dans le cadre des études de cinétique des réactions entre le radical CN et les divers alkylamines, est décrite au Chapitre 2.

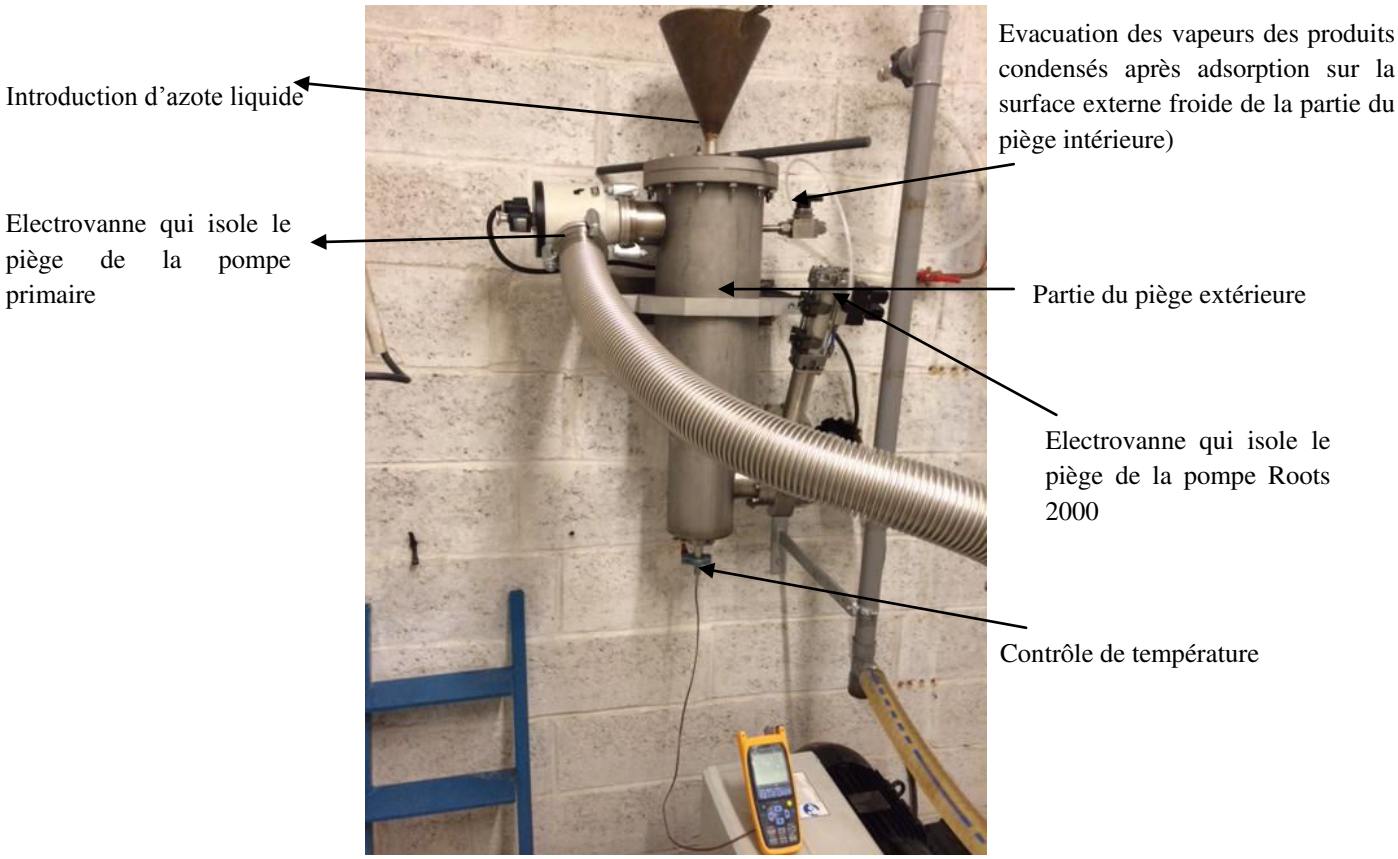


Figure 5.4 : Photo du piège à froid installé à Rennes pendant ma thèse

Les Figures 5.5 – 5.6 – 5.7 représentent des exemples de décroissances LIF ainsi que les droites représentants l'évolution des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration des alkylamines correspondants à la réaction de la méthylamine, diméthylamine et triméthylamine avec le radical CN à 88.3 K, respectivement. En Annexe 5.2 à la fin de ce chapitre, l'ensemble des droites de second ordre correspondant aux trois alkylamines en fonction de la température est présenté.

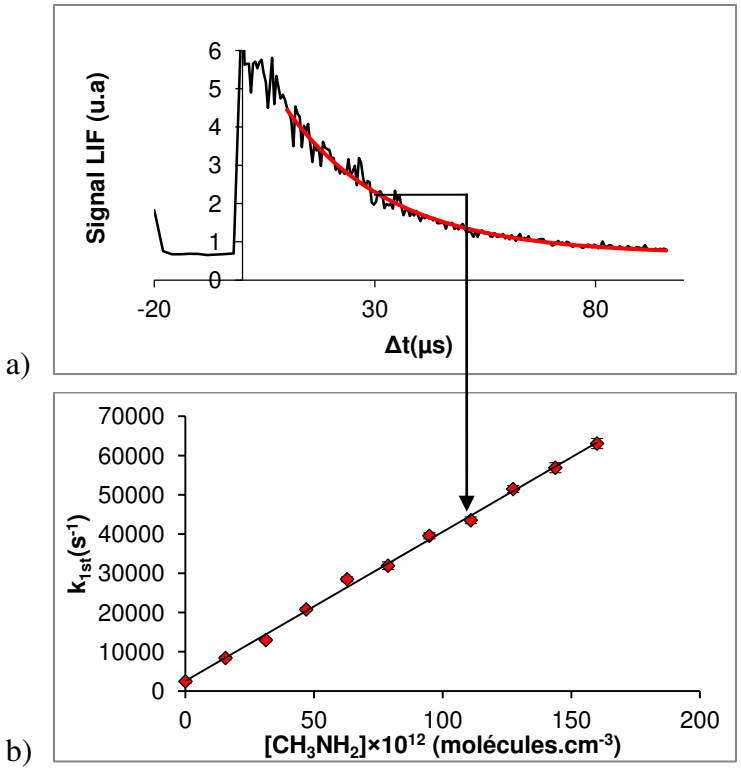


Figure 5.5 : a) Décroissances LIF du radical CN en présence de CH_3NH_2 à 88.3K dans l'Hélium, $[CH_3NH_2] = 1.1\times10^{14}$ molécule.cm^{-3}, [Hélium] = 27.4×10^{16} molécule.cm^{-3} b) Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3NH_2 à 88.3 K dans Hélium

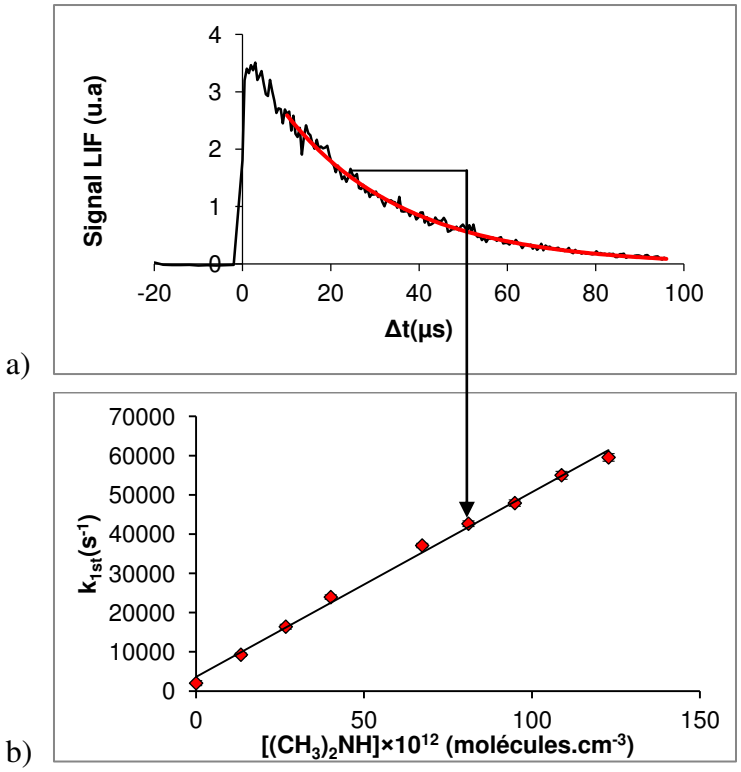


Figure 5.6 : a) Décroissances LIF du radical CN en présence de $(CH_3)_2NH$ à 88.3 K dans l'Hélium, $[(CH_3)_2NH] = 8.1\times10^{13}$molécule.cm^{-3}, [Hélium] = 27.4×10^{16} molécule.cm^{-3} b) Graphique du second ordre pour la réaction CN+ $(CH_3)_2NH$ à 88.3 K dans Hélium

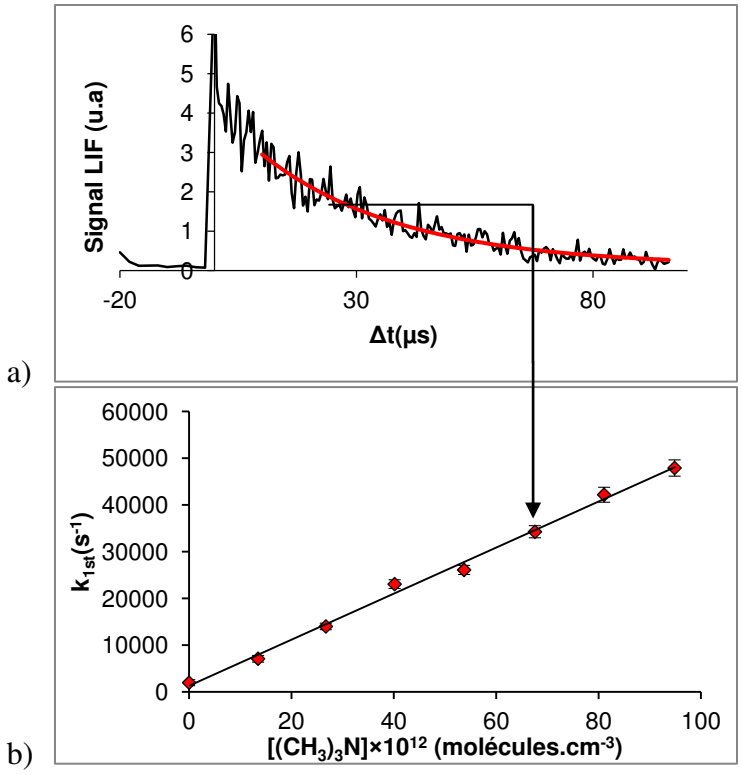


Figure 5.7 : a) Décroissances LIF du radical CN en présence de $(CH_3)_3N$ à 88.3 K dans l'Hélium, $[(CH_3)_3N] = 6.7\times10^{13}$ molécule.cm^{-3}, [Hélium] = 27.4×10^{16} molécule.cm^{-3} b) Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_3N$ à 88.3 K dans Hélium

5.2.3 Résultats

Les résultats obtenus lors de ce travail pour les réactions entre le radical CN et les trois alkylamines étudiés sur une gamme de température allant de 23 à 297 K, ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour chaque expérience, sont regroupés dans le Tableau 5.7. L'incertitude présentée dans ce tableau est calculée à partir des erreurs statistiques et systématiques pour chaque expérience suivant la méthode décrite dans le Chapitre 2. Les erreurs statistiques sont combinées à une erreur systématique estimée à 10 % de la mesure. Ce type d'erreur est essentiellement dû aux incertitudes provenant des débitmètres utilisés et du rapport de dilution du mélange, se répercutant directement sur le calcul de la concentration des réactifs utilisés et celle du gaz porteur. Ces erreurs ont été minimisées en calibrant régulièrement les débitmètres et les jauges de pression utilisés. La moyenne des constantes de vitesse $k_{moyenne}$ ainsi que l'erreur moyenne $\sigma_{moyenne}$ sont présentées également dans le Tableau 5.7 dans le cas où plusieurs expériences ont été effectuées pour la même température. Ces valeurs sont calculées à l'aide des équations (2.31) et (2.32).

Tableau 5.7 : Paramètres expérimentaux et constantes de vitesse pour les réactions entre CN et les trois alkylamines étudiés. [a)] la moyenne de plusieurs constantes de vitesse obtenues pour plusieurs expériences à la même température

Méthylamine +CN

T/K	Tuyère	$n_t/10^{16}$ molécules cm^{-3}	% de dilution	[Alkylamines]/10^{12} molécules cm^{-3}	Nombre de points	$k/10^{-10}$ cm^3molécule$^{-1}s^{-1}$
22.9	He25K	4.73	5	16 – 40	7	4.67 ± 0.74
22.9	He25K	4.73	10	14 – 51	5	4.36 ± 0.66
22.9	He25K	4.73	10	3.5 – 35	10	4.71 ± 0.70
						4.57 ± 0.70[a]
36.1	He36K	5.28	10	2.5 - 29	10	5.07 ± 0.61
49.1	Ar7K	10.4	5	3.9 - 55	7	5.39 ± 0.56
71.6	Ar50K0.3	6.01	5	1.6 - 28.9	10	4.46 ± 0.49
88.3	Ar50K2.7	27.42	10	23 - 124	9	4.22 ± 0.98
88.3	Ar50K2.7	27.42	10	13 - 160	10	4.13 ± 0.43
						4.14 ± 0.76[a]
123	He120K	12.7	5	4.7 - 62	8	3.93 ± 0.41
297	He120K	13.55	5	65 - 1174	7	3.25 ± 0.33

Diméthylamine+CN

T/K	Tuyère	$n_t/10^{16}$ molécules cm^{-3}	% de dilution	[Alkylamines]/10^{12} molécules cm^{-3}	Nombre de points	$k/10^{-10}$ cm^3molecule$^{-1}s^{-1}$
22.9	He25K	4.73	10	3 - 34	10	5.01 ± 0.88
36.1	He36K	5.28	10	2 - 26	10	4.91 ± 0.77
49.1	Ar7K	10.4	10	5 - 64	9	5.14 ± 0.89
49.1	Ar7K	10.4	10	14 - 57	7	4.05 ± 0.46
						4.28 ± 0.71[a]
71.6	Ar50K0.3	6.01	10	7 - 66	8	4.55 ± 0.49
88.3	Ar50K2.7	27.42	5	13 - 62	7	4.55 ± 0.48
88.3	Ar50K2.7	27.42	10	11 - 123	8	5.12 ± 0.78
						4.70 ± 0.65[a]
123	He120K	12.7	5	8 - 74	8	4.50 ± 0.46
297	He120K	13.55	5	52 - 374	8	4.79 ± 0.54

Triméthylamine+CN

T/K	Tuyère	$n_t/10^{16}$ molécules cm^{-3}	% de dilution	[alkylamines]/10^{12} molécules cm^{-3}	Nombre de points	$k/10^{-10}$ cm^3molecule$^{-1}s^{-1}$
22.9	He25K	4.73	10	3 - 34	10	**4.67 ± 0.77**
36.1	He36K	5.28	10	2 - 24	10	**4.37 ± 0.57**
49.1	Ar7K	10.4	10	5 - 60	9	**5.13 ± 0.62**
71.6	Ar50K0.3	6.01	10	2 - 25	10	**4.65 ± 0.74**
88.3	Ar50K2.7	27.42	10	13 - 94	7	**5.64 ± 0.66**
123	He120K	12.7	10	4.2 - 48	10	**5.29 ± 0.69**
297	He120K	13.55	10	58 - 413	7	**4.27 ± 0.43**

5.2.4 Discussion

La variation de la constante de vitesse de second ordre en fonction de la température pour les trois composés étudiés est présentée séparément dans les Figures 5.8 - 5.9 - 5.10. Les symboles pleins représentent les mesures de cinétique que nous avons effectuées, ainsi que les barres d'erreurs totales associées. Comme on peut le constater en analysant l'ensemble des résultats, les constantes de vitesse mesurées dans ce travail sont rapides sur toute la gamme de température (23 - 297 K) (de l'ordre de 10^{-10} $cm^3 molécule^{-1} s^{-1}$) et proches de la limite collisionnelle[1]. Si bien que, pour chacune de ces réactions, on a pu mesurer la constante de vitesse pour sept températures différentes ce qui est largement suffisant pour évaluer l'effet de la température sur la réactivité. La ligne continue présentée dans la Figure 5.8 correspondante à la réaction de la méthylamine avec CN, représente un lissage des données obtenues pour cette réaction en utilisant l'équation (5.6).

$$k_{(cm^3 molécule^{-1} s^{-1})} = 3.25 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{-14.09}{T}\right) \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.38} \tag{5.6}$$

On notera que cet ajustement mathématique est valable uniquement dans la gamme de température allant de 23 à 297 K, et toute extrapolation de l'équation de lissage obtenue serait très incertaine. Cette équation n'a pas à priori de signification physique, mais son expression permet d'introduire plus facilement les données mesurées dans les différents modèles astrophysiques.

[1] La vitesse de la réaction sera limitée par la fréquence des collisions entre les molécules en prenant en compte uniquement les forces d'interaction à longue portée entre les réactants

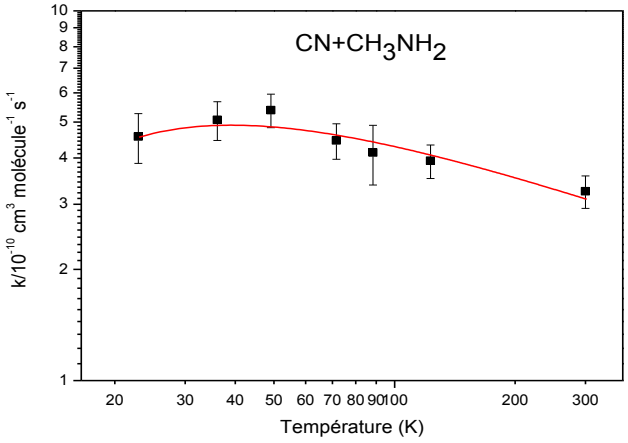


Figure 5.8 : Variation de la constante de vitesse pour la réaction de CN + CH_3NH en fonction de la température

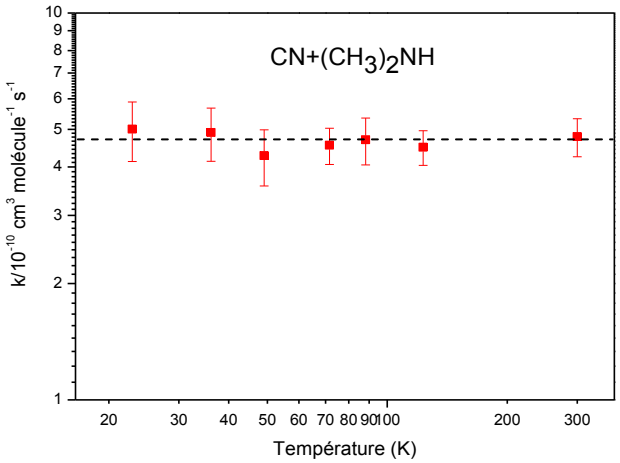


Figure 5.9 : Variation de la constante de vitesse pour la réaction de CN + $(CH_3)_2NH$ en fonction de la température

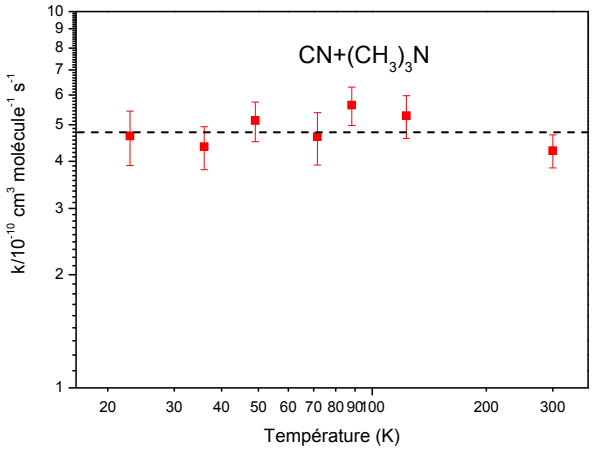


Figure 5.10 : Variation de la constante de vitesse pour la réaction de CN + $(CH_3)_3N$ en fonction de la température

Une première observation des Figures 5.8 – 5.9 – 5.10 montre que la réactivité du radical CN avec la diméthylamine et la triméthylamine ne dépend pas de la température. Alors que, pour la réaction entre la méthylamine et le radical CN, les constantes de vitesse augmentent légèrement lorsque la température diminue. Les valeurs élevées des constantes de vitesse mesurées entre 23 et 297 K pour les trois réactions étudiées et la faible dépendance négative en température pour la réaction entre la méthylamine et CN impliquent que les réactions étudiées procèdent par des voies sans barrière d'activation. La vitesse de ces réactions est donc très probablement déterminée par le taux des interactions à longue portée s'exerçant entre les molécules réactives.

Il est intéressant de noter qu'une courbure apparaît dans le graphique de second ordre à des concentrations élevées d'alkylamines à des températures inférieures à 71.6 K. Une illustration de cette courbure est présentée dans la Figure 5.11. Afin d'éviter cette courbure, la gamme de concentration de ces molécules introduites dans le réacteur CRESU à ces températures est limitée à un maximum de 64×10^{12} molécules.cm^{-3}. Ceci peut être dû au phénomène de dimérisation des alkylamines (Alkylamines-Alkylamines) ou à la formation d'agrégats entre le gaz porteur He et l'alkylamine (He-Alkylamines). Les points expérimentaux qui sont dans la zone de courbure ne sont évidemment pas pris en compte dans la détermination de la constante de vitesse de second ordre.

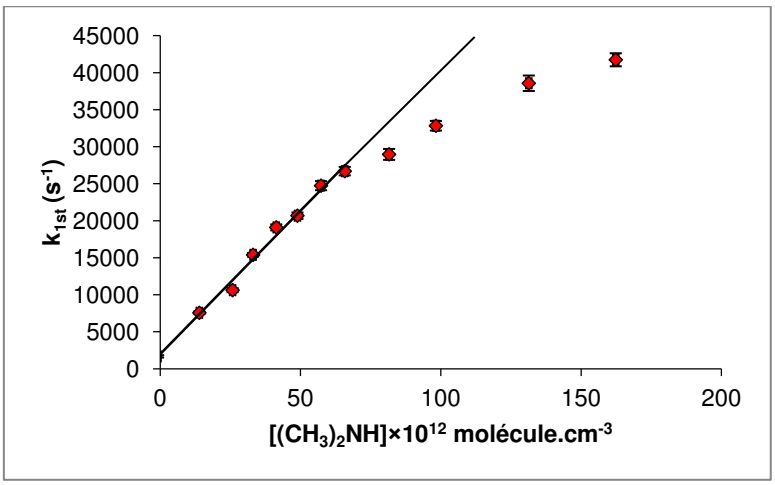


Figure 5.11 : Graphique de second ordre pour la réaction du CN + $(CH_3)_2NH$ à 49.1 K où le phénomène de dimérisation ou d'aggrégation avec le gaz porteur survient à partir 57×10^{13} molécule.cm^{-3}

Je présenterai dans ce qui suit, une comparaison de la réactivité des trois alkylamines entre elles vis-à-vis du radical CN afin d'évaluer l'effet de la structure sur leur réactivité, une comparaison de leur réactivité avec celle de NH_3 vis-à-vis du radical CN et d'autres radicaux,

une comparaison avec différents modèles semi-empiriques et enfin, une comparaison avec la théorie.

5.2.4.1 Effet de la structure sur la réactivité

Afin d'évaluer l'effet de la structure sur la réactivité, la Figure 5.12 montre l'évolution de la réactivité du radical CN avec les différentes alkylamines regroupées, en fonction de la température. On peut constater qu'à des températures supérieures à 100 K, la constante de vitesse de la méthylamine via sa réaction avec CN est inférieure à celles de la diméthylamine et de la triméthylamine de 15% et 35%, respectivement mais cet écart reste dans les barres d'erreurs. Ceci indique que la substitution d'un ou de deux atomes d'hydrogène du groupement NH_2 au sein de la molécule méthylamine par un groupement méthyle n'a pas d'effet significatif sur la réactivité des alkylamines.

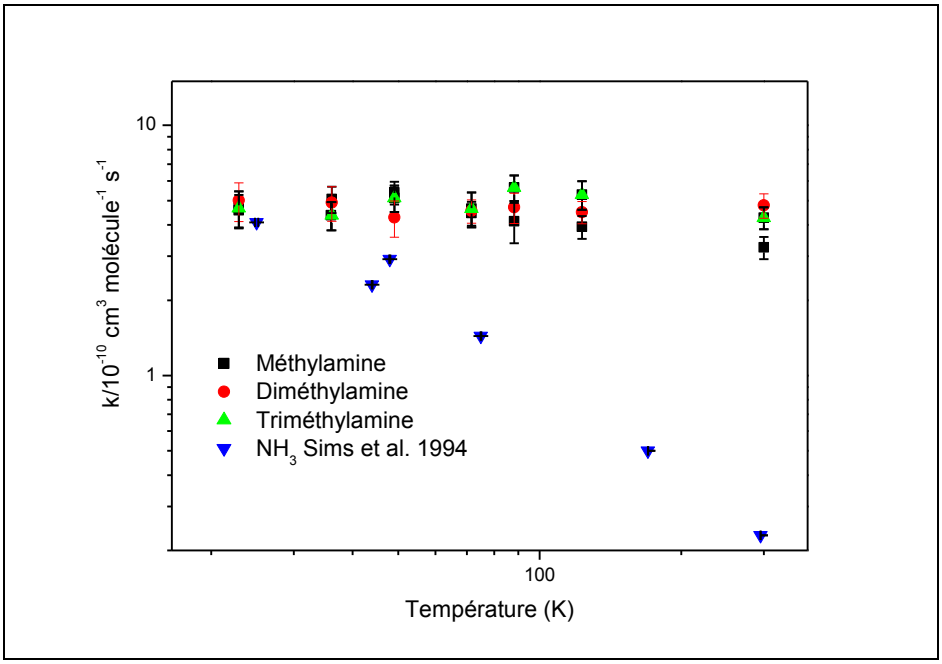


Figure 5.12 : Dépendance en température des constantes de vitesse obtenues pour les réactions des trois alkylamines étudiées avec le radical CN et avec celles de NH_3

D'un autre côté, la Figure 5.12 montre également les constantes de vitesse et celles de la réaction de l'ammoniac NH_3, la molécule la plus simple des amines, avec le radical CN. La cinétique de la réaction de NH_3 avec le radical CN a été étudiée en 1994 par Sims et al.[30] qui ont mesuré la constante de vitesse de cette réaction sur une gamme de température allant de 25 à 295 K en utilisant la technique CRESU de Rennes. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent une forte dépendance négative en température (voir Figure 5.12). Les valeurs des constantes de vitesse obtenues varient de $(4.09 \pm 0.2)\times10^{-10}$ à 25 K à $(0.23 \pm 0.01)\times10^{-10}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à la température ambiante. Ces valeurs montrent que la réactivité du NH_3

avec CN est 10 fois plus lente que celle de la méthylamine à température ambiante mais devient très voisine de celle de la méthylamine à 23 K. Ceci peut être attribué à la présence du groupement méthyle $–CH_3$ au sein de la molécule méthylamine ayant un effet inductif donneur ce qui lui permet de céder plus d'électrons à la molécule méthylamine pour qu'elle réagisse plus facilement avec CN. Il est intéressant de noter que cet effet s'estompe lorsque la température diminue.

Par ailleurs, Talbi et Smith[81] ont analysé ces résultats cinétiques théoriquement ce qui lui ont permis d'identifier les produits de la réaction. Le calcul ab initio de chimie quantique effectué par ces auteurs indique que la réaction entre CN et NH_3 procède par une abstraction d'hydrogène pour former $HCN+NH_2$ à travers une barrière submergée via un puit de potentiel (39.3 $kJ.mol^{-1}$ en-dessous de l'énergie de séparation des réactants) associé à la formation d'un complexe $NC^{\cdots}NH_3$.

Afin d'évaluer l'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur la réactivité des alkylamines avec le radical CN, il serait intéressant de comparer la réactivité de la méthylamine étudiée dans ce travail avec celles des molécules qui comportent plus d'atomes de carbone dans leur chaîne principale telle que l'éthylamine et le propylamine. Cependant, il n'existe aucune étude cinétique concernant la réaction de ces composés avec le radical CN. En revanche, la réactivité du radical OH avec l'éthylamine, la diéthylamine et la triéthylamine a été étudiée par Onel et al.[70], Carl et al.[69] et Nielsen et al.[65], respectivement. La comparaison des valeurs des constantes de vitesse obtenues dans ces travaux et avec celles obtenues par Atkinson et al.[68] pour les réactions de la méthylamine, diméthylamine et triméthylamine avec OH montre que la réactivité avec le radical OH de ces molécules augmente avec la longueur de la chaîne carbonée (voir Tableau 5.8). Ainsi, compte tenu des valeurs élevées des constantes de vitesse obtenues pour les trois alkylamines étudiées avec CN dans ce travail, on peut prédire que les valeurs des constantes de vitesse des réactions des alkylamines plus complexes (éthylamine, diéthylamine et triéthylamine) seront indépendantes de la température et proches de $5\times10^{-10} cm^3 molécule^{-1} s^{-1}$.

Méthylamine	Ethylamine
$(2.2\pm0.22)\times10^{-11}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} [67]	$(2.77\pm0.28)\times10^{-11}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} [68]
Diméthylamine	Diéthylamine
$(6.54\pm0.66)\times10^{-11}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} [68]	$(7.4\pm0.7)\times10^{-11}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} [65]
Triméthylamine	Triéthylamine
$(7.1\pm0.6)\times10^{-11}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} [65]	$(7.7\pm0.8)\times10^{-11}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} [65]

Tableau 5.8 : Comparaison des constantes de vitesse obtenues dans la littérature à 298 K pour plusieurs alkylamines avec le radical OH afin d'évaluer l'effet de la chaîne carbonée sur la réactivité.

5.2.4.2 Comparaison avec les autres radicaux

Comme il a été déjà mentionné, la cinétique des trois composés étudiés a été mesurée via leurs réactions avec CH, OH, Cl, NO_3, et O_3. On notera qu'aucune de ces études n'a été réalisée à basse température (<300 K). Pour cette raison, je compare la réactivité des alkylamines étudiées avec tous les radicaux cités ci-dessus à la température ambiante. Concernant la réaction avec CH, les constantes de vitesse obtenues dans la littérature pour les trois alkylamines étudiées[64] sont égales à $(5.40 \pm 0.19)\times10^{-10}$ pour la méthylamine, $(6.49 \pm 0.15)\times10^{-10}$ pour la diméthylamine et $(5.70 \pm 0.2)\times10^{-10}$ pour la triméthylamine. Ces valeurs, un peu supérieures à celles obtenues dans notre travail, restent cependant dans le même ordre de grandeur que nos mesures. Par contre, les réactions des trois alkylamines étudiées avec les photo-oxydants atmosphériques[67,69,70,75], à l'exception de Cl[65], sont 10 à 1000 fois plus lentes que celles avec les radicaux CN et CH (voir Figure 5.13 et Tableau 5.5).

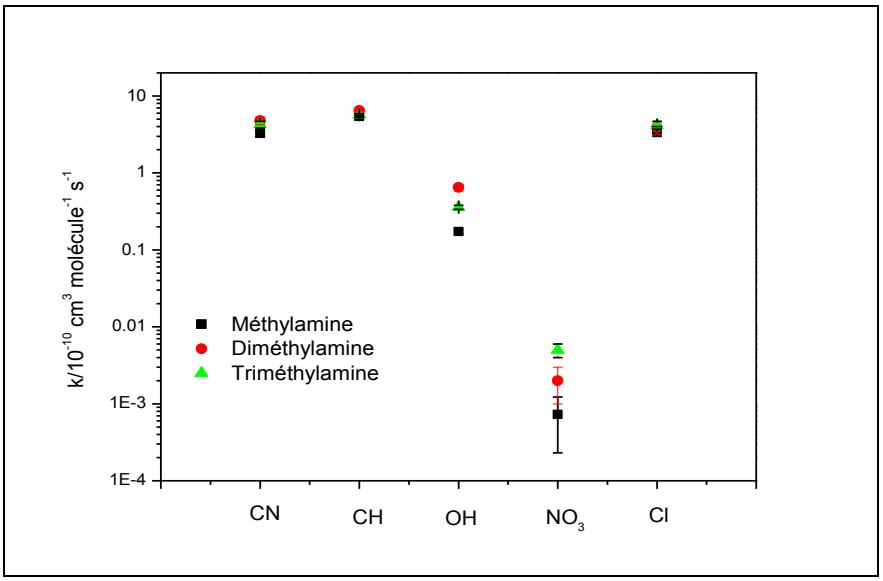


Figure 5.13 : Les constantes de vitesse obtenues pour les trois alkylamines étudiées dans ce travail via leurs réactions avec les différents des radicaux (CN, CH, OH, et Cl) à la température ambiante

5.2.4.3 Comparaison avec les modèles semi-empiriques

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail pour la réaction de la méthylamine avec le radical CN sont comparés avec les résultats obtenus à partir des modèles établis par N. M. Donahue et al.[82], Smith et al.[83] et Faure et al.[84]. Ces derniers ont été développés pour modéliser le type de réactions ne possédant pas ou peu de barrière d'énergie et de prédire les vitesses de réactions entre espèces neutres aux basses températures. Je présente dans ce qui suit une vue générale sur ces modèles qui sont basés sur l'introduction des paramètres physiques liés aux réactifs de la réaction étudiée combinée aux mesures expérimentales dans une simple équation. Ces modèles sont des modèles qualitatifs et ne donne pas une valeur précise de la constante de vitesse mais dégagent des tendances.

a) Modèle de N. M. Donahue et ses collaborateurs (1998) et de I.W.M.Smith et ses collaborateurs (2006)

N. M. Donahue et ses collaborateurs[82] ont proposé en 1998 un critère qui permet de déterminer la présence d'une barrière le long du chemin d'énergie minimale associé à la réaction. Ils ont montré que ces barrières résultent souvent d'un croisement interdit des courbes entre l'état fondamental des réactifs (CN et alkylamines) qui corrèle avec l'état excité des produits (ionique) et l'état excité ionique des réactifs qui corrèle avec l'état fondamental des produits[82] (voir Figure 5.14). La barrière dépend essentiellement de l'énergie de l'état excité des réactifs ioniques. Cette barrière est déterminée par la différence entre l'énergie d'ionisation des réactifs stables (I.E) et l'affinité électronique du radical (E.A). Si (I.E-E.A) a une faible valeur, la barrière de réaction peut être submergée en dessous de l'énergie de réactifs et la réaction restera rapide même à très basse température.

Ensuite, I.W.M.Smith et ses collaborateurs[83] ont proposé en 2006 un modèle semi-empirique composé de deux critères pour prédire les vitesses de réactions entre espèces neutres aux basses températures.

- L'examen des données expérimentales leur a permis de proposer le critère suivant : la réaction est rapide à basse température, si la constante de vitesse de la réaction à la température ambiante k(300 K) est supérieure à 5×10^{-12} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} et que son énergie d'activation E_a est nulle ou négative autour de 300 K. Dans le cas contraire, la réaction sera lente à basse température.

- Si (I.E-E.A) est nettement supérieure à 8.75 eV, la réaction possède vraisemblablement une réelle barrière et deviendra donc lente à basse température.

  Si (I.E-E.A) est inférieure à 8.75 eV, la réaction sera caractérisée par des barrières intérieures qui sont submergées en dessous de l'énergie de réactifs. Une telle réaction est rapide même à basse température.

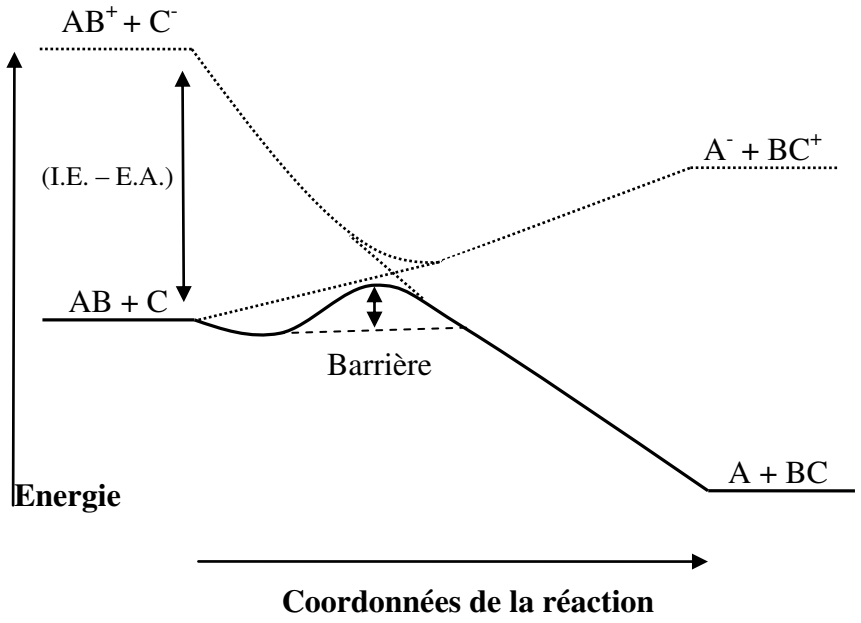


Figure 5.14 : Barrière résultant du croisement interdit des états (fondamental et excité ionique) des réactifs

Concernant les réactions étudiées dans ce travail, j'ai appliqué les critères des modèles semi-empiriques établis par Smith et al. 2006 en calculant la différence entre le potentiel d'ionisation (I.E) du réactif et l'affinité électronique (E.A) du radical. Pour la réaction entre la méthylamine CH_3NH_2 et CN, le potentiel d'ionisation du CH_3NH_2 est de 8.97 eV et l'affinité électronique du radical CN est de 3.86 eV, (I.E-E.A) est donc égale à 5.11 eV ce qui est largement inférieur à 8.75 eV. De même pour la réaction de la diméthylamine et CN, (I.E-E.A) est égale à 4.37 eV avec I.E de la diméthylamine égale à 8.23 eV. Ceci prédit que ces deux réactions peuvent rester rapides même à basse température. Je n'ai pas pu faire le même traitement pour la réaction entre la triméthylamine et le radical CN car le potentiel d'ionisation de la triméthylamine n'est pas disponible dans les bases de données. Qualitativement parlant, ces conclusions sont cohérentes avec les résultats de la Figure 5.12.

b) Modèle A. Faure et ses collaborateurs (2009)

Afin d'estimer la vitesse des réactions rapides sur une gamme de température allant de 5 à 295 K, Faure et al.[84] ont développé un modèle semi-empirique en se basant sur la théorie de capture combinée aux données expérimentales à température ambiante. Un aperçu général sur cette théorie est présenté dans l'Annexe 5.4 à la fin de ce chapitre. Plus de détails peuvent être trouvé dans les ouvrages de Stoecklin et al.[85], et de Clary, D.[86-88].

Ce modèle consiste alors :

- A utiliser la constante de vitesse nommée k_3 déterminée expérimentalement ou théoriquement à la température ambiante nommée T_3 (T_3~300 K) à condition qu'elle soit supérieure à 10^{-11} $cm^3 molécule^{-1} s^{-1}$.
- A calculer les constantes de vitesse nommées k_1 et k_2 correspondantes à deux températures T_1 et T_2 comprises entre 5 et 50 K, à partir de la théorie de capture qui se base sur le fait que ce sont les forces attractives qui dominent devant les interactions chimiques répulsives tout en considérant uniquement les interactions à longue portée de dispersion et en négligeant le potentiel électrostatique.

Les constantes de vitesses de capture k_1 et k_2 sont déterminées alors à partir de l'expression suivante :

$$k(T) = 2\sqrt{\frac{2\pi}{\mu}}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)(2C_6)^{1/3}(k_b T)^{1/6} \tag{5.7}$$

où μ est la masse réduite des réactifs (exprimée en masse de l'électron), k_b est la constante de Boltzmann, $\Gamma(2/3)$ la fonction gamma, T est la température entre 5 et 50 K exprimée en °Bohr; ($1°Bohr = 1°K/(3.15 \times 10^5)$), C_6 est le coefficient de dispersion fourni par l'équation de London suivante :

$$C_6 = 2C_6^{London} = 2\left(\frac{3}{2}\frac{I_A I_B}{I_A + I_B}\alpha_A \alpha_B\right) \tag{5.8}$$

où I_A et I_B sont les potentiels d'ionisations respectifs de A et de B les deux réactifs exprimés en $E_{Hartree}$ ($E_{Hartree} = E_{eV}/27.2116$) et α_A et α_B sont les polarisabilités de ces deux molécules (Bohr). Ces paramètres sont donnés par Lide et al.[76].

La constante de vitesse à température ambiante (k_3) et celles de capture k_1 et k_2 sont lissées par l'équation ci-dessous :

$$k(T) = \alpha(T/300)^{\beta}\exp\,(-\gamma/T) \tag{5.9}$$

Cette équation contient trois paramètres standards α, β et γ qui sont exprimés en fonction de k_1, k_2 et k_3 comme suit[84]:

$$\alpha = \frac{k_1(T_3)^{\beta}}{T_1^{\beta} exp\,(-\gamma/T_1)} \tag{5.10}$$

$$\beta = \frac{\ln\,(k_1/k_2) - \gamma[(1/T_2) - (1/T_1)]}{\ln\,(T_1/T_2)} \tag{5.11}$$

$$\gamma = \frac{[\ln\,(k_1/k_2)\ln\,(T_1/T_2)/\ln\,(T_1/T_2)] - \ln\,(k_2/k_3)}{\left(\left[\left(\frac{1}{T_2}\right) - \left(\frac{1}{T_1}\right)\right]\ln\left(\frac{T_2}{T_3}\right)/\ln\,\left(\frac{T_1}{T_2}\right)\right) + \left[\left(\frac{1}{T_2}\right) - \left(\frac{1}{T_3}\right)\right]} \tag{5.12}$$

On notera que puisque k_1 et k_2 ont été obtenues à partir de l'équation de capture, le rapport (k_1/k_2) dépend seulement de $(T_1/T_2)^{1/6}$, les paramètres β et γ sont linéairement dépendant et sont reliés par l'équation suivante :

$$\beta = \frac{ln\left[(T_1/T_2)^{1/6}\right] - \gamma[(1/T_2) - (1/T_1)]}{\ln\,(\frac{T_1}{T_2})} \tag{5.13}$$

Concernant les réactions étudiées dans ce travail, j'ai pu appliquer le modèle de Faure sur la réaction de la méthylamine avec le radical CN uniquement parce que les polarisabilités de la diméthylamine et de la triméthylamine ne sont pas disponibles dans les bases de données. Afin de comparer les résultats obtenus expérimentalement avec ce modèle, j'ai calculé les constantes de vitesse k_1 et k_2 à partir des équations (5.7) et (5.8) qui sont valables uniquement pour des températures allant de 5 à 50 K tout en introduisant le potentiel d'ionisation et la polarisabilité des réactifs de cette réaction (Tableau 5.9) dans ces équations.

Les constantes de vitesse obtenues à partir de ce calcul sont égales à 4.12×10^{-10} cm^3 molécule^{-1} s^{-1} à 10 K et à 4.93×10^{-10} cm^3 molécule^{-1} s^{-1} à 44 K (Tableau 5.10). Ces valeurs combinées à la valeur expérimentale à 297 K pour la réaction de la méthylamine avec le radical CN (3.25×10^{-10} cm^3 molécule^{-1} s^{-1}) permettant de calculer les trois paramètres standards α, β, et γ. On obtient l'équation suivante qui est très voisine de l'ajustement mathématique des résultats expérimentaux utilisé via l'équation (5.6):

$$k(T) = 3.38 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.34} exp(-12.5/T) \tag{5.14}$$

Les résultats expérimentaux ont été lissés dans la Figure 5.15 par les équations (5.6) et (5.14). Nous pouvons constater sur cette figure que le modèle de Faure reproduit remarquablement bien nos mesures pour la réaction CN + CH_3NH_2. Ceci peut confirmer que cette réaction ne possède pas de barrière d'énergie et que ce sont les forces à longue portée attractives entre les réactifs qui dominent devant leurs interactions chimiques répulsives.

Tableau 5.9 : Valeurs des paramètres dans les calculs des constantes de vitesse à partir des modèles semi-empiriques pour les réactions méthylamine et diméthylamine avec le radical CN

	CN	CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH$
E.A. (Affinité électronique) (eV)	3.86		_
I.P (Potentiel d'ionisation) (eV)	14.09	8.97	8.23
Polarisabilité (A^3)	2.26	4.7	_

Tableau 5.10 : Résultats des calculs en utilisant le modèle de Faure pour la réaction méthylamine avec CN

$k_1(15\ K)\times10^{-10}$ /cm^{3}molécule^{-1}s^{-1}	$k_2(44\ K)\times10^{-10}$ /cm^{3}molécule^{-1}s^{-1}	$k_3(300\ K)\times10^{-10}$ /cm^{3}molécule^{-1}s^{-1}	$\alpha \times 10^{-10}$ /cm^{3}s^{-1}	β	γ
4.12	4.93	3.25	3.38	-0.34	12.48

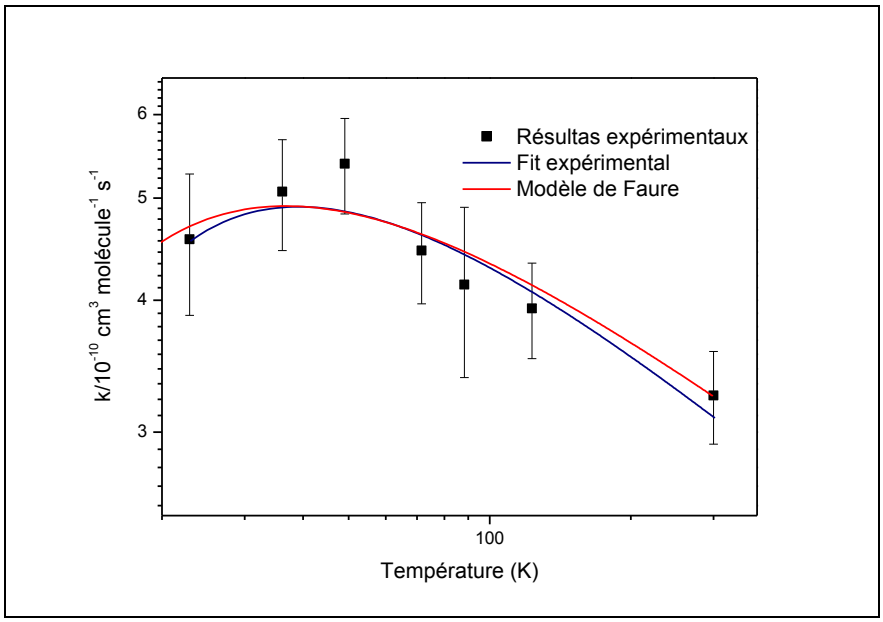


Figure 5.15 : Comparaison entre les constantes de vitesse expérimentales et celles obtenues à partir du modèle de Faure pour la réaction CH_3NH_2+CN

5.2.4.4 Comparaison avec la théorie

En complément de l'étude cinétique de la réaction entre la méthylamine CH_3NH_2 et le radical CN présentée ci-dessus, une collaboration s'est mise en place pendant ma thèse avec le Département de Chimie de l'Université de Perugia en Italie (Balucani, Rosi, Skouteris), pour effectuer des calculs théoriques sur cette réaction. Ceux-ci ont permis de déterminer la nature des produits issus de cette réaction.

La Figure 5.16 présente le diagramme de surface d'énergie potentielle pour la réaction de CH_3NH_2 avec CN. Le Tableau 5.11 présente le changement d'enthalpie ainsi que les valeurs des barrières d'énergie de toutes les voies réactionnelles. Ceci a permis d'établir les différents chemins réactionnels qui peuvent avoir lieu au cours de cette réaction. L'équipe de Perugia a calculé la surface d'énergie potentielle par une méthode ab initio. Les énergies relatives présentées dans la Figure 5.16 et les valeurs présentées dans le Tableau 5.11 ont été calculées au plus haut niveau de précision de calcul CCSD(T) en utilisant une base de fonction de type aug-cc-pVTZ, tandis que les points stationnaires ont été déterminés au niveau B3LYP de théorie.

En se basant sur la Figure 5.16, on peut constater que l'interaction entre CN et CH_3NH_2 donne lieu à la formation du complexe CH_3NH_2···CN lié par des liaisons de Van der Waals. Il est plus stable que les réactifs de 68.1 kJ.mol^{-1}. Cette interaction donne lieu également à deux

espèces stables : la première est le CH_3NHCHN qui se forme lorsque CN est lié à CH_3NH_2 du côté de l'azote et la deuxième est le NH_2CH_2CHN qui se forme lorsque CN est lié à CH_3NH_2 du côté du carbone. La formation de ces deux espèces implique la migration d'un atome d'hydrogène ce qui va induire normalement la présence d'une barrière d'énergie relativement élevée liée à ces deux processus. Cependant, dans les deux cas, aucun point selle n'a pu être localisé sur la surface d'énergie potentielle. CH_3NHCHN est plus stable que les réactifs de 174.5 kJ.mol^{-1}. Quant au NH_2CH_2CHN, il est plus stable que les réactifs de 182 kJ.mol^{-1} et a la plus faible énergie relative. L'interaction entre CN et CH_3NH_2 peut former également le complexe $NH_2CH_2^{\cdots}HCN$ qui est plus stable que les réactifs de 156.1 kJ.mol^{-1}. Cependant, cette voie réactionnelle présente une faible barrière de 8.3 kJ.mol^{-1}. Une fois que le complexe $NH_2CH_2^{\cdots}HCN$ est formé, il peut se dissocier facilement pour former CH_2NH_2 et HCN via une réaction endothermique de 13.8 kJ.mol^{-1}. Par ailleurs, le complexe $CH_3NH_2^{\cdots}CN$, se dissocie selon deux processus : Le premier conduit à la formation de CH_3NHCN + H avec une endothermicité de 8.7 kJ.mol^{-1} en présentant une barrière de 87.7 kJ.mol^{-1} et le deuxième conduit à la formation de CH_3 + NH_2CN. Cette voie de dissociation est exothermique de 73.5 kJ.mol^{-1} et présente une barrière de 84.6 kJ.mol^{-1}. Concernant le complexe CH_3NHCHN, il peut s'isomériser en CH_3NHCNH via un processus endothermique avec une barrière d'énergie très élevée de 166.9 kJ.mol^{-1} ou se dissocie pour former CH_3NHCN + H (réaction endothermique de 115.1 kJ.mol^{-1} avec une barrière de 143.6 kJ.mol^{-1}) ou peut s'isomériser en $CH_3NH^{\cdots}HCN$ qui se dissocie à son tour facilement pour former CH_3 et HNCHN avec une endothermicité de 23.2 kJ.mol^{-1}. CH_3NHCHN peut se dissocier également pour former CH_3+HNCHN, mais cette réaction présente une endothermicité significative de 290.6 kJ.mol^{-1}. Le complexe CH_3NHCNH se dissocie pour former CH_3NHCN + H (réaction endothermique de 109.6 kJ.mol^{-1} en présentant une barrière de 202.6 kJ.mol^{-1}) ou CH_3 + HNCNH (réaction sans barrière et présente une endothermicité de 39.7 kJ.mol^{-1}). Concernant le composé NH_2CH_2CHN, il peut s'isomériser pour former le complexe $NH_2CH_2^{\cdots}HCN$ via un processus endothermique de 25.9 kJ.mol^{-1} en présentant une barrière de 69.5 kJ.mol^{-1} ou se dissocie pour former NH_2CH_2CN + H via un processus endothermique de 96.1 kJ.mol^{-1}avec une barrière de 118.2 kJ.mol^{-1}. Comme le montre la Figure 5.16, le composé NH_2CH_2CHN peut également se dissocier sous différentes voies supplémentaires mais qui sont très endothermiques.

Le chemin réactionnel présenté dans la Figure 5.16 confirme l'hypothèse évoquée dans la section 5.2.1 concernant la formation de l'aminoacétonitrile, une molécule ayant un intérêt

astrophysique et astrobiologique, à partir de la réaction de la méthylamine avec CN. De même, la réaction de la méthylamine avec le radical CN conduit à la formation de la cyanamide, une molécule également intéressante pour le milieu interstellaire. Il est intéressant de noter que la cyanamide NH_2CN a été détectée en 1975 dans la région SgrB2 par Turner et al.[89]. à des fréquences de 805.045 GHz et 100.629 GHz avec une densité colonne de 10^{14} cm^{-2}. Par ailleurs, la cyanamide a un intérêt astrobiologique du fait qu'elle peut former une des bases azotées, la guanidine, par sa réaction avec l'ammoniac NH_3[90-92]. Des études complémentaires sont en cours afin de conclure la voie la plus probable de la réaction étudiée.

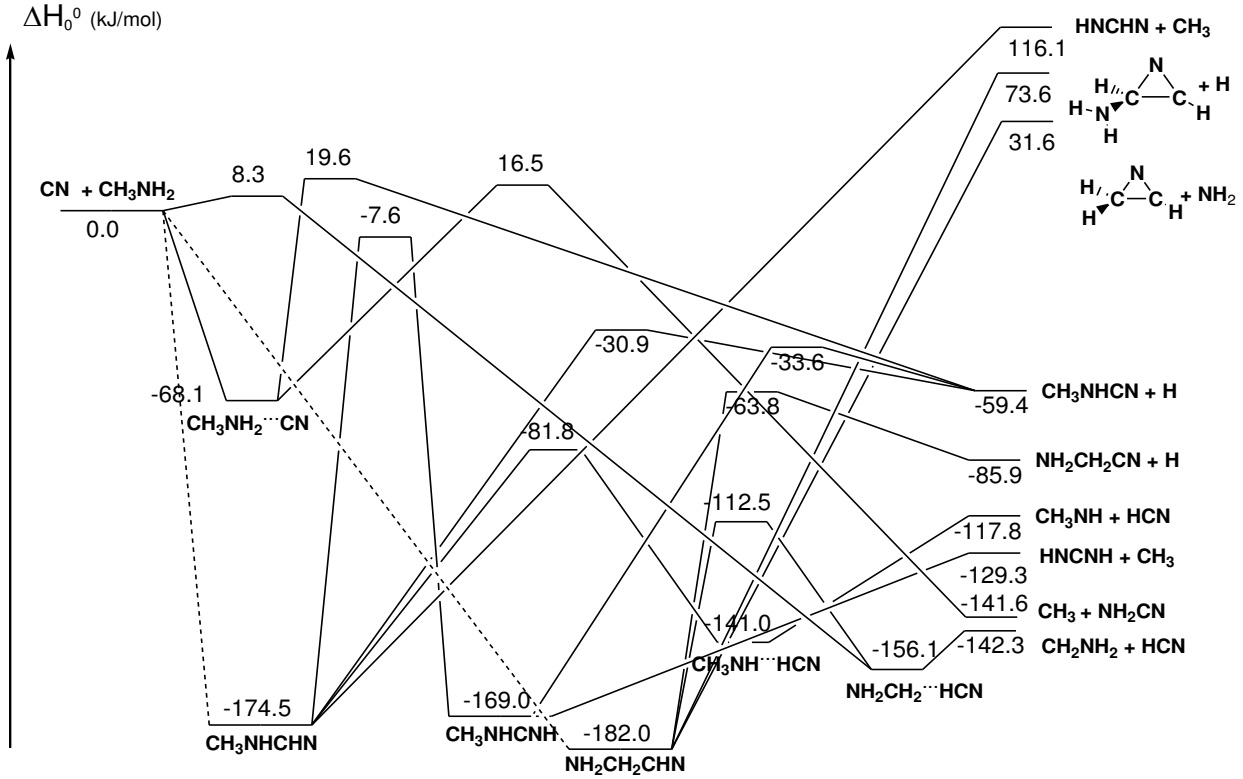


Figure 5.16 : Diagramme de surface d'énergie potentielle pour la réaction de CN + CH_3NH_2 permettant d'identifier les produits de la réaction.

Tableau 5.11 : Le changement d'enthalpie (ΔH°) ainsi que les valeurs des barrières d'énergie de toutes les voies réactionnelles calculées au plus haut niveau de calcul CCSD(T)

Voies de réaction	ΔH°	Barrière d'énergie
$CN + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3NH_2^{\cdots}CN$	-68.1	
$CN + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3NHCHN$	-174.5	
$CN + CH_3NH_2 \rightarrow NH_2CH_2CHN$	-182.0	
$CN + CH_3NH_2 \rightarrow NH_2CH_2^{\cdots}HCN$	-156.1	8.3
$CH_3NH_2^{\cdots}CN \rightarrow CH_3NHCN + H$	8.7	87.7
$CH_3NH_2^{\cdots}CN \rightarrow CH_3 + NH_2CN$	-73.5	84.5
$CH_3NHCHN \rightarrow CH_3NHCN + H$	115.1	143.6
$CH_3NHCHN \rightarrow CH_3NH^{\cdots}HCN$	33.5	92.7
$CH_3NHCHN \rightarrow CH_3NHCNH$	5.5	166.9
$CH_3NHCNH \rightarrow CH_3NHCN + H$	109.6	135.4
$CH_3NH^{\cdots}HCN \rightarrow CH_3NH + HCN$	23.2	
$CH_3NHCHN \rightarrow CH_3 + HNCHN$	290.6	
$CH_3NHCNH \rightarrow CH_3 + HNCNH$	39.7	
$NH_2CH_2CHN \rightarrow NH_2CH_2CN + H$	96.1	118.2
$NH_2CH_2CHN \rightarrow NH_2CH_2^{\cdots}HCN$	25.9	69.5
$NH_2CH_2^{\cdots}HCN \rightarrow NH_2CH_2 + HCN$	13.8	
$NH_2CH_2CHN \rightarrow CH_2(N)CH + NH_2$	213.6	
$NH_2CH_2CHN \rightarrow NH_2CH(N)CH + H$	255.6	

5.3 Réaction de CN avec l'acétronitrile CH_3CN

5.3.1 Généralités sur l'acétonitrile

L'acétonitrile (cyanure de méthyle ou éthanenitrile CH_3CN) est une molécule symétrique ayant un moment dipolaire de 3.91 Debyes[93]. Il est utilisé dans la vie courante comme matière première pour la synthèse des produits pharmaceutiques, des pesticides et des produits photographiques[94]. Il sert de solvant dans des procédés divers comme l'extraction d'acides gras à partir d'huiles végétales ou animales, le filage de fibres synthétiques, le moulage de matières plastiques et la recristallisation[94]. Il est aussi utilisé comme solvant dans les laboratoires de recherche et d'analyses (spectrophotométrie, électrochimie, chromatographie liquide haute performance)[94]. Cette molécule se révèle être d'une grande importance grâce à sa présence dans différents milieux naturels (voir plus loin): d'une part, dans les différents composants du milieu interstellaire[95-109], dans les comètes[110-112] et dans l'atmosphère de Titan[113] et d'autre part, dans l'atmosphère terrestre (troposphère[114-117] et stratosphère[118-121]). Dans ce qui suit, je présente les différents travaux d'observation de l'acétonitrile sur le plan astrophysique, planétologique et atmosphérique ainsi que les voies de formation et de destruction dans ces milieux naturels.

- Sur le plan astrophysique, l'observation de l'acétonitrile dans le milieu interstellaire a principalement servi de thermomètre afin de déterminer les conditions physiques du milieu où il est présent. En 1971, l'acétonitrile a été détecté pour la première fois par Solomon et al.[96] dans les régions Sgr B et Sgr A des nuages moléculaires par l'observation de la transition J=6→5. La température cinétique de ce milieu a été trouvée égale à 150 K et la densité d'hydrogène est autour de 10^6 cm^{-3}. De 1986 jusqu'à 2000, une série de travaux d'observations de l'acétonitrile a été réalisée. Cette molécule a été détectée dans les cœurs chauds du milieu interstellaire[102,104], dans les nuages moléculaires OMC-1[95,105], Orion-KL[97,108], et TMC-1[98,109], dans les régions H_{II} (G10.47+0.03 et G31.41+0.31[106]; G5.89+0.4 et G34.3+0.2[107]). Ces observations ont été réalisées pour les transitions allant de J=2→1 à J=19→18 à une fréquence allant de 84.7 à 349 GHz. Le Tableau 5.12 regroupe tous les résultats obtenus de ces observations ainsi que la transition et la fréquence correspondante.

Tableau 5.12 : Résumé des travaux d'observations de l'acétonitrile dans le milieu interstellaire ainsi que les différents paramètres issus de ces observations.

Milieu interstellaire	Transition rotationnelle	Fréquence (GHz)	$T°_{rot}$ (K)	Abondance CH_3CN/H_2	Références
Sgr B Sgr A	J= 6-5	110.335	~150	6.7×10^{-10}	Solomon et al.[96]
Hot cores	J=6-5 ; 8-7 ; 12-11 J=6-5 J=6-5 ; 5-4 ; 8-7	110 ; 147 ; 220 110.426 110 ; 92 ; 147	85-160 240 >100	3×10^{-8}-8×10^{-7} 1.2×10^{-7} 10^{-9}	Olmi et al.[102] Olmi et al.[104] Kalenski et al.[122]
H_{II} G10.47+0.03 G31.41+0.31	J=6-5 ; 8-7 ; 12-11	107.2-214.4	160 140	5×10^{-6} 2×10^{-6}	Olmi et al.[106]
H_{II} G5.89+0.4 G34.3+0.2	J=6-5 J=6-5	113.364 113.364	90 90		Akeson et al.[107]
Orion-KL	J=5-4	92 349.3	52-83	$\sim10^{-10}$	Wilner et al.[108] Habing et al.[97]
TMC-1	J=2-1	40	<30	1.7×10^{-11}	Minh et al.[98]
Protostar L1157-B1	J=8-7	147.174	57-132	8×10^{-11}- 4×10^{-10}	Codella et al.[99]
OMC-1	J=6-5 à 16-15	230 110-294	>101	3.2×10^{-10}	Blake et al.[105] Lauren et al.[95]

Les voies de formation de l'acétonitrile dans le milieu interstellaire sont supposées multiples. Une première hypothèse implique la réaction entre CH_3^+ et HCN qui conduit à la formation de l'ion CH_3HCN^+. Cet ion réagit à son tour avec un électron pour former l'acétonitrile[109]. Par ailleurs, des expériences réalisées par Duvernay et al.[123] suggèrent que la photolyse de l'acétamide (également détecté[124] dans le milieu interstellaire) peut conduire à la formation de l'acétonitrile et l'eau sous forme gazeuse ou solide. Danger et al.[79] ont réalisé la première étude expérimentale de la formation de l'acétonitrile dans les conditions du milieu interstellaire à une température de 20 K. Ces expériences simulant les glaces interstellaires ont suggéré que l'acétonitrile peut être formé à partir de la photolyse de l'éthylamine $C_2H_5NH_2$ à $\lambda > 120$ nm. La comparaison des spectres d'absorption infrarouge de l'éthylamine en phase solide avant et après 240 min d'irradiation montre la présence de la bande caractéristique du CH_3CN (2250 cm^{-1}). La photolyse de $C_2H_5NH_2$ suivi d'une déshydrogénation conduit à la

formation de l'éthanimine CH_2CHNH qui peut être également photolysé et suivi d'une autre déshydrogénation pour former l'acétonitrile.

$$CH_3CH_2NH_2 + h\nu \xrightarrow{-H_2} CH_3CH = NH + h\nu \xrightarrow{-H_2} CH_3CN$$

Par ailleurs, une fois formé, l'acétonitrile peut jouer un rôle essentiel dans la formation de molécules organiques, tels que les acides aminés[125] grâce à la formation de l'aminoacétonitrile à partir de cette molécule. Ceci est possible par la photolyse d'un mélange composé d'acétonitrile et d'ammoniac (CH_3CN/NH_3) à λ>120 nm qui peut conduire à la formation de l'aminoacétonitrile[79] :

$$CH_3CN + NH_3 + h\nu \rightarrow [CH_2 - CN + NH_2 + 2H]$$

$$[CH_2 - CN + NH_2 + 2H] \rightarrow NH_2 - CH_2 - CN + H_2$$

Ensuite, l'aminoacétonitrile détecté dans la région Sgr B_2(N) du milieu interstellaire[78], peut par double hydratation former la glycine[126] :

$$NH_2 - CH_2 - CN \xrightarrow{2H_2O} NH_2CH_2COOH\ (glycine) + NH_3$$

- Sur le plan planétologique, l'acétonitrile a été observé dans l'atmosphère de Titan et dans les comètes. En 1974, il a été observé dans la comète Kouhoutek[112] à une fréquence de 110 MHz. Cette observation a permis de déterminer une température de cette comète égale à T_c= (263 ± 160) K. Ensuite, il a été détecté dans les comètes P/HALLEY[111] et Hale-Bopp[110]. L'acétonitrile CH_3CN est présent dans la stratosphère de Titan avec une abondance de $(3 - 10)\times10^{-9}$ [113].

Les voies de formation de l'acétonitrile dans les comètes et dans l'atmosphère de Titan ne sont pas clairement connues par manque d'études expérimentales simulant ces environnements. Le travail expérimental et théorique de Lee et al.[127] montre que l'addition de l'atome $N(^2D)$ sur la double liaison de l'éthylène C_2H_4 conduit à la formation du complexe cyclique c-$CH_2(N)CH_2$ qui va directement se débarrasser d'un atome d'hydrogène pour former c-$CH_2(N)CH$ + H avec un rapport de branchement de 87 %. Ensuite, c-$CH_2(N)CH$ se décompose pour former CH_2CN qui par isomérisation forme l'acétonitrile CH_3CN.

- Sur le plan atmosphérique, l'acétonitrile est considéré comme un gaz à longue durée de vie globale estimée à 1.5 ans[128]. Il est émis principalement par la combustion de la biomasse, du secteur industriel, et des automobiles[115,120,129]. Sa concentration troposphérique

varie entre 7 ppb et 200 ppt [114,116,117]. Cette forte concentration fait que l'acétonitrile est une molécule importante pour la chimie atmosphérique. Dans les zones forestières où se trouvent les activités de combustion de la biomasse, une concentration encore plus élevée de CH_3CN (10^6 ppt) a été observée. Ceci correspond à une émission de 0.5 - 1 Tg/an de CH_3CN dans la troposphère[130]. Vue sa longue durée de vie globale, une fois émis dans la troposphère, l'acétonitrile a le temps de survivre dans cette couche de l'atmosphère terrestre et d'atteindre la stratosphère ce qui va perturber la chimie régnant à cette altitude. Livesey et al.[118] ont rapporté la première mesure globale du CH_3CN stratosphérique ce qui a montré un pic très important de l'abondance de CH_3CN dans la stratosphère tropicale (25 - 30 Km). Plus tard, des mesures du CH_3CN stratosphérique dans la région de la côte-Est de Floride ont permis de déterminer une concentration de 1500 ppt comparée à un niveau de concentration typique de la stratosphère de 30 ppt[121].

Compte tenu de la présence de l'acétonitrile dans le milieu interstellaire et dans l'atmosphère terrestre, cette molécule peut réagir d'une part avec les photo-oxydants atmosphériques (OH, Cl, NO_3) et d'autre part, avec des radicaux interstellaires tels que CN, C_2H, et OH. Cette réactivité a fait l'objet de plusieurs études cinétiques reportées dans la littérature. Ces études sont cependant limitées à la gamme de température allant de 295 K à 360 K.

Sur le plan atmosphérique, différentes études existent concernant la cinétique et le mécanisme de la réaction du radical OH[131-135] et de l'atome de chlore Cl[131,132] avec CH_3CN. Les constantes de vitesses obtenues à 295 K sont de l'ordre de 10^{-14} et 10^{-15} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$, respectivement. Ces études ont montré que la réaction de OH et Cl avec l'acétonitrile peut se produire principalement par un arrachement d'hydrogène suivi d'une addition sur le groupement CN. La réactivité de l'acétonitrile avec NO_3 a été étudiée seulement par Cantrell et al.[136] qui ont trouvé une limite supérieure de la constante de vitesse $< 3\times10^{-19}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$. Ces résultats ont permis de conclure que la principale voie de dégradation de l'acétonitrile dans l'atmosphère est sa réaction avec OH ($k_{OH}= (2.48 \pm 0.38)\times10^{-14}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 298 K[133]). L'acétonitrile peut également être dégradé également par dépôt humide et par la photolyse due au rayonnement solaire[135]. Toutes ces voies de dégradation sont des processus lents qui conduisent à une longue durée de vie atmosphérique globale de 1.5 ans[128].

Sur le plan astrophysique, dans la littérature, il existe deux études cinétiques expérimentales[137,138] (165 - 360K) et une étude théorique (150 - 3000 K)[139] concernant la réaction de CH_3CN avec C_2H. Les constantes de vitesses obtenues dans ces études expérimentales sont de l'ordre de $(1.5 \pm 0.4)\times10^{-13}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 165 K[137] et de $(2.2 \pm 0.3)\times10^{-12}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 360 K[138]. Selon les auteurs, cette réaction peut se produire soit par une abstraction d'hydrogène du groupement méthyle, soit par une addition de C_2H sur la triple liaison du groupement CN[138]. Aucune étude cinétique de l'acétonitrile n'existe à des températures inférieures à 165 K.

Par ailleurs, la réaction entre le radical CN et l'acétonitrile a été étudiée une seule fois. Zabarnick et al.[20] ont réalisé une étude cinétique expérimentale qui a consisté à mesurer la constante de vitesse de la réaction de CN avec CH_3CN en phase gazeuse sur une gamme de température allant de 297 à 578 K dans l'argon à 20 Torr. La technique utilisée par ces auteurs est une cellule cryogénique couplée à la technique PLP-LIF. Dans leur travail, Zabarnick et al.[20] suggèrent que la réaction de CH_3CN avec le radical CN peut se produire suivant deux voies avec des exothermicités négatives comme suit :

$$CN + CH_3CN \rightarrow (CN)_2 + CH_3 \qquad \Delta H° = -31.5 \text{ kcal/mol} \qquad (1)$$

$$CN + CH_3CN \rightarrow HCN + CH_2CN \qquad \Delta H° = -28.7 \text{ kcal/mol} \qquad (2)$$

La première voie possible de cette réaction consiste en une addition du radical CN sur l'atome de carbone du groupement CN au sein de la molécule CH_3CN suivi d'une élimination du groupement méthyle CH_3 pour former $(CN)_2$. La deuxième voie de sortie peut se produire par un arrachement d'un atome d'hydrogène du CH_3CN pour former le CH_2CN.

Afin de mieux comprendre le rôle de l'acétonitrile dans le milieu interstellaire, il est nécessaire de réaliser d'autres études cinétiques expérimentales. C'est dans ce contexte que se situe cette partie de ma thèse qui consiste à étudier la cinétique de la réaction de l'acétonitrile avec le radical CN dans les conditions du milieu interstellaire (23 - 354 K).

Pour réaliser cette étude, j'ai utilisé deux techniques complémentaires : le réacteur CRESU et la cellule cryogénique afin d'élargir la gamme des conditions expérimentales. La procédure expérimentale suivie pendant les mesures en CRESU et en cellule cryogénique est décrite dans le Chapitre 2.

5.3.2 Conditions expérimentales

Je développerai ici les conditions expérimentales spécifiques à la réaction de l'acétonitrile avec CN réalisée en CRESU et dans la cellule cryogénique. Elles sont regroupées dans les Tableaux 5.13 et 5.14.

Tableau 5.13 : Conditions expérimentales utilisées dans cette étude dans le réacteur CRESU

Pression chambre (mbar)	0.165 – 5.97
Température (K)	23 – 297
Densité totale×10^{16} (molécule.cm^{-3})	4.73 – 82.1
Energie du laser photolyse à sa sortie (mJ)	60 - 70
Energie du laser sonde à sa sortie (mJ)	0.3 – 0.4
[Acétonitrile] (molécule.cm^{-3})	10^{12} – 10^{15}

Tableau 5.14 : Conditions expérimentales utilisées dans cette étude dans la cellule cryogénique

Pression cellule (Torr)	20 - 60
Température (K)	258 - 354
Densité totale×10^{17} (molécule.cm^{-3})	4.8 – 19
Energie du laser photolyse à sa sortie (mJ)	60 - 70
Energie du laser sonde à sa sortie (mJ)	0.3 – 0.4
[Acétonitrile] (molécule.cm^{-3})	10^{14} – 10^{16}

Le système d'introduction du précurseur ICN dans le réacteur CRESU et dans la cellule cryogénique est présenté dans le paragraphe 5.2.2 de ce chapitre. L'acétonitrile est un produit liquide incolore d'odeur éthérée fourni par Sigma-Aldrich avec une pureté de 99 %. Ses vapeurs sont introduites dans les deux réacteurs utilisés dans ce travail soit à l'aide d'un système de bulleur, soit sous la forme d'un mélange gazeux CH_3CN/He ou Ar sans purification supplémentaire. Le choix de la méthode d'introduction de l'acétonitrile a été effectué en fonction de la concentration d'acétonitrile à introduire dans le réacteur. Le système de bulleur utilisé ici est basé sur le même principe que celui utilisé pour les hydroxycétones décrit dans le Chapitre 2. Cependant le bulleur contenant l'acétonitrile est ici plongé dans un bain d'eau thermostaté à 30°C afin d'éviter le refroidissement de l'acétonitrile lié à son évaporation. Une colonne de condensation d'une cinquantaine de cm de longueur est montée à la sortie du bulleur pour éviter l'introduction de gouttelette dans l'expérience. La

température et la pression dans cette colonne sont mesurées afin de calculer précisément le débit de vapeur d'acétonitrile qui pénètre dans l'expérience (voir Figure 2.2 du Chapitre 2).

La pression de vapeur du réactif est contrôlée régulièrement en fonction de la variation de la température à la sortie du bulleur en se basant sur l'équation d'Antoine[140] valable dans la gamme de température allant de 15.1 °C à 89.2 °C:

$$logP_{(Torr)} = 7.27748 - \frac{1424.472}{T_{(°C)} + 242.202} \tag{5.15}$$

La température du bulleur est mesurée à l'aide d'une sonde adhésive collée à sa sortie et contrôlée à chaque changement de concentration lors des mesures cinétiques. La pression dans le bulleur est mesurée à l'aide d'une jauge de pression de 1000 Torr. La concentration de l'acétonitrile introduite sous forme gazeuse dans l'écoulement est calculée suivant l'équation (2.14) et elle varie de 5.19×10^{12} à 7.54×10^{15} molécule.cm^{-3} en CRESU et de 1.88×10^{15} à 4.83×10^{16} molécule.cm^{-3} dans la cellule cryogénique. Plus la pression dans le bulleur est proche de la pression de vapeur d'acétonitrile, plus la concentration d'acétonitrile introduite dans le caisson d'expérience est importante.

Un deuxième protocole a été suivi pendant ma thèse pour l'introduction de l'acétonitrile. Il consiste à préparer un mélange de CH_3CN/He ou Ar dans un cylindre en inox avec un facteur de dilution allant de 3 à 10 % d'acétonitrile dans une pression totale de 2 bar suivant la méthode décrite dans le paragraphe 5.2.2 de ce chapitre. La concentration d'acétonitrile introduite dans les réacteurs est calculée suivant les équations (2.12) et (2.13) et elle varie de 2×10^{12} à 2.2×10^{14} molécule.cm^{-3} en CRESU et de 1.88×10^{14} à 8.70×10^{15} molécule.cm^{-3} en cellule cryogénique.

J'ai réalisé en CRESU autour de 30 expériences à des températures différentes sur une gamme allant de 23 à 168 K. Ceci a nécessité de calculer durant ma thèse de nouveaux profils de tuyères plus particulièrement entre 136 K et 168 K. Parmi ces expériences, j'ai réalisé des séries de mesures en fonction de la pression à 23 K, 52 K et 132 K. Les expériences à 132 K ont nécessité de calculer trois nouveaux profils de tuyères fonctionnant dans l'argon. Par ailleurs, celles effectuées à 52 ± 1 K ont nécessité de calculer uniquement un seul profil de tuyère puisque nous disposons d'un jeu de 5 tuyères fonctionnant dans l'argon à cette température à des pressions différentes. De plus, les expériences réalisées à 23 ± 1 K ont été

possibles vu que nous disposons de deux tuyères fonctionnant dans l'Hélium à cette température. Les conditions de fonctionnement de ces tuyères sont regroupées dans le Tableau 5.15. On remarque que même si les densités sont faibles à 23, 52 et à 132 K, le facteur allant de 4 à 24 qui sépare les conditions de pression qu'elles permettent d'atteindre nous offre une gamme de densité significative pour observer le comportement du coefficient de vitesse en fonction de la densité. Tous les nouveaux profils de tuyères effectués durant ma thèse sont présentés dans l'Annexe 5.6 à la fin de ce chapitre.

Température /K	$P_{chambre}$ /mbar	Densité / 10^{16} molécules.cm^{-3}
22.9	0.165	4.73
24.1	0.63	18.3
52.4	0.248	3.48
52.2	0.39	5.15
52.3	0.782	10.3
52.8	1.51	20.2
53.9	3.04	40.1
52.4	5.97	82.1
132.9	0.62	3.4
132.9	1.55	8.2
131.3	2.3	12.4
132.7	3.15	16.5

Tableau 5.15 : Résumé des conditions de fonctionnement des tuyères utilisées pour les expériences en fonction de la pression à une température déterminée

En plus, à 297 K, j'ai réalisé des expériences en fonction de la pression et du gaz porteur dans la cellule cryogénique et en CRESU dans sa configuration subsonique. Finalement, afin d'étaler la gamme de température, j'ai réalisé deux expériences complémentaires dans la cellule cryogénique à 258 K et à 354 K dans l'Argon à 20 torr.

Les systèmes optiques de génération et de détection de la fluorescence du radical CN en CRESU et dans la cellule cryogénique sont les mêmes utilisés que pour l'étude cinétique des alkylamines avec CN. Les constantes de vitesse obtenues ont été déterminées suivant la méthode présentée dans le Chapitre 2.

Les Figures 5.17 - 5.19 représentent des exemples de décroissances LIF ainsi que les droites représentant l'évolution des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration de CH_3CN, k_{1st}= f([CH_3CN]). Les pentes de ces droites sont les constantes de vitesse de second ordre de la réaction de CH_3CN avec CN. En Annexe 5.3, l'ensemble des droites de second ordre correspondant à la réaction étudiée sont représentés en fonction de la température et de la pression.

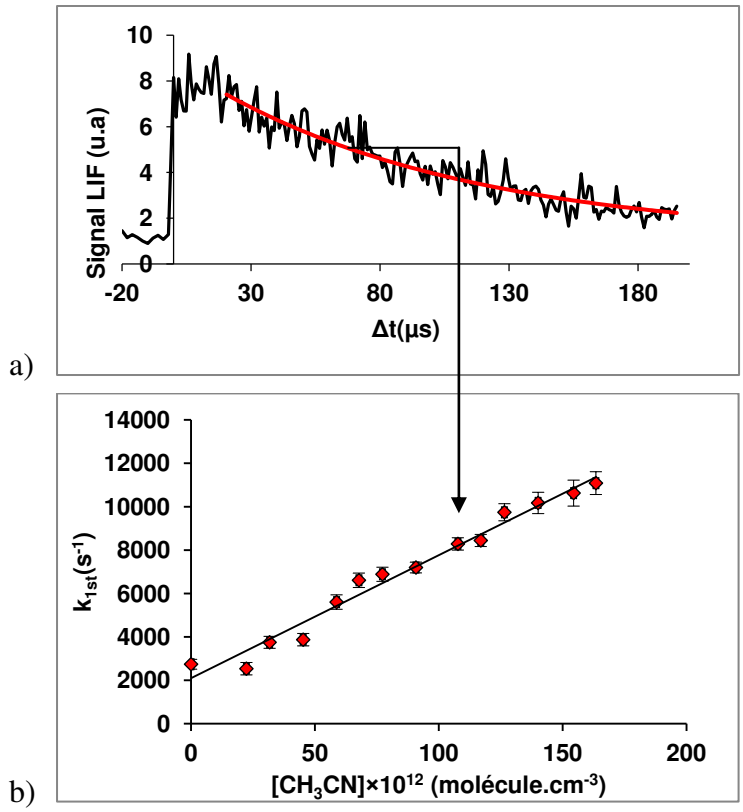


Figure 5.17 : a) Décroissances LIF du radical CN en présence de CH_3CN à 36.1 K dans l'Hélium en CRESU (bulleur), [CH_3CN]= 1.07×10^{14} molécule.cm^{-3}, [Hélium]= 5.28×10^{16} molécule.cm^{-3} b) Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 36.1 K dans l'Hélium

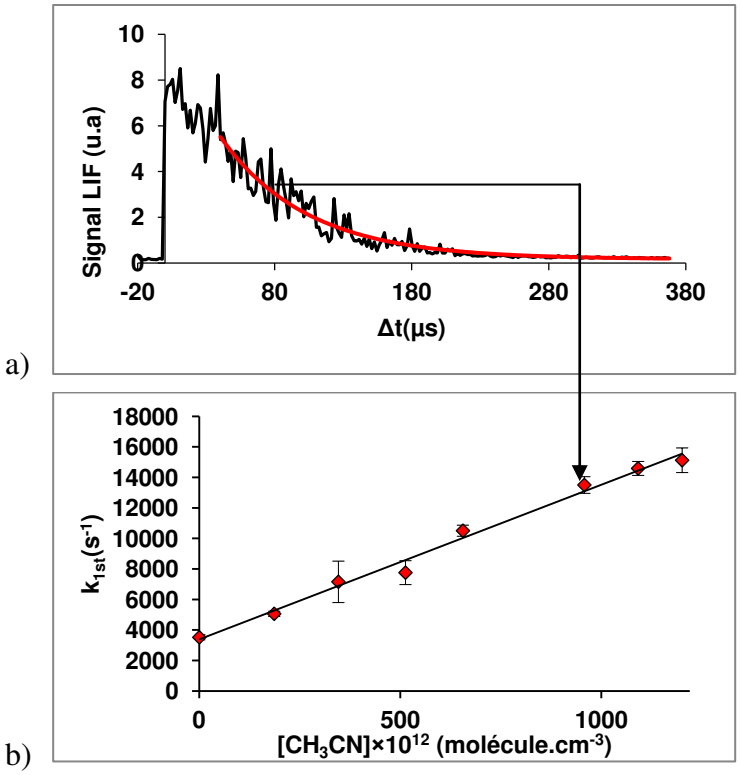


Figure 5.18 : a) Décroissances LIF du radical CN en présence de CH_3CN à 132.7 K dans l'Argon en CRESU (bulleur), $[CH_3CN]= 9.57\times10^{14}$ molécule.cm^{-3}, [Argon]= 16.5×10^{16} molécule.cm^{-3} b) Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 132.7K dans Argon

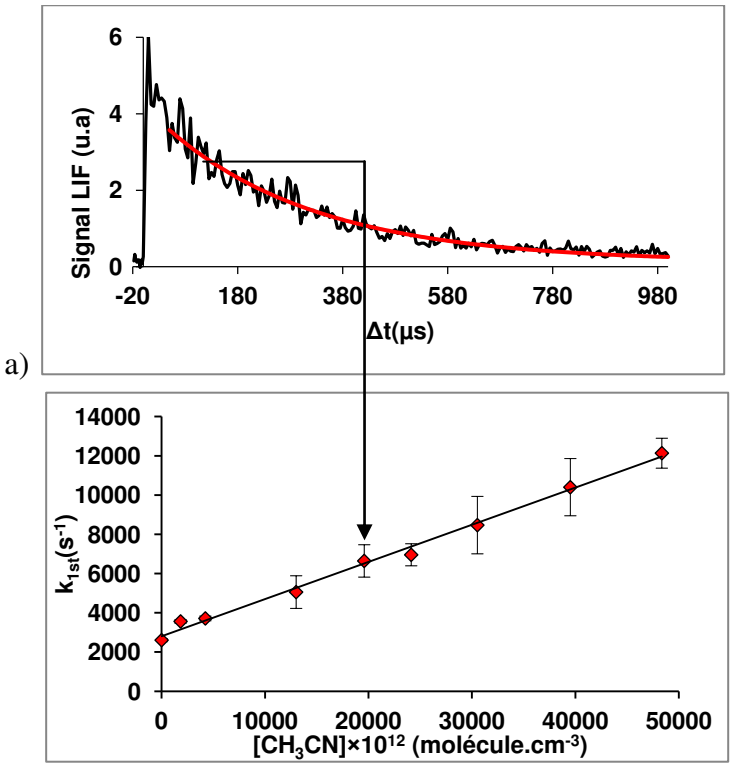


Figure 5.19 : a) Décroissances LIF du radical CN en présence de CH_3CN à 258 K dans l'Argon en cellule cryogénique (bulleur), $[CH_3CN]= 1.95\times10^{16}$ molécule.cm^{-3}, [Argon]= 63.4×10^{16} molécule.cm^{-3} b) Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 258 K dans l'Argon

5.3.3 Résultats

Les résultats obtenus dans ce travail pour les réactions entre le radical CN et l'acétonitrile sur la gamme de température allant de 23 à 354 K et en fonction de la pression, réalisées en CRESU et dans la cellule cryogénique, ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour chaque expérience, sont regroupés dans les Tableaux 5 .16 et 5.17, respectivement. L'incertitude reportée dans ces tableaux est calculée à partir des erreurs statistiques et systématiques pour chaque expérience suivant la méthode décrite dans le Chapitre 2. Les erreurs statistiques, obtenues lors du lissage du graphique de second ordre, sont multipliées par le facteur Student 95 approprié. Elles sont combinées à une erreur systématique estimée à 10% de la mesure. Ce type d'erreur est essentiellement dû aux incertitudes liées aux :

- Mesures de flux par les contrôleurs de débits utilisés (2 %),
- Fluctuations de température dans la salle d'expérience influant directement sur la pression de vapeur (5 %),
- Précision des capteurs de pression ce qui joue sur la détermination du rapport de dilution du mélange CH_3CN/Ar ou He (3 %).

Ceci se répercute directement sur le calcul de la concentration des réactifs utilisés. Ces erreurs ont été minimisées en calibrant régulièrement les débitmètres et les jauges de pression utilisés et en contrôlant la température du bulleur à chaque changement de concentration. Dans le cas où plusieurs expériences ont été effectuées pour la même température, la moyenne pondérée ($k_{moyenne}$) des constantes de vitesse ainsi que l'erreur pondérée ($\sigma_{moyenne}$) sont également présentées dans ces tableaux. Cette moyenne et son incertitude sont calculées selon les équations (2.31) et (2.32).

Tableau 5.16 : Résultats expérimentaux obtenus dans ce travail en CRESU en fonction de la température et de la pression * deux séries d'expériences correspondant à deux dates différentes. La constante de vitesse est une moyenne pondérée

T/K	$n_t/10^{16}$ molécules cm^{-3}	$P_{chambre}$ /mbar	Gaz porteur	Introduction	[Acétonitrile]/10^{12} molécules cm^{-3}	Nombre de points	$k/10^{-11}$ $cm^3 molécule^{-1} s^{-1}$
22.9	4.73	0.165	He	Bulleur	29 - 321	10	5.08 ± 0.99
24.1	18.3	0.63	He	Bulleur	42 - 350	10	4.52 ± 0.64
36.1	5.28	0.293	He	Bulleur	22.3 - 163	13	6.09 ± 0.79
43.9	8.2	0.51	Ar	Bulleur	23 – 315	20*	2.18 ± 0.31
49.1	10.4	0.77	He	Bulleur	74 - 447	10	4.08 ± 0.69
52.4	3.48	0.248	Ar	Bulleur	9 - 63	18*	3.36 ± 0.41
52.2	5.15	0.39	Ar	Bulleur	9 - 148	18*	3.17 ± 0.51
52.3	10.3	0.782	Ar	Bulleur	15 - 106	11	5.62 ± 0.66
52.8	20.2	1.51	Ar	Bulleur	5 - 47	8	8.95 ± 1.02
53.9	40.1	3.04	Ar	Mélange 10%	2 - 22	10	10.11 ± 1.72
52.4	82.1	5.97	Ar	Mélange 10%	2 - 21	10	12.2 ± 1.93
71.6	6.01	0.64	He	Bulleur	43 - 500	10	3.45 ± 0.47
88.3	27.4	3.45	He	Bulleur	191 - 822	10	4.44 ± 0.64
97.4	15.4	2.16	Ar	Bulleur	45 - 197	10	4.79 ± 0.64
123	12.7	2.28	He	Bulleur	35 - 147	9	2.62 ± 1.20
132.9	3.39	0.62	Ar	Bulleur	371 - 1175	12	0.372 ± 0.05
132.9	8.2	1.55	Ar	Bulleur	106 - 1146	10	0.622 ± 0.08
131.3	12.4	2.3	Ar	Bulleur	48 - 526	9	0.825 ± 0.08
132.7	16.5	3.15	Ar	Bulleur	186 - 1201	8	1.03 ± 0.12
136.2	11.9	2.36	Ar	Bulleur	633 - 2394	9	0.52 ± 0.09
141.1	6.95	1.45	Ar	Bulleur	615 - 3595	10	0.15 ± 0.02
152.1	7.72	1.66	Ar	Bulleur	1328 - 6058	10	0.039 ± 0.006
168	9.01	2.17	Ar	Bulleur	1448 - 7189	9	0.020 ± 0.004
297	11.5	4	Ar	Bulleur	369 - 2680	12	0.030 ± 0.006
297	60.43	26	Ar	Bulleur	26 - 2499	12	0.031 ± 0.008

Tableau 5.17 : Résultats expérimentaux obtenus dans ce travail pour les expériences réalisées dans la cellule cryogénique

T/K	$n_t/10^{17}$ molécules cm^{-3}	$P_{Cellule}$ /mbar	Gaz porteur	Introduction	[Acétonitrile]/10^{12} molécules cm^{-3}	Nombre de points	$k/10^{-13}$ $cm^3 molécule^{-1} s^{-1}$
297	4.8	26	Ar	Mélange 3%	619-6893	8	3.0 ± 0.3
297	19	80	Ar	Mélange 4%	319-8700	10	2.9 ± 0.4
297	6	26	He	Mélange 3%	188-2542	8	2.6 ± 0.3
						Moyenne	2.7 ± 0.3
258	5.8	26	Ar	Bulleur	1832-48362	9	1.9 ± 0.2
354	5	26	Ar	Mélange 3%	218-4356	11	9.2 ± 1.1

La Figure 5.20 regroupe les constantes de vitesse obtenues en fonction de la température à partir des expériences réalisées en CRESU et dans la cellule cryogénique en utilisant l'hélium et l'argon comme gaz porteur. Les points à 52 K et à 132 K correspondent à une seule expérience parmi une série d'expériences réalisée en fonction de la pression à ces deux températures. Les deux graphes de la Figure 5.21 représentent la variation, en fonction de la densité ou de la pression, de la constante de vitesse que j'ai obtenue pour la réaction du CH_3CN avec CN à 52 K et à 132 K dans l'Argon.

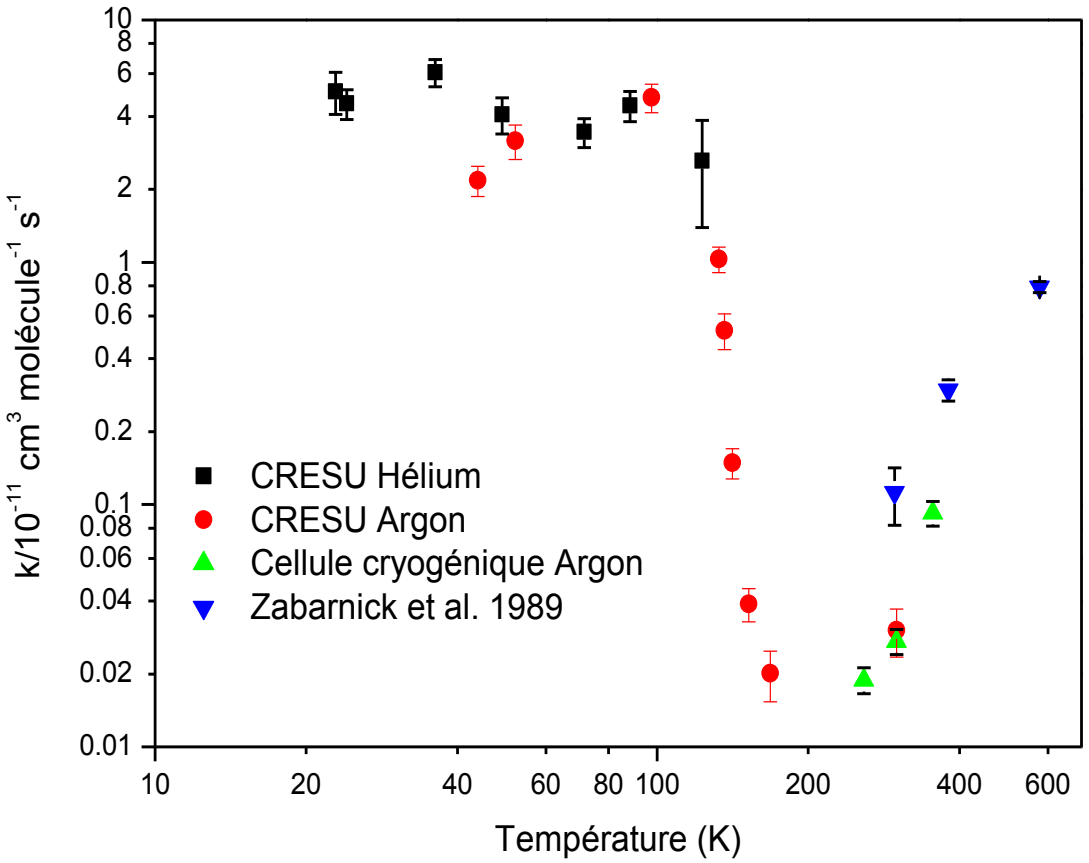
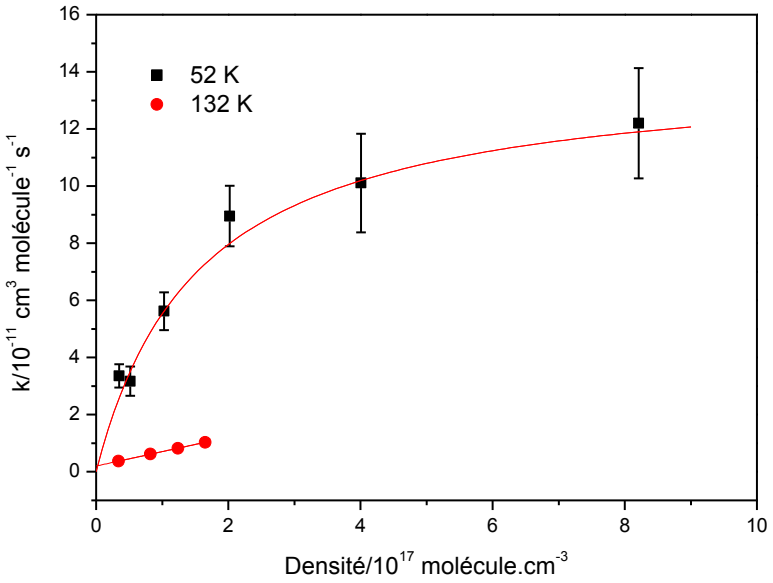


Figure 5.20 : Graphe représentant la variation des constantes de vitesse obtenues dans ce travail en fonction de la température



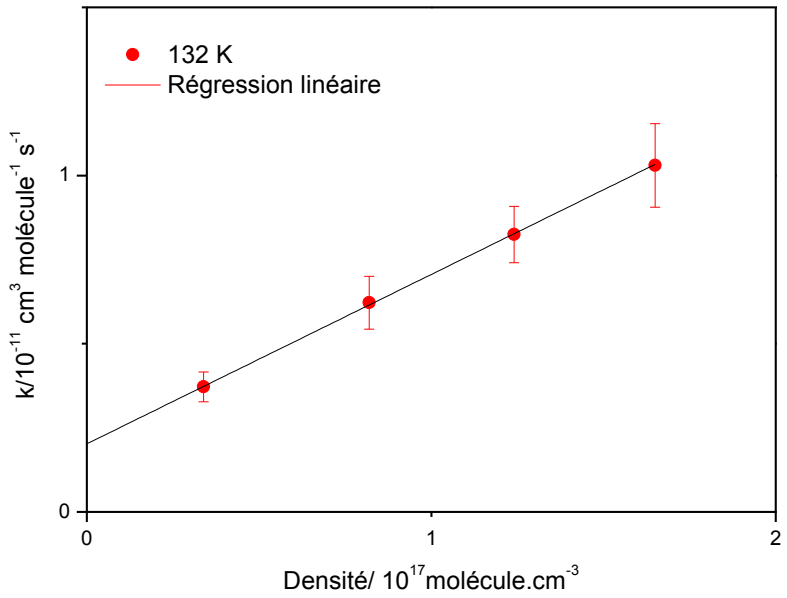


Figure 5.21 : Variation des constantes de vitesse obtenues dans ce travail à 52K et 132K en fonction de la densité de l'argon

Tout comme pour les alkylamines, pour un certain nombre d'expériences à basse température, une courbure apparaît dans le graphique du second ordre à des concentrations élevées. Bien entendu, pour la détermination des constantes de vitesse, la gamme de concentration est choisie de façon à éviter cette courbure.

5.3.4 Discussion

5.3.4.1 Comportement similaire

Afin de mieux justifier les hypothèses que je proposerai concernant la réactivité de l'acétonitrile avec le radical CN en fonction de la température et de la pression (section « Discussion des résultats »), je commence par une présentation d'une étude cinétique expérimentale réalisée dans la littérature par Shannon et al. à Leeds[141,142], concernant la réaction entre le radical OH et deux molécules oxygénées : l'acétone CH_3COCH_3 et le diméthyl éther CH_3OCH_3. Ces réactions présentent en effet un comportement similaire à celui de notre réaction. Je me concentre dans ce qui suit sur la présentation uniquement des résultats obtenus pour la réaction de l'acétone avec le radical OH.

Shannon et al.[141,142] ont étudié la cinétique de cette réaction à basse température (63 - 148 K) et en fonction de la pression en utilisant le dispositif de tuyère de Laval pulsé couplé à la technique PLP-LIF disponible à Leeds. La Figure 5.22 extraite de Shannon et al.[142] représente la variation des constantes de vitesse de la réaction de l'acétone avec OH en fonction de la température sur une gamme allant de 63 à 850 K. Les cercles vides entourés en noir correspondent aux valeurs obtenues dans le travail réalisé par Shannon et al.[141,142] entre 63 K et148 K et les autres points correspondent à un échantillon de valeurs trouvées dans la littérature pour cette réaction entre 200 et 850 K. Les constantes de vitesse obtenues montrent une dépendance négative en température très marquée avec des constantes de vitesse qui augmentent de deux ordres de grandeur entre 148 K et 63 K. Cependant, les valeurs des constantes de vitesse à des températures supérieures à 200 K montrent que la réaction entre l'acétone et OH suit la loi d'Arrhenius. Ceci démontre un changement dans le mécanisme réactionnel intervenant à des températures inférieures à 200 K. Shannon et al.[142], en se basant sur l'étude théorique réalisée par Caralp et al.[143], ont attribué ce changement à la présence d'une réaction termoléculaire en compétition avec une réaction bimoléculaire par effet tunnel à basse température via la formation d'un complexe stabilisé et fortement lié par liaison hydrogène. Pour mieux comprendre la contribution de chacun de ces mécanismes, Shannon et al.[142] ont réalisé plusieurs expériences en fonction de la température et de la pression. D'abord, pour explorer la contribution de l'effet tunnel, ces auteurs ont déterminé les constantes de vitesse de la réaction de OD avec $CD_3C(O)CD_3$ à 93 et 146 K. Si l'effet tunnel est un processus dominant dans la réaction entre OH et CH_3COCH_3, les constantes de vitesse obtenues avec OD doivent être plus faibles que celles avec OH mais aucune différence évidente n'a pu être mise en évidence. Ces auteurs ont donc suggéré que le mécanisme

termoléculaire est dominant sans pour autant éliminer la possibilité de la contribution de l'effet Tunnel. Ensuite, ils ont mesuré les constantes de vitesse de la réaction de l'acétone avec OH en fonction de la densité du gaz porteur à 80 K et à 143 K (Figure 5.23). Ceci a montré qu'à 80 K, les constantes de vitesse augmentent avec la densité du gaz porteur selon le mécanisme Lindemann-Hinshelwood (Annexe 5.5). Cependant, à 140 K, les constantes de vitesse dépendent moins de la pression. Ces résultats ont confirmé la présence d'une réaction termoléculaire mais l'extrapolation de la variation des constantes de vitesse obtenues en fonction de la pression à une pression nulle (P = 0) a conduit à une constante de vitesse non-nulle. Les auteurs suggèrent que cette observation implique qu'il y a deux mécanismes en compétition. En plus du processus termoléculaire, les auteurs proposent qu'une réaction bimoléculaire se produisant par effet tunnel intervient également. Afin de confirmer le comportement observé expérimentalement, les résultats expérimentaux obtenus par Shannon et al.[142] ont été modélisés en utilisant le code MESMER (Master Equation Solver for Multi Energy well Reactions) qui permet de déterminer la contribution de l'effet Tunnel observé dans ces réactions. Ceci a nécessité de réaliser des calculs ab initio afin d'inclure les énergies et les structures des états de transition et les complexes dans ce modèle. Les résultats théoriques obtenus par ces auteurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (Figure 5.23). En effet, le modèle MESMER a pu reproduire le même comportement observé expérimentalement tout en permettant de préciser la contribution de l'effet Tunnel dans le mécanisme réactionnel avec une constante de vitesse de 10^{-11} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ pour la réaction entre OH et l'acétone à 20 K.

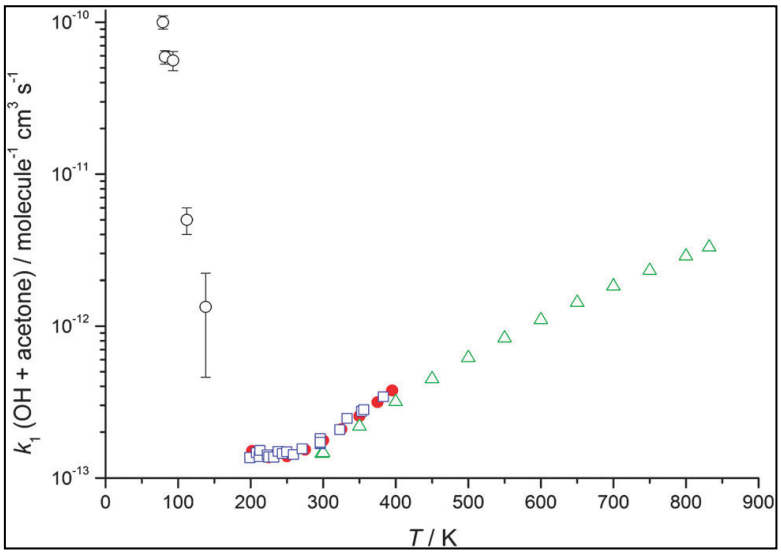


Figure 5.22 : Variation des constantes de vitesse de la réaction de OH avec l'acétone en fonction de la température. Les cercles vides noirs : Shannon et al. 2010-2014, toutes les autres valeurs correspondent à un échantillon de constantes de vitesse obtenues dans la littérature. Extraite de Shannon et al. 2014[142]

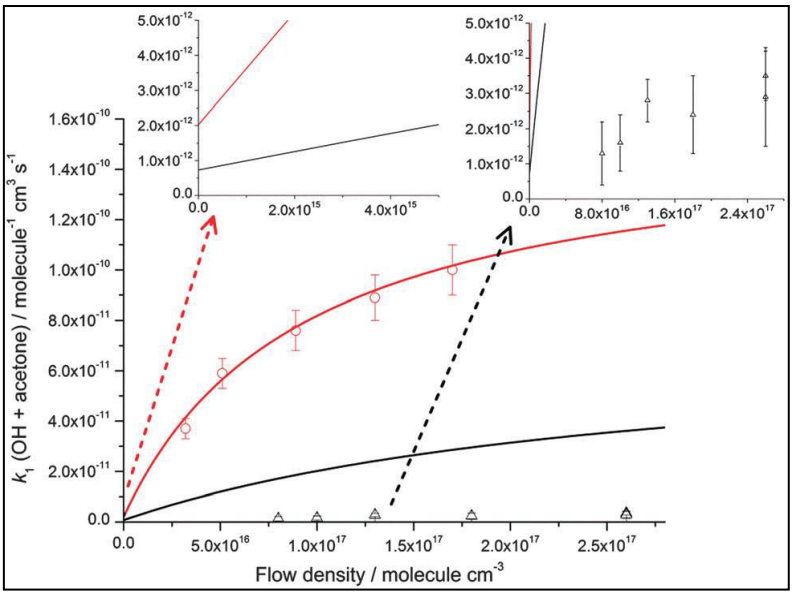


Figure 5.23 : La variation des constantes de vitesse de OH + acétone en fonction de la densité du gaz porteur à 80 K (cercles rouges) et à 140 K (triangles noires). La ligne continue rouge représente l'ajustement des constantes de vitesse obtenues à 80 K en utilisant MESMER et la ligne noire représente celui des valeurs obtenues à 140 K. Extraite de Shannon et al. 2014[142].

5.3.4.2 Comparaison avec la littérature

Comme je l'ai déjà mentionné, il existe une seule étude cinétique expérimentale dans la littérature concernant la réaction entre l'acétonitrile et le radical CN. Cette étude a été réalisée par Zabarnick et al.[20] en fonction de la température (297 - 578 K) à 20 Torr dans l'Argon en utilisant une cellule cryogénique en pyrex couplée à la technique PLP-LIF. Ces auteurs ont trouvé des constantes de vitesse allant de $(11.2 \pm 3)\times10^{-13}$ cm^{3}molécule^{-1}s^{-1} à 297 K à $(79.1 \pm 3.5)\times10^{-13}$ cm^{3}molécule^{-1}s^{-1} à 578 K (voir Figure 5.20). La valeur obtenue par Zabarnick et al.[20] à 297 K est supérieure à la nôtre d'un facteur 3. Afin de confirmer cet écart, j'ai mené une série d'expériences sous des conditions similaires à celle utilisées par Zabarnick et al.[20] en cellule cryogénique en plus de celles réalisées en CRESU. Les valeurs obtenues à partir de ces différentes séries de mesures à 297 K ont montré une cohérence entre elles avec une moyenne de $(2.7 \pm 0.3)\times10^{-13}$ cm^{3}molécule^{-1}s^{-1}. Cet écart peut être expliqué par la seule différence entre la méthode expérimentale utilisée par Zabarnick et al.[20] et la nôtre concernant la détection du radical CN. En effet, Zabarnick et al.[20], dans leurs expériences, ont détecté le radical CN par fluorescence induite par laser en excitant la bande (4,0) du système CN ($A^2\prod^+ - X^2\Sigma^+$) autour d'une longueur d'onde de 621.5 nm. Cependant, l'état de transition $A^2\prod$ de CN a une longue durée de vie de fluorescence (7µs), comparée à 61 ns pour l'état $B^2\Sigma^+$ utilisé dans mon travail, ce qui favorise le phénomène de « quenching », donc une faible intensité du signal de fluorescence. Ceci augmente par la suite l'imprécision sur les valeurs des constantes de vitesse. En s'appuyant sur ce qu'il a été rapporté, Zabarnick et al.[20] précisent que

l'utilisation de l'état de transition $A^2\prod$ n'est probablement pas le meilleur choix pour la détection de la fluorescence de CN. *''It is recommended that future work on these reactions include measurements over a significant range of pressures. This should be quite possible by employing the B state for probing the concentration of CN. B-state probing should also allow much more precise rate coefficients to be determined''.*

5.3.4.3 Discussion des résultats

A des températures supérieures à 200 K, les constantes de vitesse obtenues dans ce travail augmentent avec la température et varient de $(1.9 \pm 0.2)\times10^{-13}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 258 K à $(9.2 \pm 1.1)\times10^{-13}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à 354 K. Ceci se traduit par un comportement de type Arrhenius selon l'équation suivante :

$$k(T) = 4.64 \times 10^{-11} exp\left(\frac{-1491}{T}\right) \tag{5.16}$$

La réaction entre l'acétonitrile et le radical CN s'effectue donc en passant à travers une barrière d'énergie significative. Les réactifs de cette réaction, à des températures supérieures à 200 K, ont suffisamment d'énergie pour franchir la barrière ce qui fait augmenter la constante de vitesse de la réaction lorsque la température augmente.

En dessous de 200 K, on observe une brusque augmentation de deux ordres de grandeur des constantes de vitesse de $(2.01 \pm 0.47)\times10^{-13}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ à $(2.62 \pm 1.2)\times10^{-11}$ $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ sur la gamme de température allant de 168 à 123 K ($k_{123\ K}/k_{168\ K}$=136). A T< 123 K, les constantes de vitesse continuent d'augmenter mais plus progressivement jusqu'à atteindre une valeur de $(5.08 \pm 0.99)\times10^{-11}$ $cm^3molécule.^{-1}s^{-1}$ à 22.9 K. Ces résultats démontrent qu'un changement du mécanisme réactionnel intervient en-dessous de 200 K. Pour mieux comprendre la déviation du comportement d'Arrhenius à basse température, j'ai réalisé des expériences en fonction de la pression à différentes températures (23K, 52 K, 132 K et 297 K).

La Figure 5.21 représente la variation, en fonction de la densité ou de la pression, de la constante de vitesse à 52 K et à 132 K dans l'argon. On remarque que les constantes de vitesse à 52 K présentent une courbure (régime du fall-off) que l'on peut ajuster par une loi mathématique de la forme de l'équation (5.23) de l'Annexe 5.5 avec en plus une composante indépendante de la pression. A 132 K, les mesures indiquent des constantes biens plus faibles qui dépendent linéairement de la pression dans le domaine exploré. On remarque notamment

que la droite ne coupe pas l'axe des abscisses à zéro mais à une valeur égale à (2.03 ± 0.36)×10^{-12} cm^3molécule^{-1}s^{-1}. Ceci indique que la réaction entre l'acétonitrile et CN à basse température est conforme au mécanisme de Lindemann-Hinshelwood. Cependant, la série de mesure à 132 K peut laisser penser que la destruction observée de CN résulte de deux mécanismes en compétition, l'un termoléculaire et l'autre bimoléculaire. A 52 K, l'incertitude sur la composante indépendante de la pression est trop grande pour conclure précisément. Compte tenu de la présence de la barrière d'activation significative tout au long de la réaction, si une réaction bimoléculaire entre en jeu à basse température, elle ne peut avoir lieu que par effet tunnel.

Dans le cadre du travail effectué à Leeds, la présence de la réaction bimoléculaire par effet tunnel a été confirmée, mais il y a d'autres éléments qu'il faut tenir en compte. En 2014, J. Troe et G. Ushakov[144] évoquent dans leur travail que dans la limite basse pression, la courbe de fall-off normalement linéaire « se courbe » lorsque la valeur du facteur d'augmentation central F_{cent} (Annexe 5.5 équations (5.24) et (5.25)) est inférieure à 0.4 et peut abaisser très fortement la réactivité chimique. L'extrapolation de la droite de la Figure 5.21 à zéro est de ce fait mise en doute par J. Troe[145]. Des mesures sur une gamme de pression plus étendue permettraient peut-être d'observer la courbure évoquée par Troe et Ushakov[144].

Par ailleurs, les valeurs de constantes de vitesse obtenues à 297 K présentées dans la Figure 5.24 montrent que la réactivité ne dépend pas de la pression avec une valeur moyenne de (2.7 ± 0.3)×10^{-13} cm^3molécule^{-1}s^{-1} dans l'argon. Par ailleurs, les résultats obtenus à la température ambiante dans l'azote et l'hélium montrent que le type du gaz porteur n'affecte pas la réactivité. Tous ces résultats montrent surtout que l'adduit n'est pas stable à des températures supérieures à 200 K et qu'il se redissocie préférentiellement.

A 23 K, la réactivité entre l'acétonitrile et le radical CN ne présente pas de dépendance en pression (Tableau 5.16). Ceci peut être dû soit au fait que la réactivité est dans la zone de limite haute pression ce qui semble curieux par rapport aux mesures effectuées à 52 K ou que le processus bimoléculaire par effet tunnel, s'il existe, est dominant à cette température ce qui suggère que la réaction à trois corps deviendrait négligeable par rapport au processus bimoléculaire. Cette hypothèse va néanmoins à l'encontre des réactions à trois corps indiquant une cinétique qui augmente lorsque la température diminue. Des expériences complémentaires de la cinétique de la réaction entre l'acétonitrile et le radical CN en fonction

de la pression à des températures entre 23 K et 52 K sont certainement nécessaires pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel dans cette gamme de température.

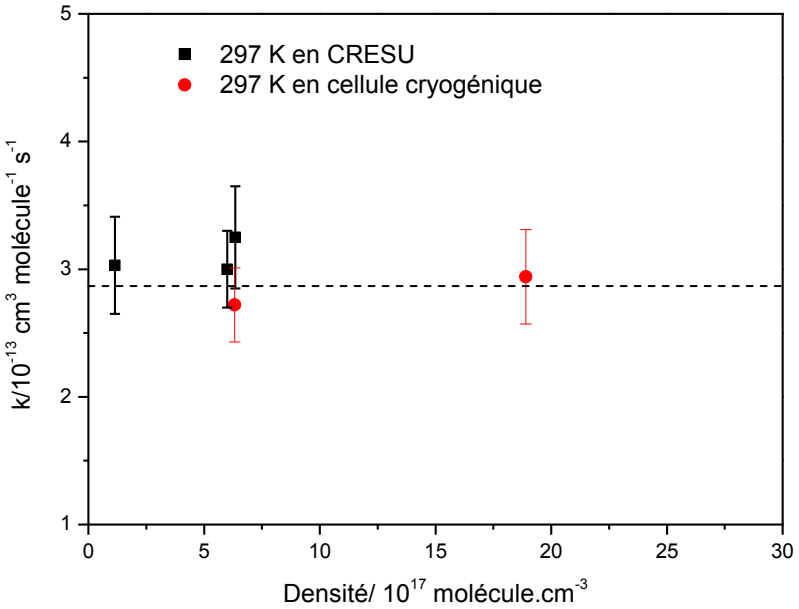


Figure 5.24 : Variation des constantes de vitesse obtenues dans ce travail à 297 K en fonction de la densité de l'argon

Ces résultats expérimentaux ont été complétés par une étude théorique qui fait l'objet d'une collaboration avec Talbi de l'Université de Montpellier (France). Elle a proposé un mécanisme de la réaction présenté dans la Figure 5.25. Ce travail se base sur des calculs ab initio de chimie quantique. La Figure 5.25 montre que la réaction entre CH_3CN et CN procède par une abstraction d'hydrogène à travers une barrière d'activation avec une énergie égale à 12 kcal.mol^{-1} pour former les produits HNC + CH_2CN via un puit potentiel de 2.8 kcal.mol^{-1} en-dessous de l'énergie de séparation des réactants, associé à la formation d'un complexe faiblement lié entre l'atome N du CH_3CN et l'atome C du radical CN. A des températures supérieures à 200 K, le complexe formé n'est pas stabilisé par le gaz porteur et il se dissocie rapidement pour donner les réactifs de la réaction étudiée. Donc, la présence du processus termoléculaire est extrêmement négligeable. Une faible proportion du complexe qui a pu se former à ces températures arrive à franchir la barrière d'activation conduisant au comportement observé expérimentalement. A T < 200 K, le complexe formé n'a plus suffisamment d'énergie pour franchir la barrière d'activation ce qui lui permet de se stabiliser en présence du gaz porteur. Sa durée de vie devient élevée et la constante de vitesse de

dissociation devient donc négligeable par rapport à celle de sa formation. Les constantes de vitesse observées expérimentalement à basse température sont donc associées aux constantes de formation du complexe. Ceci confirme que l'augmentation brusque des constantes de vitesse à des températures inférieures à 200 K observée expérimentalement est attribuée à la présence d'une réaction termoléculaire qui pourrait être en compétition avec une réaction bimoléculaire par effet tunnel.

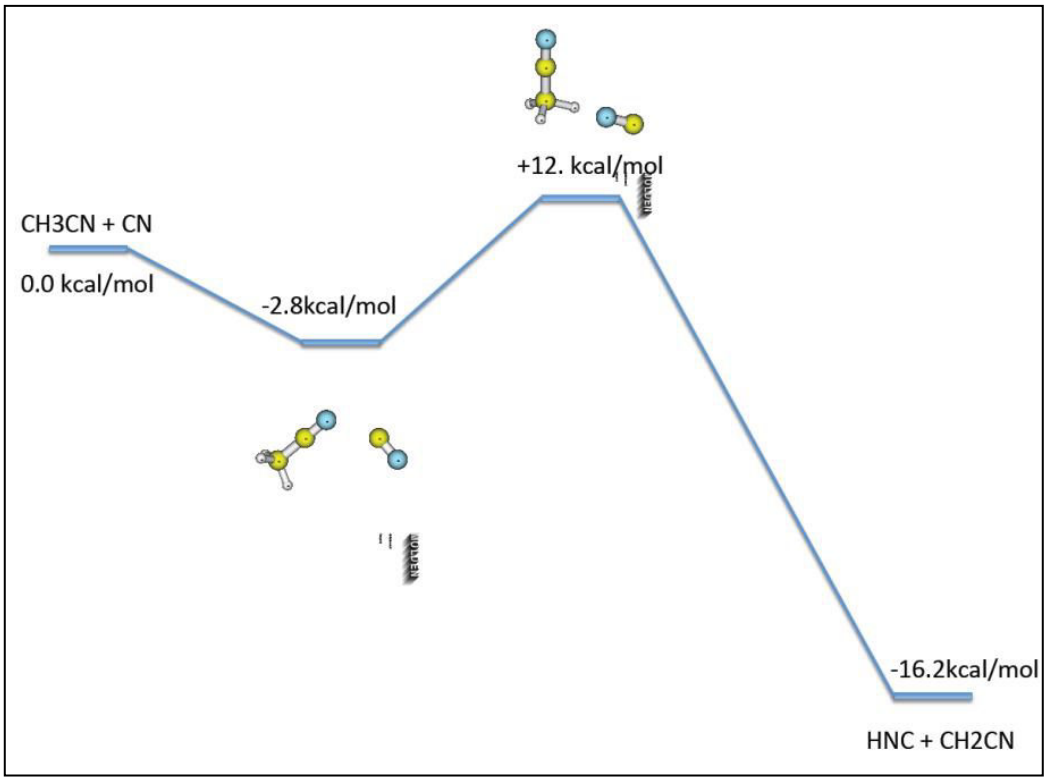


Figure 5.25 : Schéma du mécanisme de la réaction CN+CH_3CN proposé par le groupe de D.Talbi

En parallèle du travail effectué par D. Talbi, nous avons également engagé une collaboration avec S. Klippenstein (Université Argonne, USA) qui de son côté, propose un autre mécanisme pour la réaction de CN + CH_3CN présenté dans la Figure 5.26. Le chemin réactionnel passe cette fois par un adduit CN···CH_3CN différent de celui proposé par D. Talbi CH_3CN···CN. Le chemin montre que la réaction procède selon deux voies possibles. La première voie procède par une abstraction d'hydrogène à travers une barrière d'activation de 2.9 kcal.mol^{-1} pour conduire à la formation des produits HCN + CH_2CN. La seconde voie procède également à travers une barrière d'activation d'énergie égale à 2.1 kcal.mol^{-1} pour former les produits CH_3 + NCCN via un puit de potentiel de 3.1 kcal.mol^{-1} en-dessous de

l'énergie de séparation des réactants, associé à la formation d'un complexe faiblement lié entre l'atome d'azote de CN et l'atome C du CH_3CN ($CN^{\cdots}CH_3CN$).

Ainsi les chemins réactionnels établis par Talbi et Klippenstein sont complémentaires. Il reste cependant à déterminer les rapports de branchement des différentes voies développées ci-dessus afin de connaître la voie la plus probable de la réaction étudiée et les produits formés.

A partir du chemin réactionnel de la Figure 5.26, Klippenstein a par ailleurs calculé la constante de vitesse du processus. La Figure 5.27 présente l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température (20 K – 700 K) à différentes pressions. On remarque qu'à des T > 200 K, les constantes de vitesse augmentent avec la température et sont indépendantes de la pression. A T< 200 K, les constantes de vitesse augmentent quand la température diminue. Cette figure montre également que les constantes de vitesse calculées présentent un minimum autour de 200 K avec une valeur égale à 1.2×10^{-13} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$. On remarque que l'évolution des constantes de vitesse théoriques reproduit qualitativement bien le comportement observé expérimentalement. Néanmoins, l'augmentation des constantes de vitesse théoriques à des T < 200 K s'effectue d'une façon moins abrupte que celle observée expérimentalement.

La Figure 5.28 présente l'évolution des constantes de vitesse théoriques en fonction de la pression à 20 K, 52 K, 132 K, et 200 K ainsi que celles obtenues expérimentalement à 52 K et à 132 K. Le Tableau 5.18 présente une comparaison entre les valeurs des constantes de vitesse expérimentales et théoriques en fonction de la pression à 52 K et à 132 K. Il est intéressant de noter que les constantes de vitesse présentes dans cette figure ont été calculées en tenant compte d'une contribution négligeable de la composante bimoléculaire voire inexistante. On remarque que, à 200 K, les constantes de vitesse calculées ne dépendent pas de la pression avec une valeur égale à 1.2×10^{-13} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$. Cette observation est cohérente avec nos observations à 297 K. A T= 132 K, on remarque que les valeurs expérimentales sont supérieures à celles calculées d'un facteur 5 typiquement. En plus, la courbe de fall-off présentée dans la Figure 5.28 à 132 K dans la gamme de pression allant de 0.62 mbar à 3.15 mbar a la même allure que celle obtenue expérimentalement. A T= 52 K, on retrouve la même allure de la courbe de fall-off obtenue expérimentalement avec des valeurs des constantes de vitesses expérimentales supérieures à celles théoriques d'un facteur 3. Cependant, à 20 K, on remarque que les constantes de vitesse théoriques dépendent de la

pression selon le mécanisme de Lindeman - Hinshelwood ce qui n'a pas été observé expérimentalement dans la gamme de pression allant de 0.165 à 0.63 mbar. Afin de mieux comprendre le comportement de la courbe de fall-off dans une zone de pression plus faible que celle explorée dans cette étude, les résultats évoqués ci-dessus nécessitent alors des expériences supplémentaires à des pressions inférieures à 0.248 mbar à 52 K et à 0.64 mbar à 132 K.

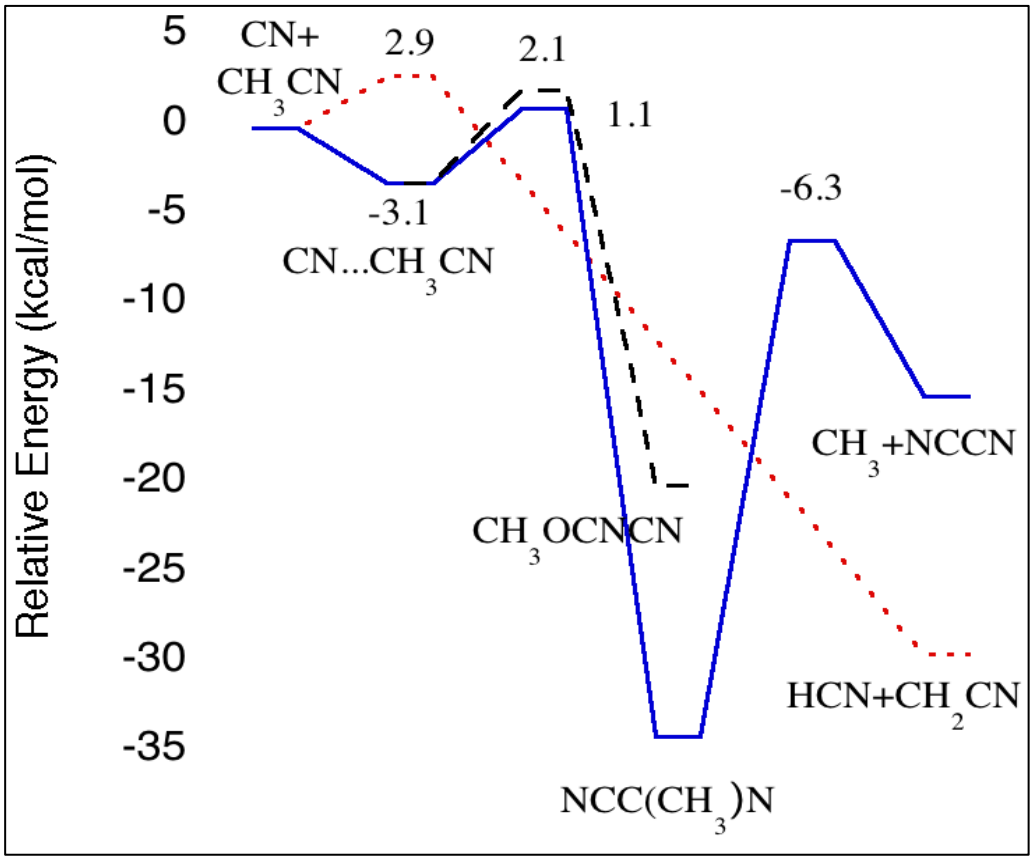


Figure 5.26 : Diagramme de surface d'énergie potentielle proposé par S. Klippenstein pour la réaction de CN + CH_3CN.

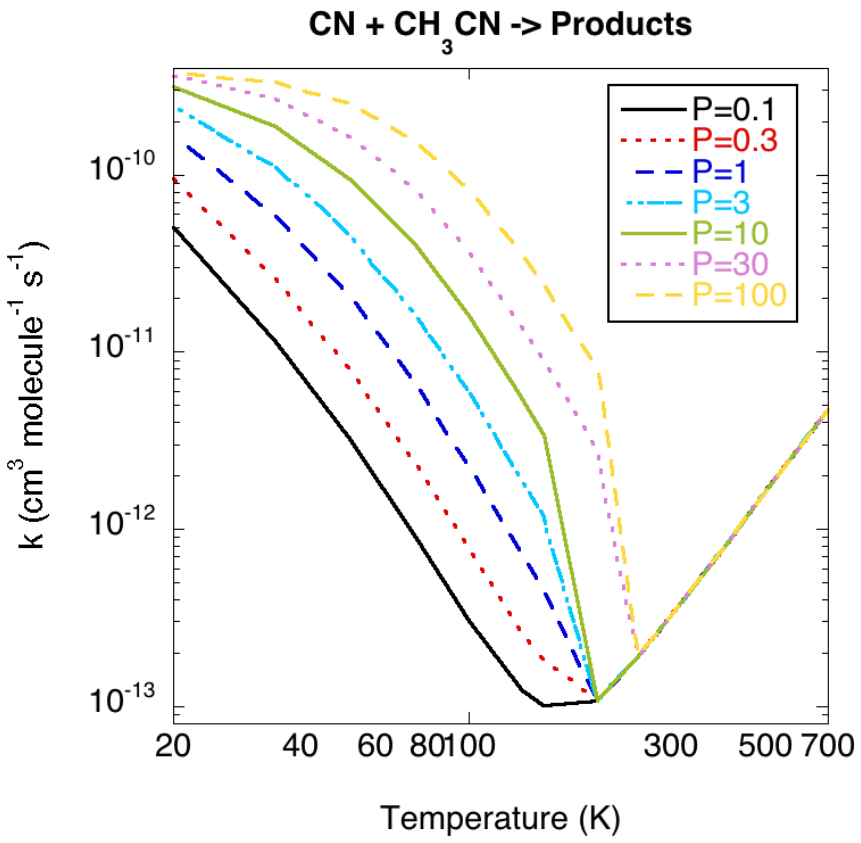


Figure 5.27 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction de CN + CH_3CN en fonction de la température à différentes pressions (mbar)

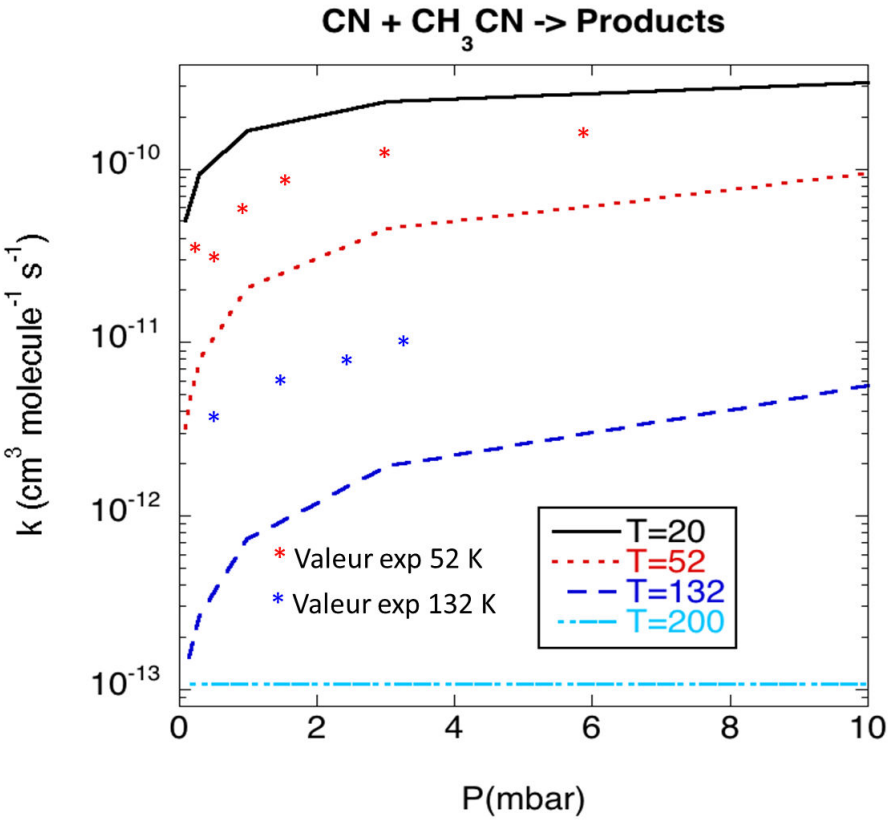


Figure 5.28 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction CN + CH3CN en fonction de la pression

Tableau 5.18 : Comparaison entre les constantes de vitesse obtenues expérimentalement et celles calculées théoriquement en fonction de la pression à 52 K et à 132 K (k exprimée en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1})

P (mbar)	$k_{exp}\times10^{-11}$	$k_{théorique}\times10^{-11}$	Rapport
52 K			
0.248	3.36	0.9	3.7
0.39	3.17	1	3.2
0.782	5.62	2	2.8
1.51	8.95	2.7	3.3
3.04	10.11	4	2.5
5.97	12.2	4.5	2.7
132 K			
0.62	0.372	0.07	5.3
1.55	0.622	0.095	6.5
2.3	0.825	0.15	5.5
3.15	1.03	0.2	5.2

5.4 Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre l'ensemble des résultats cinétiques obtenus pour des réactions impliquant le radical CN et des molécules azotées dont la méthylamine et l'acétonitrile ayant à la fois un intérêt astrophysique et astrobiologique. D'une part, j'ai étudié la cinétique des réactions d'une famille d'alkylamines (la méthylamine, la diméthylamine et la triméthylamine) pour sept températures différentes allant de 23 à 297 K. Cette étude constitue la première étude cinétique de ces réactions et vient de compléter une base de données concernant l'étude des réactions neutres-neutres à basse température. Ces réactions sont rapides, y compris à basses températures. Parmi les trois alkylamines, la méthylamine présente une légère dépendance négative en température. La diméthylamine et la triméthylamine, quant à elles, présentent une indépendance en température. La comparaison de la réactivité des trois alkylamines avec le radical CN montre que la substitution d'un atome hydrogène par un groupement méthyle n'affecte pas ou peu la réactivité avec le radical CN. Cependant, la comparaison de la réactivité de ces molécules avec celle de NH_3 montre que l'insertion d'un groupement méthyle au sein de la molécule NH_3 augmente significativement la réactivité surtout à température ambiante. Les résultats obtenus pour la réaction entre la méthylamine et CN ont été comparés avec le modèle semi-empirique de Faure qui a reproduit remarquablement bien nos valeurs. Cette même réaction a été étudiée théoriquement par l'équipe de Perugia. Elle a pu constater grâce aux calculs que cette réaction peut conduire à la formation de la cyanamide et l'aminoacétonitrile, ayant toutes les deux un intérêt astrophysique et astrobiologique. Les résultats expérimentaux et théoriques de la cinétique de CN avec la méthylamine feront l'objet d'un article à soumettre dans le journal

Phys.Chem.Chem.Phys., en cours de rédaction au moment où j'écris le manuscrit. L'ensemble des résultats expérimentaux des réactions des trois alkylamines avec le radical CN fera l'objet d'un autre article en préparation en ce moment.

Concernant la réaction entre l'acétonitrile et le radical CN, j'ai étudié la cinétique de cette réaction sur une large gamme de température allant de 23 à 354 K et en fonction de la pression à 23 K, 52 K et à 132 K. Cette étude constitue la première étude de cette réaction dans la littérature dans ces conditions. Les résultats expérimentaux ont montré qu'à $T > 200$ K, les constantes de vitesse augmentent avec la température selon la loi d'Arrhenius. A $T < 200$ K, les constantes de vitesse augmentent brusquement de deux ordres de grandeur jusqu'à 123 K et ensuite elles continuent d'augmenter mais plus progressivement. Ce comportement démontre un changement dans le mécanisme de la réaction à basse température. Ces résultats constituent les premiers résultats en terme de dépendance négative aussi significative de la température pour la réactivité de CN en phase gazeuse. On suppose que ce changement peut être attribué à une réaction termoléculaire qui est en compétition avec une réaction bimoléculaire à basse température. Les résultats d'études théoriques complémentaires à l'étude expérimentale ont suggéré que la réaction procède par trois voies différentes dont les rapports de branchement restent à déterminer. La validation de ces hypothèses mérite un travail théorique et expérimental plus poussé. L'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques fera l'objet d'un article en préparation en ce moment pour le soumettre dans un journal physico-chimique.

Bibliographie

1. Smith, I. W. M.; Herbst, E.; Chang, Q. Rapid neutral-neutral reactions at low temperatures: a new network and first results for TMC-1. *Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society* **2004,** *350* (1), 323-330.

2. McKellar, A. Comparison of the λ 3883 CN band in the spectra of comets 1940c and 1942g. *Astrophysical Journal* **1944,** *100* (1), 69-75.

3. Adams, W. S. Some Results With the Coude Spectrograph of the Mount Wilson Observatory. *Astrophysical Journal* **1941,** *93* (1), 11-23.

4. Meyer, D. M.; Jura, M. The Microwave Background Temperature at 2.64 and 1.32 Millimeters. *Astrophysical Journal* **1984,** *276* (1), L1-L3.

5. Sneden, C.; Lambert, D. L. The CN Red System in the Solar Spectrum. *Astrophysical Journal* **1982,** *259* (1), 381-391.

6. Johnson, J. R.; Fink, U.; Larson, H. P. The 0.9-2.5 Micron Spectrum of Comet West 1976 VI. *Astrophysical Journal* **1983,** *270* (2), 769-777.

7. Lis, D. C.; Mehringer, D. M.; Benford, D.; Gardner, M.; Phillips, T. G.; Bockelee-Morvan, D.; Biver, N.; Colom, P.; Crovisier, J.; Despois, D.; Rauer, H. New molecular species in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) observed with the Caltech Submillimeter Observatory. *Earth Moon and Planets* **1997,** *78* (1-3), 13-20.

8. Somerville, W. B.; Crawford, I. A. Observations of Molecules in Diffuse Interstellar Clouds. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1993,** *89* (13), 2261-2268.

9. Mauersberger, R.; Henkel, C.; Schilke, P. Molecules in External Galaxies. *Astrophysics and Space Science* **1989,** *156* (1-2), 263-267.

10. Sayah, N.; Li, X. C.; Caballero, J. F.; Jackson, W. M. Laser Induced Fluorescence Studies of CN Reactions with Alkanes, Alkenes and Substituted Aliphatic Species. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **1988,** *45* (2), 177-194.

11. Yu, T.; Yang, D. L.; Lin, M. C. Kinetics of CN Radical Reactions with Selected Cycloalkanes - CN Reactivity Towards Secondary C-H Bonds. *Chemical Physics* **1992,** *162* (2-3), 449-453.

12. Yang, D. L.; Yu, T.; Wang, N. S.; Lin, M. C. Temperature-Dependence of Cyanogen Radical Reactions with Selected Alkanes - CN Reactivities Towards Primary, Secondary and Tertiary C-H Bonds. *Chemical Physics* **1992,** *160* (2), 307-315.

13. Sims, I. R.; Queffelec, J. L.; Travers, D.; Rowe, B. R.; Herbert, L. B.; Karthauser, J.; Smith, I. W. M. Rate Constants for the Reactions of CN with Hydrocarbons at Low and Ultra-Low Temperatures. *Chemical Physics Letters* **1993,** *211* (4-5), 461-468.

14. Trevitt, A. J.; Goulay, F.; Taatjes, C. A.; Osborn, D. L.; Leone, S. R. Reactions of the CN Radical with Benzene and Toluene: Product Detection and Low-Temperature Kinetics. *Journal Of Physical Chemistry A* **2010,** *114* (4), 1749-1755.

15. Bennett, C. J.; Morales, S. B.; Le Picard, S. D.; Canosa, A.; Sims, I. R.; Shih, Y. H.; Chang, A. H. H.; Gu, X. B.; Zhang, F. T.; Kaiser, R. I. A chemical dynamics, kinetics, and theoretical study on the reaction of the cyano radical (CN; $X^2\Sigma^+$) with phenylacetylene (C_6H_5CCH; X^1A^1). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010,** *12* (31), 8737-8749.

16. Morales, S. B.; Le Picard, S. D.; Canosa, A.; Sims, I. R. Experimental measurements of low temperature rate coefficients for neutral-neutral reactions of interest for atmospheric chemistry of Titan, Pluto and Triton: Reactions of the CN radical. *Faraday Discussions* **2010,** *147*, 155-171.

17. Morales, S. B.; Bennett, C. J.; Le Picard, S. D.; Canosa, A.; Sims, I. R.; Sun, B. J.; Chen, P. H.; Chang, A. H. H.; Kislov, V. V.; Mebel, A. M.; Gu, X. B.; Zhang, F. T.; Maksyutenko, P.; Kaiser, R. I. A Crossed Molecular Beam, Low-Temperature Kinetics, and Theoretical Investigation of the Reaction of the Cyano Radical (CN) with 1,3-Butadiene (C_4H_6). A Route to Complex Nitrogen-Bearing Molecules in Low-Temperature Extraterrestrial Environments. *Astrophysical Journal* **2011,** *742* (1).

18. NIST National Institute of Standards and Technology http: www.webbook.nist.gov/chemistry. 2014.

19. Kinetic Database for Astrochemistry http: www.kida.obs.u-bordeaux1.fr. 2014.

20. Zabarnick, S.; Lin, M. C. Kinetics of CN($X^2\Sigma^+$) Radical Reactions with HCN, BrCN and CH_3CN. *Chemical Physics* **1989,** *134* (1), 185-191.

21. Yang, D. L.; Yu, T.; Lin, M. C.; Melius, C. F. CN Radical Reactions with Hydrogen Cyanide and Cyanogen - Comparison of Theory and Experiment. *Journal Of Chemical Physics* **1992,** *97* (1), 222-226.

22. Park, J.; Hershberger, J. F. Kinetics and Product Branching Ratios of the CN+NO_2 Reaction. *Journal Of Chemical Physics* **1993,** *99* (5), 3488-3493.

23. Wang, N. S.; Yang, D. L.; Lin, M. C. Kinetics of CN Radical Reactions with NO_x Between 297 K and 740 K. *Chemical Physics Letters* **1989,** *163* (6), 480-484.

24. Whyte, A. R.; Phillips, L. F. Rate of Reaction of N with CN (v=0,1). *Chemical Physics Letters* **1983,** *98* (6), 590-593.

25. Slack, M. W. Kinetics and Thermodynamics of CN Molecule .III. Shock Tube Measurement of CN Dissociation Rates. *Journal Of Chemical Physics* **1976,** *64* (1), 228-236.

26. Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J. Evaluated Kinetic Data for

Combustion Modeling. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1992,** *21* (3), 411-734.

27. Bergeat, A.; Hickson, K. M.; Daugey, N.; Caubet, P.; Costes, M. A low temperature investigation of the $N(^4S°)$ + NO reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009,** *11* (37), 8149-8155.

28. Sims, I. R.; Smith, I. W. M. Pulsed Laser Photolysis Laser-Induced Fluorescence Measurements on the Kinetics of CN(v = 0) and CN(v = 1) with O_2, NH_3 and NO Between 294 and 761 K. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions Ii* **1988,** *84*, 527-539.

29. Butterfield, M. T.; Yu, T.; Lin, M. C. Kinetics of CN Reactions with Allene, Butadiene, Propylene and Acrylonitrile. *Chemical Physics* **1993,** *169* (1), 129-134.

30. Sims, I. R.; Queffelec, J. L.; Defrance, A.; Rebrionrowe, C.; Travers, D.; Bocherel, P.; Rowe, B. R.; Smith, I. W. M. Ultralow Temperature Kinetics of Neutral-Neutral Reactions - the Technique and Results for the Reactions $CN+O_2$ Down to 13 K and $CN+NH_3$ Down to 25 K. *Journal Of Chemical Physics* **1994,** *100* (6), 4229-4241.

31. Ely, S. C. S.; Morales, S. B.; Guillemin, J. C.; Klippenstein, S. J.; Sims, I. R. Low Temperature Rate Coefficients for the Reaction CN + HC_3N. *Journal Of Physical Chemistry A* **2013,** *117* (46), 12155-12164.

32. Whyte, A. R.; Phillips, L. F. Rate of Reaction of CN (v=0,1) with N Atoms. *Bulletin des Sociétes Chimiques Belges* **1983,** *92* (6-7), 635-636.

33. Bullock, G. E.; Gordon, S.; Cooper, R.; Mulac, W. A. Reaction of Cyanogen Radicals with Ammonia. *Journal of Physical Chemistry* **1972,** *76* (14), 1931-1935.

34. Dejuan, J.; Smith, I. W. M.; Veyret, B. Pulsed Photolysis Laser-Induced Fluorescence Measurements of the Rate Constants for Reactions of the CN Radical with H_2, O_2, NH_3, HCl, HBr, and HI. *Journal of Physical Chemistry* **1987,** *91* (1), 69-72.

35. Meads, R. F.; Maclagan, R. G. A. R.; Phillips, L. F. Kinetics, Energetics, and Dynamics of the Reactions of CN with NH_3 and ND_3. *Journal of Physical Chemistry* **1993,** *97* (13), 3257-3265.

36. Bullock, G. E.; Cooper, R. Reactions of Cyanogen Radicals .II. Reactions with $(CN)_2$ and O_2. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1972,** *68* (12), 2175-2184.

37. Kratzer, A. The structure of a class of band spectra. Annalen Der Physik, Ed.; 1923; pp 72-103.

38. Jevons, W. The more refrangible band system of cyanogen as developed in active nitrogen. 1926; pp 407-441.

39. Prasad, C. V. V.; Bernath, P. F.; Frum, C.; Engleman, R. Fourier-Transform Jet Emission-Spectroscopy of the $B^2\Sigma^+$-$X^2\Sigma^+$ Transition of CN. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1992,** *151* (2), 459-473.

40. Colket, M. B. Spectroscopic Absorption-Model for CN($X^2\Sigma$-$B^2\Sigma$) - Comparison of Experiments and Theory. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **1984,** *31* (1), 7-13.

41. Kaifu, N.; Morimoto, M.; Nagane, K.; Akabane, K.; Iguchi, T.; Takagi, K. Detection of Interstellar Methylamine. *Astrophysical Journal* **1974,** (3), L135-L137.

42. Fourikis, N.; Takagi, K.; Morimoto, M. Detection of Interstellar Methylamine by Its $2_{02} \rightarrow 1_{10}$ A_a-State Transition. *Astrophysical Journal* **1974,** (3), L139-L141.

43. Turner, B. E. A Molecular Line Survey of Sagittarius B2 and Orion-KL from 70 to 115GHz .I. the Observational Data. *Astrophysical Journal Supplement Series* **1989,** *70* (3), 539-622.

44. Nummelin, A.; Bergman, P.; Hjalmarson, A.; Friberg, P.; Irvine, W. M.; Millar, T. J.; Ohishi, M.; Saito, S. A three-position spectral line survey of Sagittarius B2 between 218 and 263 GHz. I. The observational data. *Astrophysical Journal Supplement Series* **1998,** *117* (2), 427-529.

45. Halfen, D.; Ilyushin, V., V; Ziurys, L. Insights Into Surface Hydrogenation in the Interstellar Medium: Observations of Methanimine and Methyl Amine in Sgr B2(N). *Astrophysical Journal* **2013,** *767* (1).

46. Sandford, S. A.; Aleon, J.; Alexander, C. M. O.; Araki, T.; Bajt, S.; Baratta, G. A.; Borg, J.; Bradley, J. P.; Brownlee, D. E.; Brucato, J. R.; Burchell, M. J.; Busemann, H.; Butterworth, A.; Clemett, S. J.; Cody, G.; Colangeli, L.; Cooper, G.; d'Hendecourt, L.; Djouadi, Z.; Dworkin, J. P.; Ferrini, G.; Fleckenstein, H.; Flynn, G. J.; Franchi, I. A.; Fries, M.; Gilles, M. K.; Glavin, D. P.; Gounelle, M.; Grossemy, F.; Jacobsen, C.; Keller, L. P.; Kilcoyne, A. L. D.; Leitner, J.; Matrajt, G.; Meibom, A.; Mennella, V.; Mostefaoui, S.; Nittler, L. R.; Palumbo, M. E.; Papanastassiou, D. A.; Robert, F.; Rotundi, A.; Snead, C. J.; Spencer, M. K.; Stadermann, F. J.; Steele, A.; Stephan, T.; Tsou, P.; Tyliszczak, T.; Westphal, A. J.; Wirick, S.; Wopenka, B.; Yabuta, H.; Zare, R. N.; Zolensky, M. E. Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* **2006,** *314* (5806), 1720-1724.

47. Glavin, D. P.; Dworkin, J. P.; Sandford, S. A. Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science* **2008,** *43* (1-2), 399-413.

48. Godfrey, P. D.; Brown, R. D.; Robinson, B. J.; Sinclair, M. W. Discovery of Interstellar Methanimine (Formaldimine). *Astrophysical Letters & Communications* **1973,** *13* (2), 119-121.

49. Theule, P.; Borget, F.; Mispelaer, F.; Danger, G.; Duvernay, F.; Guillemin, J.; Chiavassa, T. Hydrogenation of solid hydrogen cyanide HCN and

methanimine CH_2NH at low temperature. *Astronomy & Astrophysics* **2011,** *534*.

50. Woodall, J.; Agundez, M.; Markwick-Kemper, A.; Millar, T. The UMIST database for astrochemistry 2006. *Astronomy & Astrophysics* **2007,** *466* (3), 1197-U203.

51. Leung, C. M.; Herbst, E.; Huebner, W. F. Synthesis of Complex-Molecules in Dense Interstellar Clouds Via Gas-Phase Chemistry - A Pseudo Time-Dependent Calculation. *Astrophysical Journal Supplement Series* **1984,** *56* (2), 231-256.

52. Herbst, E. The Rate of the Radiative Association Reaction Between CH_3^+ and NH_3 and Its Implications for Interstellar Chemistry. *Astrophysical Journal* **1985,** *292* (2), 484-486.

53. Maeda, S.; Ohno, K. Generation mechanisms of amino acids in interstellar space via reactions between closed-shell species: Significance of higher energy isomers in molecular evolution. *Astrophysical Journal* **2006,** *640* (2), 823-828.

54. Ogura, K.; Migita, C. T.; Yamada, T. Photochemical Formation of Methylamine and Ethylenediamine from Gas-Mixtures of Methane, Ammonia, and Water. *Chemistry Letters* **1988,** (9), 1563-1566.

55. Gardner, E. P.; Mcnesby, J. R. Methylamine Formation in the Vacuum Ultraviolet Photolysis of Methane and Ammonia Mixtures. *Journal of Photochemistry* **1980,** *13* (4), 353-356.

56. Bossa, J. B.; Duvernay, F.; Theule, P.; Borget, F.; d'Hendecourt, L.; Chiavassa, T. Methylammonium methylcarbamate thermal formation in interstellar ice analogs: a glycine salt precursor in protostellar environments. *Astronomy & Astrophysics* **2009,** *506* (2), 601-608.

57. Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Storey, J. W. V.; Bassez, M. P.; Robinson, B. J.; Batchelor, R. A.; Mcculloch, M. G.; Rydbeck, O. E. H.; Hjalmarson, A. G. Search for Inter-Stellar Glycine. *Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society* **1979,** *186* (1), 5-8.

58. Combes, F.; Nguyen-Q-Rieu; Wlodarczak, G. Search for interstellar glycine. *Astronomy & Astrophysics* **1996,** *308* (2), 618-622.

59. Snyder, L. E.; Hollis, J. M.; Suenram, R. D.; Lovas, F. J.; Brown, L. W.; Buhl, D. An Extensive Galactic Search for Conformer-II Glycine. *Astrophysical Journal* **1983,** *268* (1), 123-128.

60. Ceccarelli, C.; Loinard, L.; Castets, A.; Faure, A.; Lefloch, B. Search for glycine in the solar type protostar IRAS 16293-2422. *Astronomy & Astrophysics* **2000,** *362* (3), 1122-1126.

61. Hollis, J. M.; Pedelty, J. A.; Boboltz, D. A.; Liu, S. Y.; Snyder, L. E.; Palmer, P.; Lovas, F. J.; Jewell, P. R. Kinematics of the Sagittarius B2(N-LMH) molecular core. *Astrophysical Journal* **2003,** *596* (2), L235-L238.

62. Ge, X. L.; Wexler, A. S.; Clegg, S. L. Atmospheric amines - Part I. A review. *Atmospheric Environment* **2011,** *45* (3), 524-546.

63. Schade, G. W.; Crutzen, P. J. Emission of Aliphatic-Amines from Animal Husbandry and Their Reactions - Potential Source of N_2O and HCN. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1995,** *22* (3), 319-346.

64. Zabarnick, S.; Fleming, J. W.; Lin, M. C. Kinetics of Methylidyne (CH $X^2\Pi$) Radical Reactions with Ammonia and Methylamines. *Chemical Physics* **1989,** *132* (3), 407-411.

65. Nielsen, C. J.; Herrmann, H.; Weller, C. Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS). *Chemical Society Reviews* **2012,** *41* (19), 6684-6704.

66. Atkinson, R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds .I. Alkanes and alkenes. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1997,** *26* (2), 215-290.

67. Atkinson, R.; Perry, R. A.; Pitts, J. N. Rate Constants for Reaction of OH Radical with CH_3SH and CH_3NH_2 Over Temperature-Range 299-426 K. *Journal Of Chemical Physics* **1977,** *66* (4), 1578-1581.

68. Atkinson, R.; Perry, R. A.; Pitts, J. N. Rate Constants for Reactions of OH Radical with $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, and $C_2H_5NH_2$ Over Temperature-Range 298-426 K. *Journal Of Chemical Physics* **1978,** *68* (4), 1850-1853.

69. Carl, S. A.; Crowley, J. N. Sequential two (blue) photon absorption by NO_2 in the presence of H_2 as a source of OH in pulsed photolysis kinetic studies: Rate constants for reaction of OH with CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, and $C_2H_5NH_2$ at 295 K. *Journal Of Physical Chemistry A* **1998,** *102* (42), 8131-8141.

70. Onel, L.; Thonger, L.; Blitz, M.; Seakins, P.; Bunkan, A.; Solimannejad, M.; Nielsen, C. Gas-Phase Reactions of OH with Methyl Amines in the Presence or Absence of Molecular Oxygen. An Experimental and Theoretical Study. *Journal Of Physical Chemistry A* **2013,** *117* (41), 10736-10745.

71. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. Branching ratios of aliphatic amines plus OH gas-phase reactions: A variational transition-state theory study. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008,** *4* (2), 322-327.

72. Tian, W.; Wang, W. L.; Zhang, Y.; Wang, W. N. Direct Dynamics Study on the Mechanism and the Kinetics of the Reaction of CH_3NH_2 With OH. *International Journal of Quantum Chemistry* **2009,** *109* (7), 1566-1575.

73. Pitts, J. N.; Grosjean, D.; Vancauwenberghe, K.; Schmid, J. P.; Fitz, D. R. Photo-Oxidation of Aliphatic-Amines Under Simulated Atmospheric Conditions - Formation of Nitrosamines, Nitramines, Amides, and Photo-Chemical Oxidant. *Environmental Science & Technology* **1978,** *12* (8), 946-953.

74. Lindley, C. R. C.; Calvert, J. G.; Shaw, J. H. Rate Studies of the Reactions of the (Ch3)2N Radical with O2, No, and No2. *Chemical Physics Letters* **1979,** *67* (1), 57-62.

75. Tuazon, E. C.; Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Arey, J. Kinetics and Products of the Gas-Phase Reactions of O_3 with Amines and Related-Compounds. *Research on Chemical Intermediates* **1994,** *20* (3-5), 303-320.

76. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics;* 84th ed.; 2003.

77. Miller, S. L. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* **1953,** *117* (3046), 528-529.

78. Belloche, A.; Menten, K. M.; Comito, C.; Muller, H. S. P.; Schilke, P.; Ott, J.; Thorwirth, S.; Hieret, C. Detection of amino acetonitrile in Sgr B2(N). *Astronomy & Astrophysics* **2008,** *482* (1), 179-U37.

79. Danger, G.; Bossa, J. B.; de Marcellus, P.; Borget, F.; Duvernay, F.; Theule, P.; Chiavassa, T.; d'Hendecourt, L. Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ices analogs: acetonitrile and amino acetonitrile. *Astronomy & Astrophysics* **2011,** *525*.

80. Danger, G.; Borget, F.; Chomat, M.; Duvernay, F.; Theule, P.; Guillemin, J. C.; d'Hendecourt, L. L.; Chiavassa, T. Experimental investigation of aminoacetonitrile formation through the Strecker synthesis in astrophysical-like conditions: reactivity of methanimine (CH_2NH), ammonia (NH_3), and hydrogen cyanide (HCN). *Astronomy & Astrophysics* **2011,** *535*.

81. Talbi, D.; Smith, I. W. A theoretical analysis of the reaction between CN radicals and NH_3. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009,** *11* (38), 8477-8483.

82. Donahue, N.; Clarke, J.; Anderson, J. Predicting radical-molecule barrier heights: The role of the ionic surface. *Journal Of Physical Chemistry A* **1998,** *102* (48), 3923-3933.

83. Smith, I. W. M.; Sage, A. M.; Donahue, N. M.; et al.
The temperature-dependence of rapid low temperature reactions: experiment, understanding and prediction. *Faraday Discussions* **2006,** *133*, 137-156.

84. Faure, A.; Vuitton, V.; Thissen, R.; Wiesenfeld, L. A Semiempirical Capture Model for Fast Neutral Reactions at Low Temperature. *Journal Of Physical Chemistry A* **2009,** *113* (49), 13694-13699.

85. STOECKLIN, T.; DATEO, C.; CLARY, D. RATE-CONSTANT CALCULATIONS ON FAST DIATOM DIATOM REACTIONS. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1991,** *87* (11), 1667-1679.

86. Clary, D. *Theory of reactive collisions at low temperatures rate coefficients in astrochemistry;* K.A. Publishers ed.; 1988.

87. Clary, D. Fast Chemical Reactions - Theory Challenges Experiment. *Annual Review of Biochemistry, Section C: Physical Chemistry* **1990,** *41*, 61.

88. Clary, D. Calculations of Rate Constants for Ion Molecule Reactions using a Combined Capture and Centrifugal Sudden Approximation. *Molecular Physics* **1985,** *54* (3), 605-618.

89. Turner, B. E.; Kislyakov, A. G.; Liszt, H. S.; Kaifu, N. Microwave Detection of Interstellar Cyanamide. *Astrophysical Journal* **1975,** *201* (3), L149-L152.

90. Maryanoff, C. A.; Stanzione, R. C.; Plampin, J. N.; Mills, J. E. A Convenient Synthesis of Guanidines from Thioureas. *Journal Of Organic Chemistry* **1986,** *51* (10), 1882-1884.

91. Davis, T. L. Guanidine nitrate. *Organic Syntheses* **1927,** *7*, 46-48.

92. Kampf, A. The representation of aromatic subsituted guanidine from cyanamide. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1904,** *37*, 1681-1684.

93. Steiner, P. A.; Gordy, W. Precision Measurement of Dipole Moments and Other Spectral Constants of Normal and Deuterated Methyl Fluoride and Methyl Cyanide. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1966,** *21* (3), 291-&.

94. http://www.**inrs**.fr/default/dms/**inrs**/.../TI-FT-61/ft61.pdf. 2014.

95. Loren, R. B.; Mundy, L. G. The Methyl Cyanide Hot and Warm Cores in Orion - Statistical Equilibrium Excitation Models of A Symmetric-Top Molecule. *Astrophysical Journal* **1984,** *286* (1), 232-251.

96. Solomon, P. M.; Jefferts, K. B.; Penzias, A. A.; Wilson, R. W. Detection of Millimeter Emission Lines from Interstellar Methyl Cyanide. *Astrophysical Journal* **1971,** *168* (3), L107-L110.

97. Habing, R. J.; Macdonald, G. H. Methyl Cyanide in Orion-KL. *Astronomy & Astrophysics* **1991,** *252* (2), 705-711.

98. Minh, Y. C.; Irvine, W. M.; Ohishi, M.; Ishikawa, S.; Saito, S.; Kaifu, N. Measurement of the Methyl Cyanide E/A Ratio in TMC-1. *Astronomy & Astrophysics* **1993,** *267* (1), 229-232.

99. Codella, C.; Benedettini, M.; Beltran, M. T.; Gueth, F.; Viti, S.; Bachiller, R.; Tafalla, M.; Cabrit, S.; Fuente, A.; Lefloch, B. Methyl cyanide as tracer of bow shocks in L1157-B1. *Astronomy & Astrophysics* **2009,** *507* (2), L25-L28.

100. Churchwell, E.; Walmsley, C. M.; Wood, D. O. S. Hot, Dense, Molecular Gas Associated with Ultracompact H_{II} Regions. *Astronomy & Astrophysics* **1992,** *253* (2), 541-556.

101. Remijan, A.; Shiao, Y. S.; Friedel, D. N.; Meier, D. S.; Snyder, L. E. A survey of large molecules of biological interest toward selected high-mass star-forming regions. *Astrophysical Journal* **2004,** *617* (1), 384-398.

102. Olmi, L.; Cesaroni, R.; Walmsley, C. M. Ammonia and Methyl Cyanide in Hot Cores. *Astronomy & Astrophysics* **1993,** *276* (2), 489-506.

103. Kalenskii, S. V.; Promislov, V. G.; Alakoz, A. V.; Winnberg, A.; Johansson, L. E. B. Probing the properties of methyl cyanide sources. *Astronomy & Astrophysics* **2000,** *354* (3), 1036-1040.

104. Olmi, L.; Cesaroni, R.; Neri, R.; Walmsley, C. M. High resolution CH_3CN observations towards hot cores. *Astronomy & Astrophysics* **1996,** *315* (3), 565-577.

105. Blake, G. A.; Sutton, E. C.; Masson, C. R.; Phillips, T. G. Molecular Abundances in OMC-1 the Chemical Composition of Interstellar Molecular Clouds and the Influence of Massive Star Formation. *Astrophysical Journal* **1987,** *315* (2), 621-645.

106. Olmi, L.; Cesaroni, R.; Walmsley, C. M. CH_3CN towards G10.47+0.03 and G31.41+0.31. *Astronomy & Astrophysics* **1996,** *307* (2), 599-608.

107. Akeson, R. L.; Carlstrom, J. E. Lifetimes of ultracompact H_{II} regions: High resolution methyl cyanide observations. *Astrophysical Journal* **1996,** *470* (1), 528-536.

108. Wilner, D. J.; Wright, M. C. H.; Plambeck, R. L. Maps of 92 GHz Methyl Cyanide Emission in Orion-KL. *Astrophysical Journal* **1994,** *422* (2), 642-651.

109. Willacy, K.; Williams, D. A.; Minh, Y. C. Gas Grain Interactions and the E/A Ratio of Methyl Cyanide in TMC-1. *Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society* **1993,** *263* (3), L40-L42.

110. Remijan, A. J.; Milam, S. N.; Womack, M.; Apponi, A. J.; Ziurys, L. M.; Wyckoff, S.; A'Hearn, M. F.; de Pater, I.; Forster, J. R.; Friedel, D. N.; Palmer, P.; Snyder, L. E.; Veal, J. M.; Woodney, L. M.; Wright, M. C. H. The Distribution, Excitation, and Formation of Cometary Molecules: Methanol, Methyl Cyanide, and Ethylene Glycol. *Astrophysical Journal* **2008,** *689* (1), 613-621.

111. Geiss, J.; Altwegg, K.; Balsiger, H.; Graf, S. Rare atoms, molecules and radicals in the coma of P/Halley. *Space Science Reviews* **1999,** *90* (1-2), 253-268.

112. Ulich, B. L.; Conklin, E. K. Detection of Methyl Cyanide in Comet-Kohoutek. *Nature* **1974,** *248* (5444), 121-122.

113. Nixon, C. A.; Achterberg, R. K.; Teanby, N. A.; Irwin, P. G. J.; Flaud, J. M.; Kleiner, I.; Dehayem-Kamadjeu, A.; Brown, L. R.; Sams, R. L.; Bezard, B.; Coustenis, A.; Ansty, T. M.; Mamoutkine, A.; Vinatier, S.; Bjoraker, G. L.; Jennings, D. E.; Romani, P. N.; Flasar, F. M. Upper limits for undetected trace species in the stratosphere of Titan. *Faraday Discussions* **2010,** *147*, 65-81.

114. Singh, H. B.; Salas, L.; Herlth, D.; Kolyer, R.; Czech, E.; Viezee, W.; Li, Q.; Jacob, D. J.; Blake, D.; Sachse, G.; Harward, C. N.; Fuelberg, H.; Kiley, C. M.; Zhao, Y.; Kondo, Y. In situ measurements of HCN and CH_3CN over the Pacific Ocean: Sources, sinks, and budgets. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **2003,** *108* (D20).

115. Hamm, S.; Warneck, P. The Interhemispheric Distribution and the Budget of Acetonitrile in the Troposphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **1990,** *95* (D12), 20593-20606.

116. Becker, K. H.; Ionescu, A. Acetonitrile in the Lower Troposphere. *Geophysical Research Letters* **1982,** *9* (12), 1349-1351.

117. Snider, J. R.; Dawson, G. A. Surface Acetonitrile Near Tucson, Arizona. *Geophysical Research Letters* **1984,** *11* (3), 241-242.

118. Livesey, N. J.; Waters, J. W.; Khosravi, R.; Brasseur, G. P.; Tyndall, G. S.; Read, W. G. Stratospheric CH_3CN from the UARS microwave limb sounder. *Geophysical Research Letters* **2001,** *28* (5), 779-782.

119. Schneider, J.; Burger, V.; Arnold, F. Methyl cyanide and hydrogen cyanide measurements in the lower stratosphere: Implications for methyl cyanide sources and sinks. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **1997,** *102* (D21), 25501-25506.

120. Arijs, E.; Nevejans, D.; Ingels, J. Stratospheric Positive-Ion Composition Measurements and Acetonitrile Detection - A Consistent Picture. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1987,** *81*, 15-31.

121. Livesey, N. J.; Fromm, M. D.; Waters, J. W.; Manney, G. L.; Santee, M. L.; Read, W. G. Enhancements in lower stratospheric CH_3CN observed by the upper atmosphere research satellite microwave limb sounder following boreal forest fires. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **2004,** *109* (D6).

122. Kalenskii, S. V.; Promislov, V. G.; Alakoz, A. V.; Winnberg, A.; Johansson, L. E. B. Determination of molecular gas properties using methyl cyanide lines. *Astronomy Reports* **2000,** *44* (11), 725-737.

123. Duvernay, F.; Chatron-Michaud, P.; Borget, F.; Birney, D. M.; Chiavassa, T. Photochemical dehydration of acetamide in a cryogenic matrix. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007,** *9* (9), 1099-1106.

124. Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Remijan, A. J.; Jewell, P. R.; Ilyushin, V. V.; Kleiner, I. Detection of acetamide (CH_3CONH_2): The largest interstellar molecule with a peptide bond. *Astrophysical Journal* **2006,** *643* (1), L25-L28.

125. Hudson, R. L.; Moore, M. H.; Dworkin, J. P.; Martin, M. P.; Pozun, Z. D. Amino Acids from Ion-Irradiated Nitrile-Containing Ices. *Astrobiology* **2008,** *8* (4), 771-779.

126. Motoki, Y.; Tsunoda, Y.; Ozeki, H.; Kobayashi, K. Submillimeter-Wave Spectrum of Aminoacetonitrile and Its Deuterated Isotopologues, Possible Precursors of the Simplest Amino Acid Glycine. *Astrophysical Journal Supplement Series* **2013,** *209* (2).

127. Lee, S. H.; Chin, C. H.; Chen, W. K.; Huang, W. J.; Hsieh, C. C. Exploring the dynamics of reaction $N(D^2) + C_2H_4$ with crossed molecular-beam experiments

and quantum-chemical calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011,** *13* (18), 8515-8525.

128. Hamm, S.; Hahn, J.; Helas, G.; Warneck, P. Acetonitrile in the Troposphere - Residence Time Due to Rainout and Uptake by the Ocean. *Geophysical Research Letters* **1984,** *11* (12), 1207-1210.

129. Lobert, J. M.; Scharffe, D. H.; Hao, W. M.; Crutzen, P. J. Importance of Biomass Burning in the Atmospheric Budgets of Nitrogen-Containing Gases. *Nature* **1990,** *346* (6284), 552-554.

130. Holzinger, R.; Warneke, C.; Hansel, A.; Jordan, A.; Lindinger, W.; Scharffe, D. H.; Schade, G.; Crutzen, P. J. Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide. *Geophysical Research Letters* **1999,** *26* (8), 1161-1164.

131. Poulet, G.; Laverdet, G.; Jourdain, J. L.; Lebras, G. Kinetic-Study of the Reactions of Acetonitrile with Cl and OH Radicals. *Journal of Physical Chemistry* **1984,** *88* (25), 6259-6263.

132. Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D. Products of the chlorine-atom- and hydroxyl-radical-initiated oxidation of CH_3CN. *Journal Of Physical Chemistry A* **2001,** *105* (22), 5380-5384.

133. Hynes, A. J.; Wine, P. H. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Hydroxyl Radicals with Acetonitrile Under Atmospheric Conditions. *Journal of Physical Chemistry* **1991,** *95* (3), 1232-1240.

134. Harris, G. W.; Kleindienst, T. E.; Pitts, J. N. Rate Constants for the Reaction of OH Radicals with CH_3CN, C_2H_5CN and CH_2=CHCN in the Temperature-Range 298 K - 424 K. *Chemical Physics Letters* **1981,** *80* (3), 479-483.

135. Galano, A. Mechanism of OH radical reactions with HCN and CH_3CN: OH regeneration in the presence of O_2. *Journal Of Physical Chemistry A* **2007,** *111* (23), 5086-5091.

136. Cantrell, C. A.; Davidson, J. A.; Shetter, R. E.; Anderson, B. A.; Calvert, J. G. Reactions of NO_3 and N_2O_5 with Molecular-Species of Possible Atmospheric Interest. *Journal of Physical Chemistry* **1987,** *91* (23), 6017-6021.

137. Nizamov, B.; Leone, S. R. Kinetics of C_2H reactions with hydrocarbons and nitriles in the 104-296 K temperature range. *Journal Of Physical Chemistry A* **2004,** *108* (10), 1746-1752.

138. Hoobler, R. J.; Leone, S. R. Rate coefficients for reactions of ethynyl radical (C_2H) with HCN and CH_3CN: Implications for the formation of complex nitriles on Titan. *Journal of Geophysical Research-Planets* **1997,** *102* (E12), 28717-28723.

139. Sun, J. Y.; Tang, Y. Z.; Sun, H.; Jia, X. J.; Pan, X. M.; Pan, Y. R.; Wang, R. S. Theoretical study of the reaction of ethynyl radical with acetonitrile. *Theoretical Chemistry Accounts* **2008,** *121* (1-2), 33-41.

140. Dojcansk, J.; Heinrich, J. Saturated Vapor-Pressure of Acetonitrile. *Chemicke Zvesti* **1974,** *28* (2), 157-159.

141. Shannon, R. J.; Taylor, S.; Goddard, A.; Blitz, M. A.; Heard, D. E. Observation of a large negative temperature dependence for rate coefficients of reactions of OH with oxygenated volatile organic compounds studied at 86-112 K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010,** *12* (41), 13511-13514.

142. Shannon, R. J.; Caravan, R. L.; Blitz, M. A.; Heard, D. E. A combined experimental and theoretical study of reactions between the hydroxyl radical and oxygenated hydrocarbons relevant to astrochemical environments. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014,** *16* (8), 3466-3478.

143. Caralp, F.; Forst, W.; Henon, E.; Bergeat, A.; Bohr, F. Tunneling in the reaction of acetone with OH. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006,** *8* (9), 1072-1078.

144. Troe, J.; Ushakov, V. G. Representation of "Broad" Falloff Curves for Dissociation and Recombination Reactions. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2014,** *228* (1), 1-10.

145. Jurgen Troe; Hippler Horst *Private Communication;* 2014.

146. Troe, J. Statistical Adiabatic Channel Model for Ion Molecule Capture Processes. *Journal Of Chemical Physics* **1987,** *87* (5), 2773-2780.

147. Lindemann, F.; Arrhenius, S. Z.; Langmuir, I.; Dhar, N.; Lewis, W. Discussion on the radiation theory of chemical action. *Transactions of the Faraday Society* **1922,** *17*, 598-606.

148. Hinshelwood, C. N. On the theory of unimolecular reactions. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Containing Papers of A Mathematical and Physical Character* **1926,** *113* (763), 230-233.

149. Troe, J. Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory. *Journal of Physical Chemistry* **1979,** *83* (1), 114-126.

150. Gilbert, R. G.; Luther, K.; Troe, J. Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-Off Range .II. Weak Collision Rate Constants. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1983,** *87* (2), 169-177.

Annexe Chapitre 5

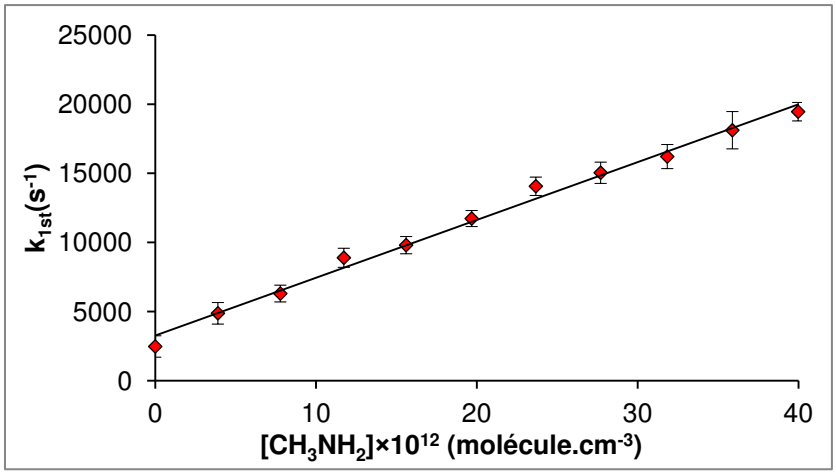
Annexe 5.1 : Liste des tuyères disponibles à Rennes (en rouge : conditions de tuyères validées durant ma thèse)

Tjet/K	Nom tuyère	Gaz porteur	P_{ch} (mbar)	P_{res} (mbar)	Db (l/mn.atm)	Densité (10^{16} cm^{-3})	Vitesse (10^4 cm/s)	T hydro (µs)
168	**He 160K**	Ar	2.17	8.61	19.5	9.01	3.62	497.41
152.1	**He 160K**	Ar	1.666	8.51	19.3	7.72	3.83	495.64
141.1	**He160K**	Ar	1.45	8.62	19.5	6.95	3.98	577.94
137.2	**$N_2$170K**	Ar	0.165	1.23	34.1	0.916	4.10	658.75
136.2	**He160K**	Ar	2.36	15.83	37.3	11.92	4.08	440.77
135.3	**He160K**	Ar	1.606	11.2	26.4	8.4	4.07	540.51
132.9	**He120K**	Ar	0.62	4.68	8.1	3.39	4.10	317.20
132.9	**He160K**	Ar	1.55	11.2	26.4	8.2	4.10	561.21
132.7	**He160K**	Ar	3.15	22.4	52.3	16.5	4.10	376.05
131.5	**He160K**	Ar	1.5	11.2	26.4	8.01	4.14	579.61
131.3	**He160K**	Ar	2.3	17.2	41.6	12.37	4.12	485.88
129.2	**He160K**	Ar	4.74	36.8	95.1	25.86	4.15	409.97
97.4	**He 120K**	Ar	2.16	33.32	61.4	15.45	4.52	531.11
53.9	**Ar50K2.7**	Ar	3.04	209	78.9	40.1	4.99	521.29
52.8	**Ar50K1.3**	Ar	1.508	108.7	64.5	20.2	5.03	556.53
52.4	**Ar50K5.3**	Ar	5.97	448	84.9	82.1	5.01	279.32
52.4	**Ar12K**	Ar	0.248	19.17	25.8	3.48	5.03	1094.41
52.3	**Ar50K0.7**	Ar	0.782	56.34	42.3	10.3	5.01	599.12
52.2	**Ar50K0.3**	Ar	0.39	28.2	43.9	5.15	5.02	817.39
44.5	**Ar45K**	Ar	0.17	20.45	48.9	2.92	5.10	215.56
43.9	**Ar12K**	Ar	0.51	59	0	8.2	5.11	1175.19
30.7	**Ar28K**	Ar	0.082	23.24	15.3	1.9	5.28	151.51
27	**Ar25K**	Ar	0.219	89.9	0	6.12	5.27	208.69
26.6	**Ar25K40**	Ar	0.176	67.9	42.3	4.56	5.26	1017.00
300	**He300**	He	0.95	0.95	19.44	2.45	10.19	0.00
157.5	**He160K**	He	3.06	13.67	90.6	13	11.97	91.92
123	**He120K**	He	2.28	19.3	100.1	12.7	13.32	120.15
88.3	**AR50K2.7**	He	3.45	70.3	80.2	27.42	14.71	95.16
71.6	**AR50K0.3**	He	0.64	21.2	97.7	6.01	15.34	162.98
49.1	**Ar7K**	He	0.77	63.41	67	10.4	15.96	150.37
37.8	**He40K**	He	0.205	31.28	41.1	3.53	16.28	49.13
36.1	**He36K**	He	0.293	50.42	84.7	5.28	16.37	193.91
29.4	**He30K**	He	0.208	59.8	41.2	4.64	16.60	36.15

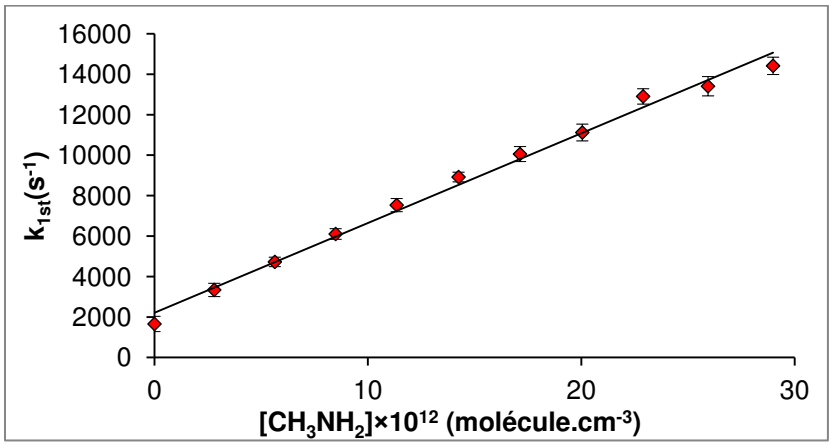
25	**Ar15K**	He	0.26	111.82	52.3	6.82	16.69	71.91
24.1	**He6K**	He	0.63	336	93.4	18.3	16.87	195.56
22.9	**He25K**	He	0.165	88.2	53.4	4.73	16.79	103.65
12.9	**Ar7K**	He	0.189	15.28	34.7	10	8.14	307.17
169.7	**$N_2$170K**	N2	0.132	0.94	25.2	0.572	5.10	921.63
145.4	**He120K**	N2	1.92	22.3	45.1	9.23	5.58	412.12
84.6	**Ae45K**	N2	0.19	15.55	40	1.66	6.60	166.63
74.5	**$N_2$70K**	N2	0.174	21.48	36.6	1.67	6.76	184.97
71.5	**Ar7K**	N2	0.61	83.65	32.9	5.79	6.83	761.65
61	**He 6K**	N2	0.184	41.75	3.95	2.02	6.94	187.24
47.7	**$N_2$45K**	N2	0.18	107.3	38.4	2.74	7.17	795.24

Annexe 5.2 : Liste des courbes de second ordre pour les trois alkylamines avec le radical CN sur la gamme de température allant de 23 à 297 K

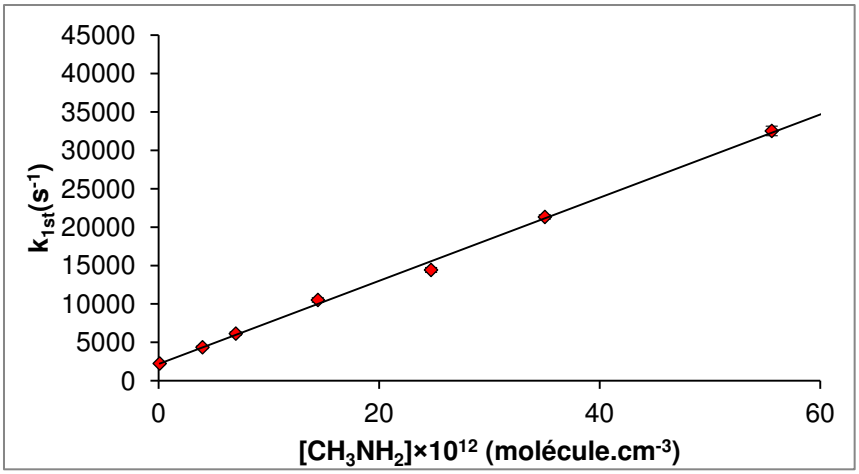
➢ CH_3NH_2+CN



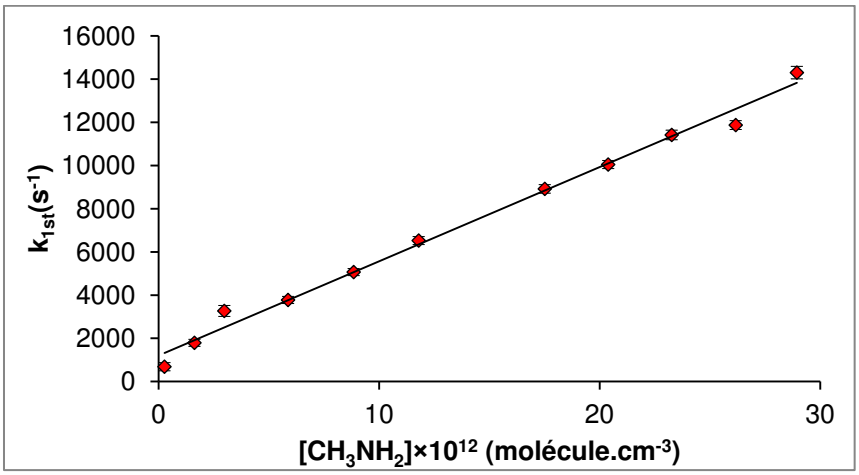
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3NH_2 à 22.9 K dans Hélium [He]= 4.73×10^{16} cm^{-3}



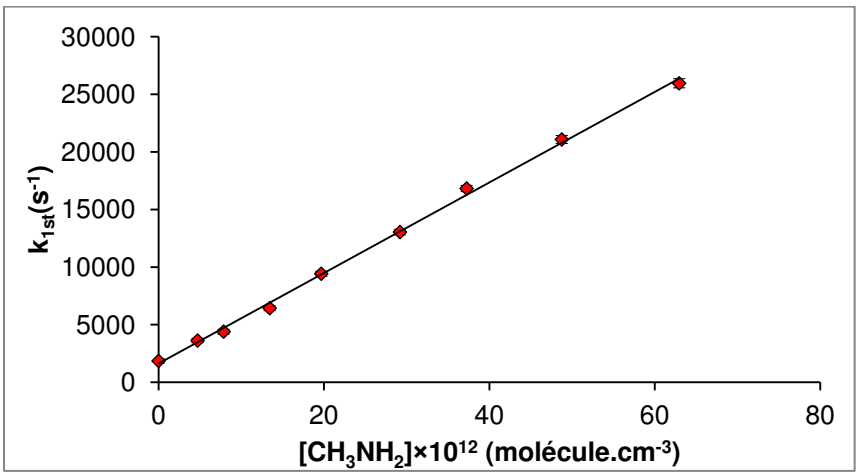
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3NH_2 à 36.1 K dans Hélium [He]= 5.28×10^{16} cm^{-3}



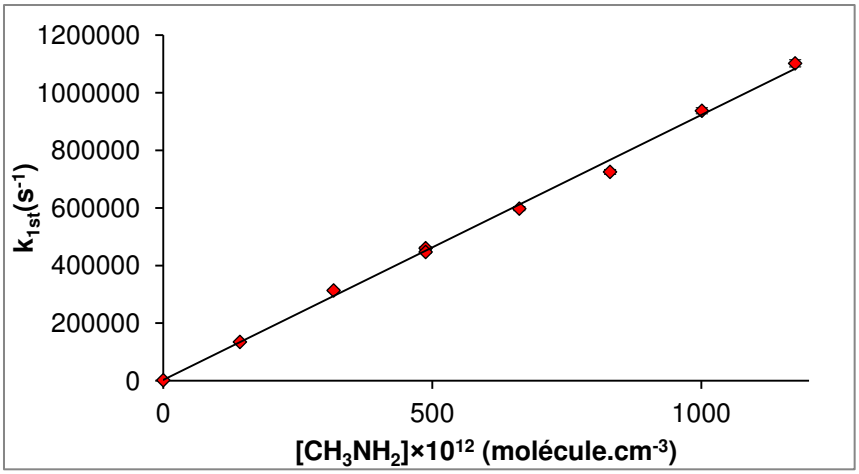
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3NH_2 à 49.1 K dans Hélium [He]= 10.4×10^{16} cm^{-3}



Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3NH_2 à 71.6 K dans Hélium [He]= 6.01×10^{16} cm^{-3}

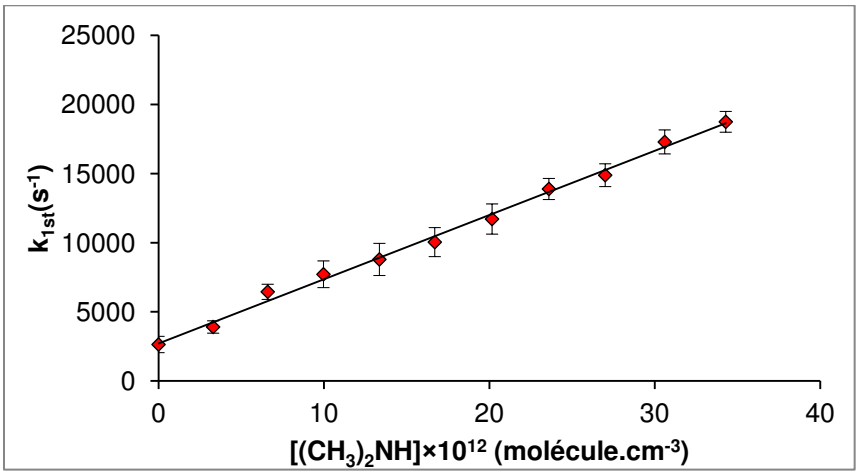


Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3NH_2 à 123 K dans Hélium [He]= 12.7×10^{16} cm^{-3}

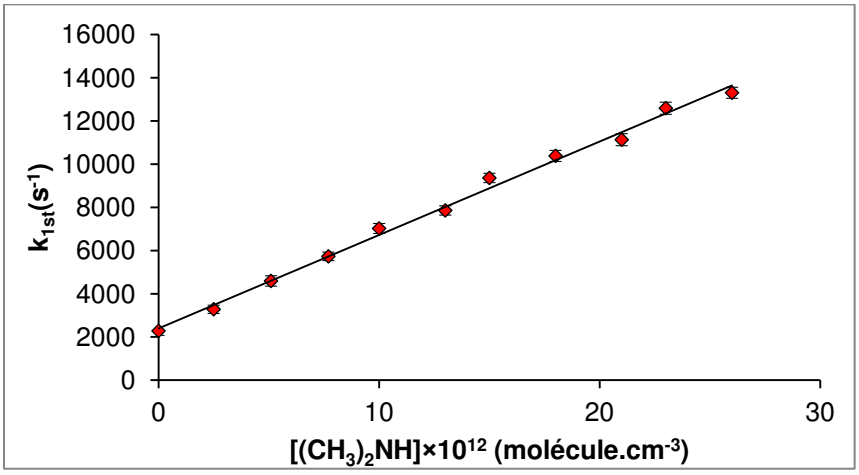


Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3NH_2 à 297 K dans Hélium [He]= 13.55×10^{16} cm^{-3}

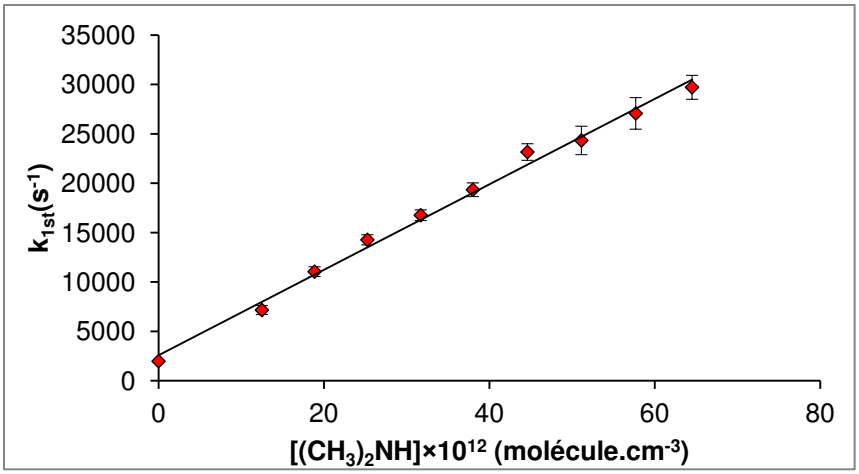
➢ $(CH_3)_2NH$ + CN



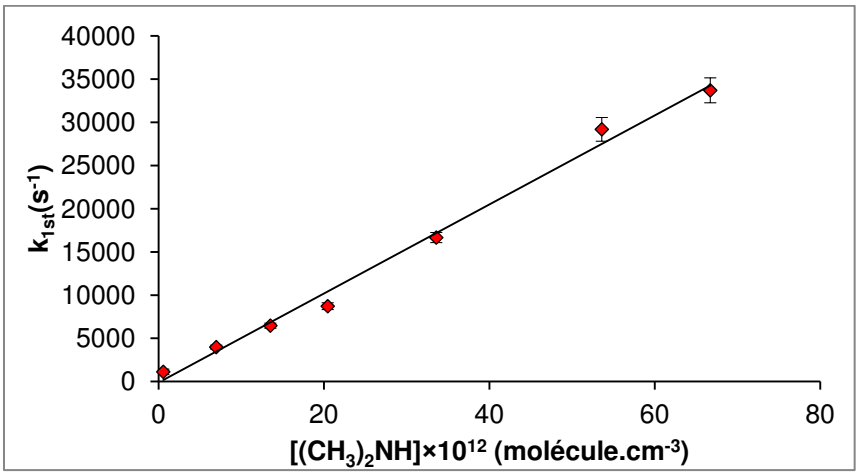
Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_2NH$ à 22.9 K dans Hélium [He]= 4.73×10^{16} cm^{-3}



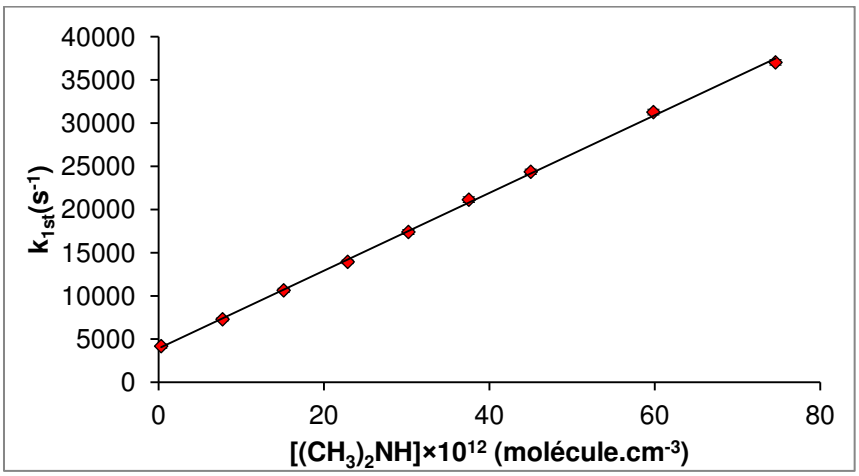
Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_2NH$ à 36.1 K dans Hélium [He]= 5.28×10^{16} cm^{-3}



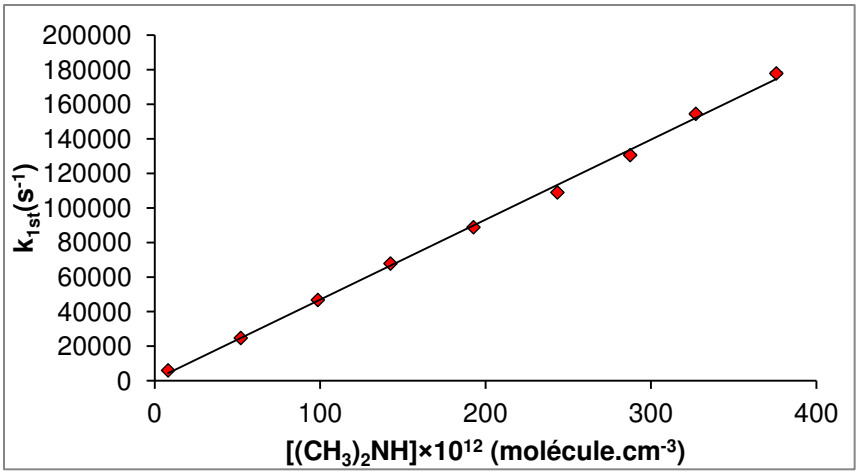
Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_2NH$ à 49.1 K dans Hélium [He]= 10.4×10^{16} cm^{-3}



Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_2NH$ à 71.6 K dans Hélium [He]= 6.01×10^{16} cm^{-3}

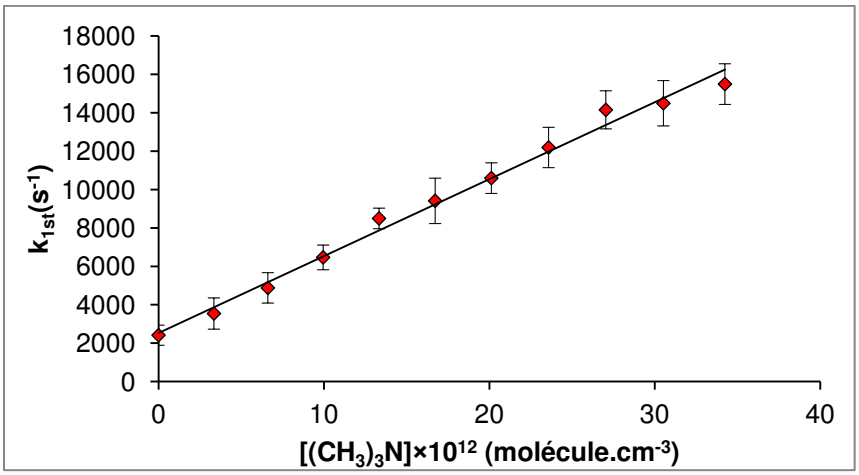


Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_2NH$ à 123 K dans Hélium [He]= 12.7×10^{16} cm^{-3}

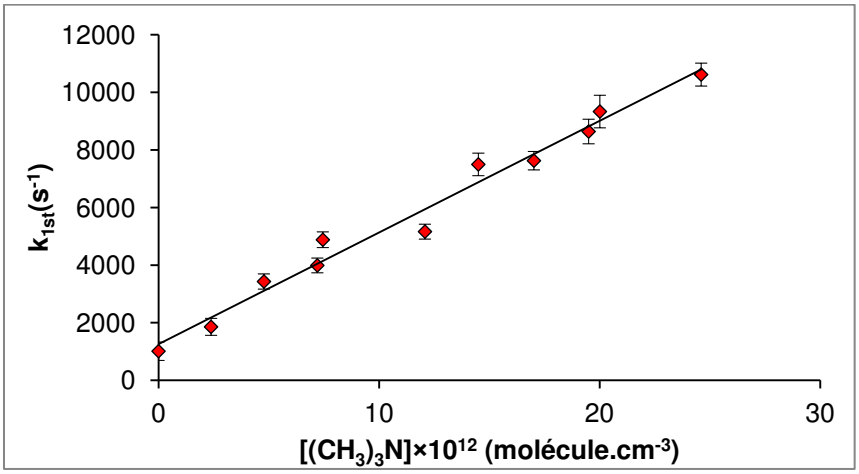


Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_2NH$ à 297 K dans Hélium [He]= 13.55×10^{16} cm^{-3}

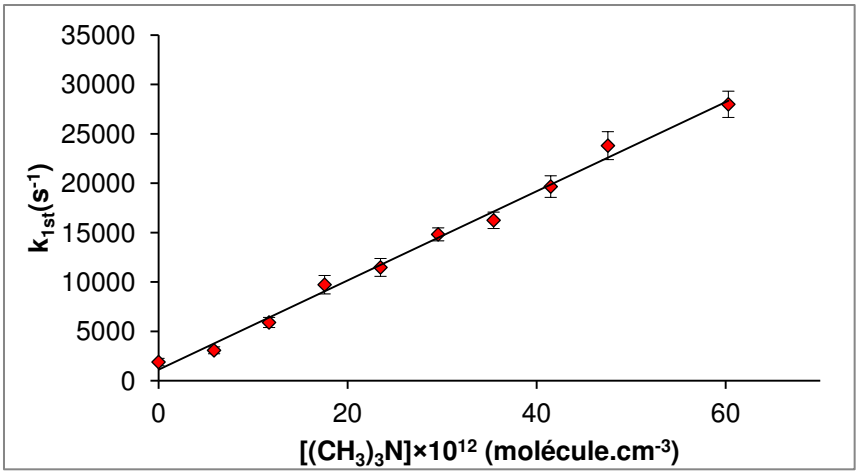
- **$(CH_3)_3N$ + CN**



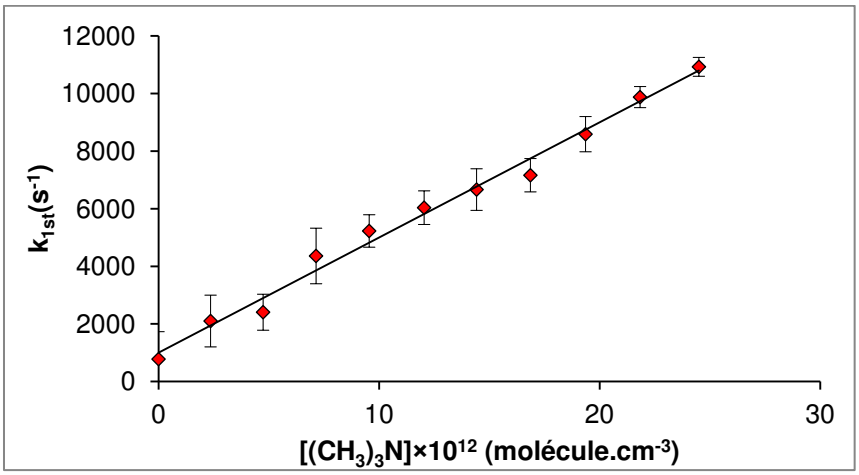
Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_3N$ à 22.9 K dans Hélium [He]= 4.73×10^{16} cm^{-3}



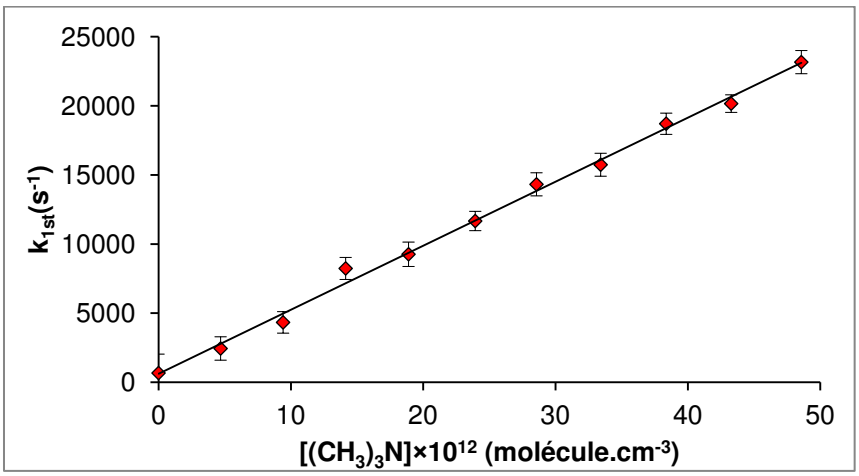
Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_3N$ à 36.1 K dans Hélium [He]= 5.28×10^{16} cm^{-3}



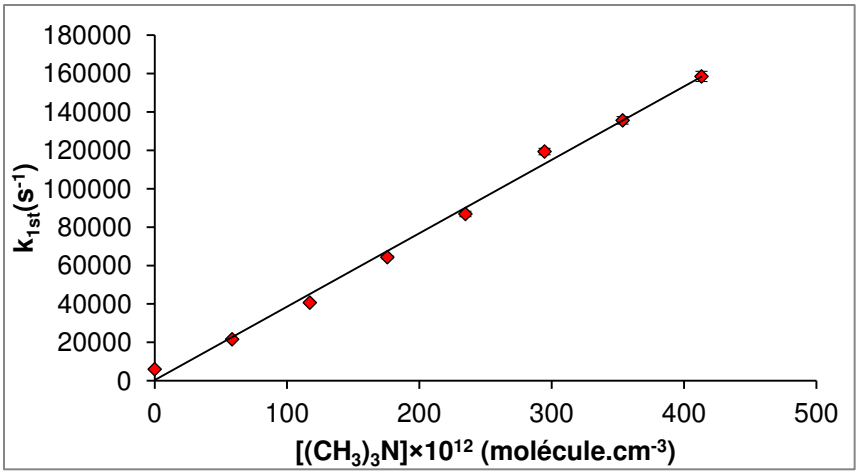
Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_3N$ à 49.1 K dans Hélium [He]= 10.4×10^{16} cm^{-3}



Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_3N$ à 71.6 K dans Hélium [He]= 6.01×10^{16} cm^{-3}

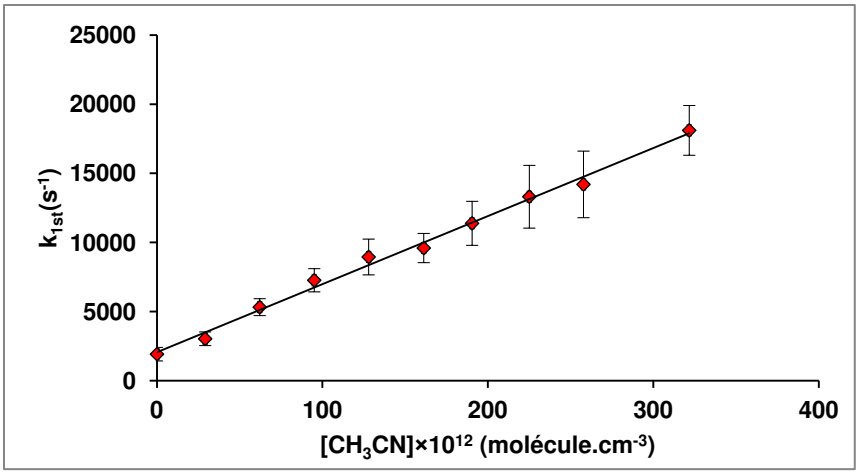


Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_3N$ à 123 K dans Hélium [He]= 12.7×10^{16} cm^{-3}

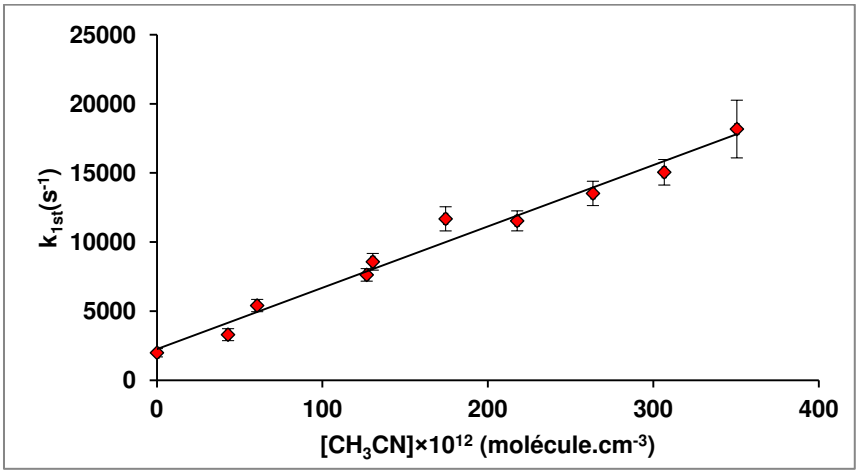


Graphique du second ordre pour la réaction CN + $(CH_3)_3N$ à 297 K dans Hélium [He]= 13.55×10^{16} cm^{-3}

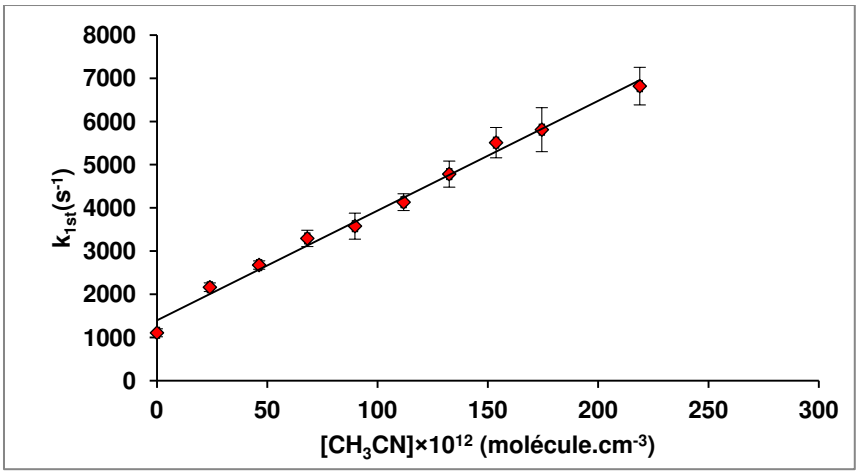
Annexe 5.3: Liste des courbes de second ordre de la réaction entre l'acétonitrile avec le radical CN sur la gamme de température allant de 23 à 354 K



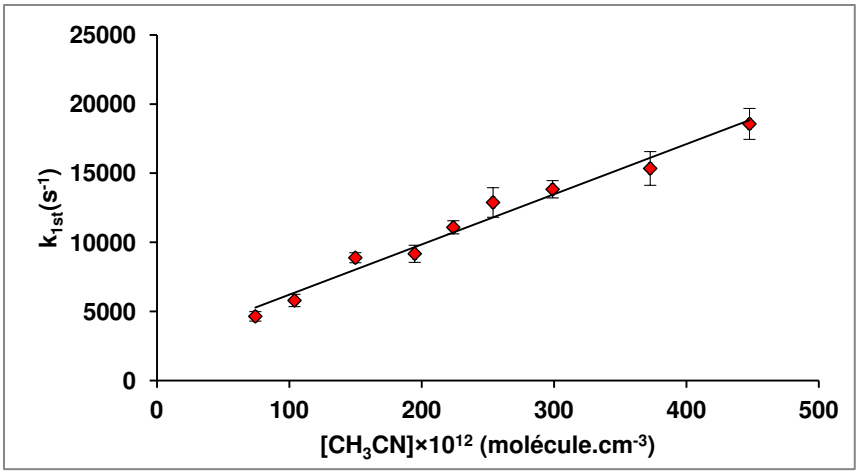
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 22.9 K dans l'hélium [He]= 4.73×10^{16} cm^{-3}



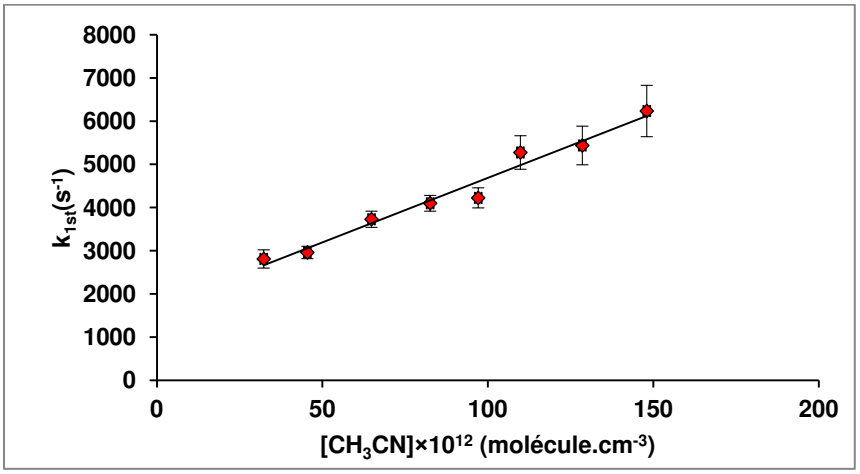
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 24.1 K dans l'hélium [He]= 18.3×10^{16} cm^{-3}



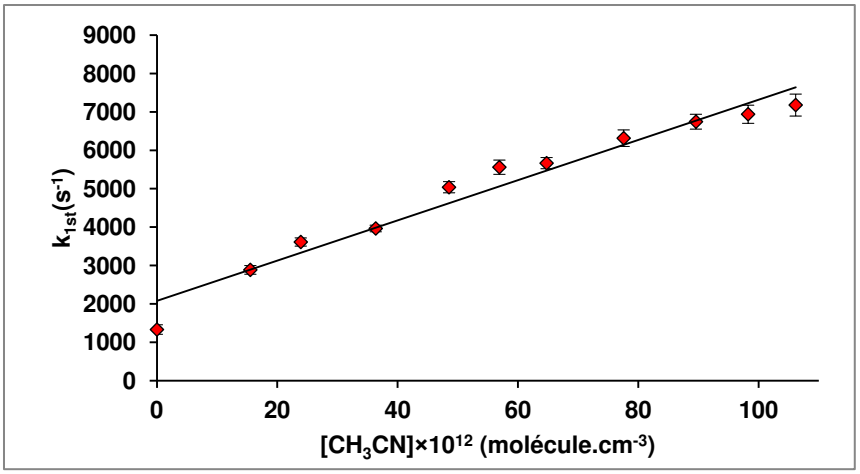
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 43.9 K dans l'Argon [Ar]= 8.2×10^{16} cm^{-3}



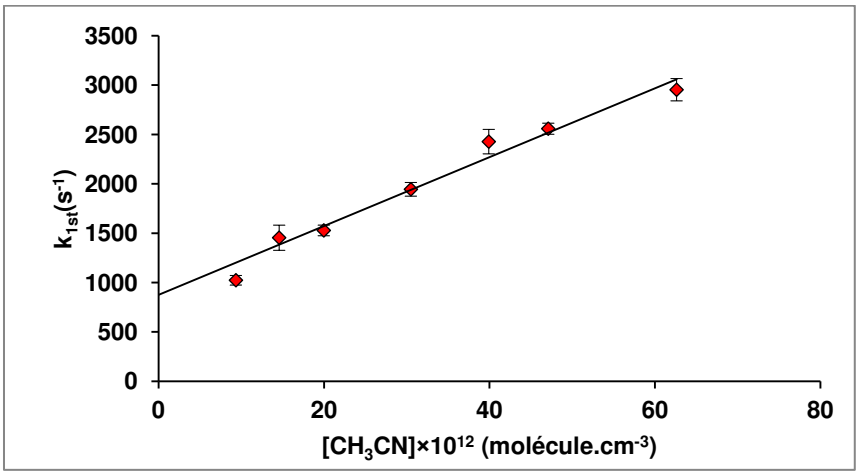
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 49.1 K dans l'hélium [He]= 10.4×10^{16} cm^{-3}



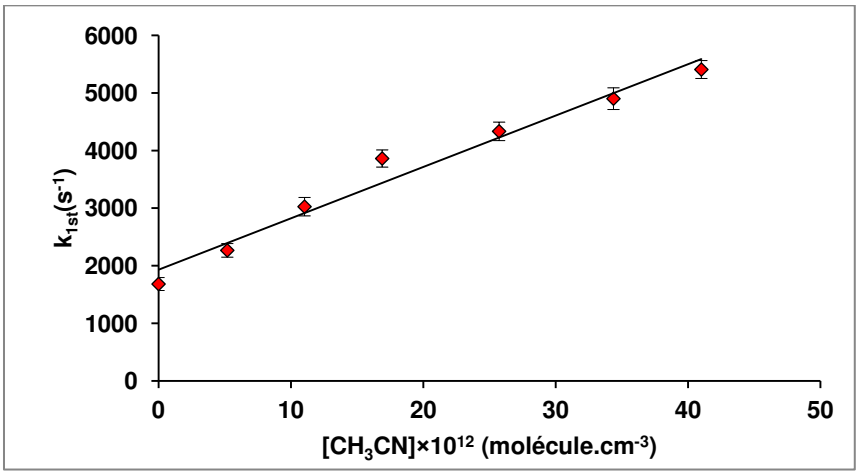
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 52.2 K dans l'argon [Ar]= 5.15×10^{16} cm^{-3}



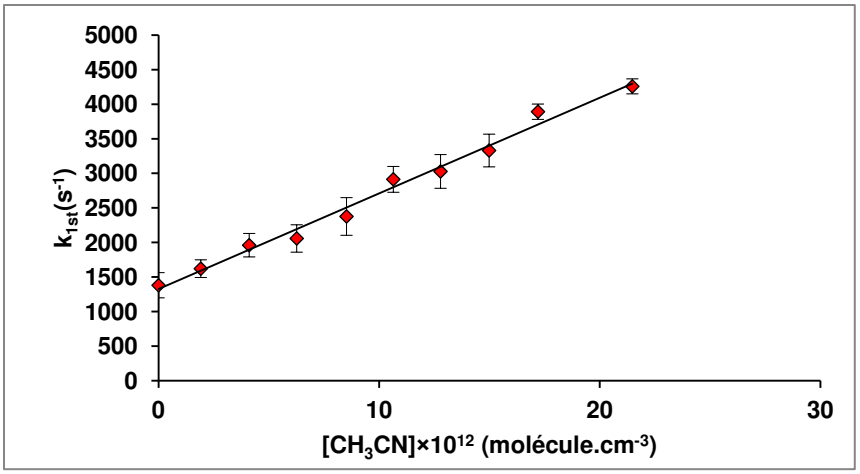
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 52.3 K dans l'argon [Ar]= 10.3×10^{16} cm^{-3}



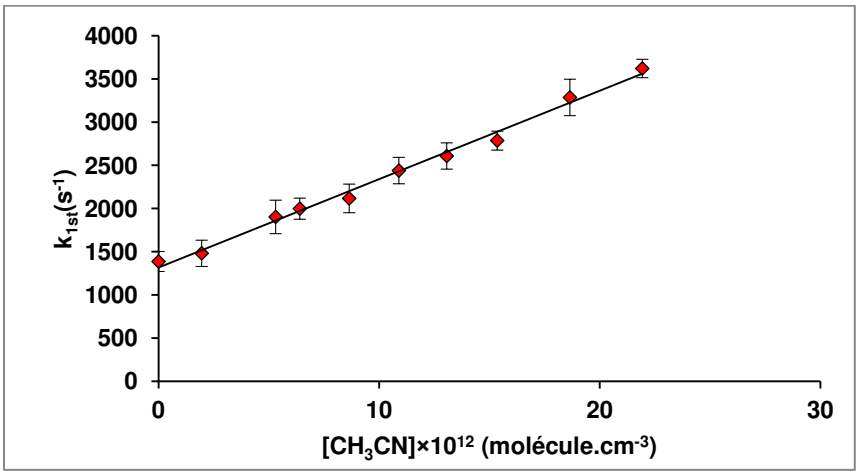
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 52.4 K dans l'argon 0.248 mbar [Ar]= 3.48×10^{16} cm^{-3}



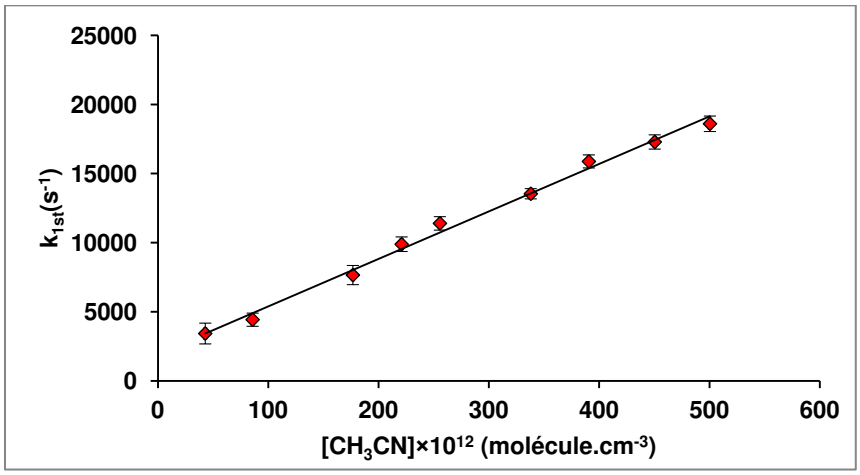
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 52.8 K dans l'argon [Ar]= 20.2×10^{16} cm^{-3}



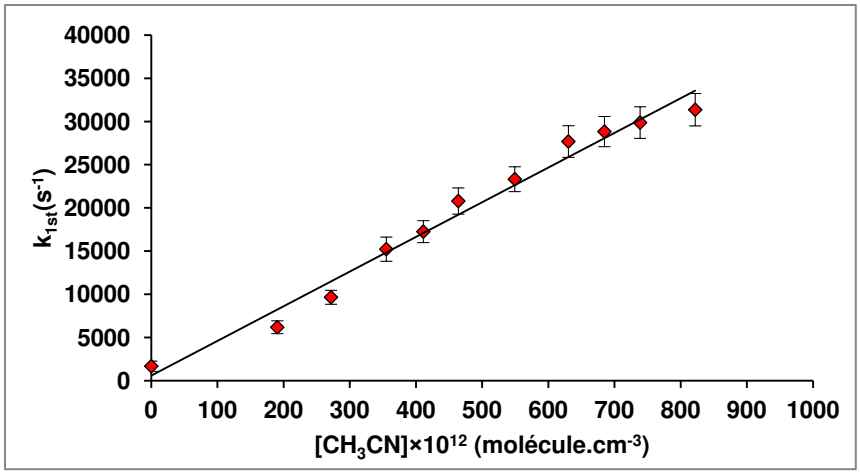
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 52.4 K dans l'argon 5.97 mbar [Ar]= 82.1×10^{16} cm^{-3}



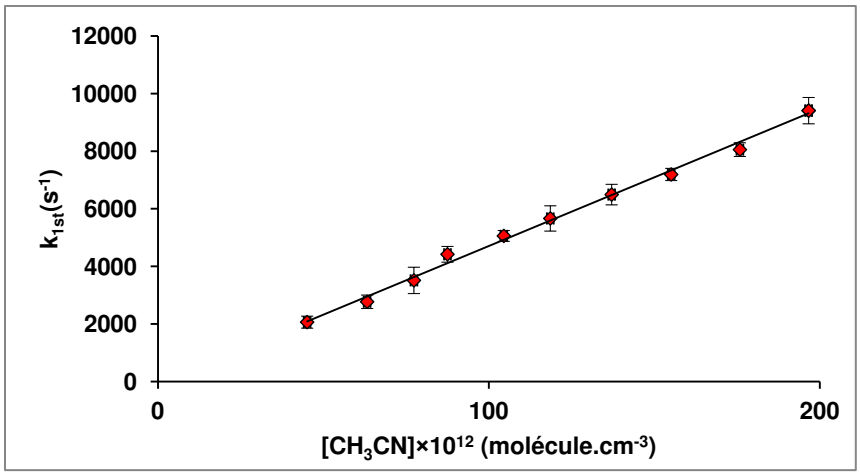
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 53.9 K dans l'argon [Ar]= 40.1×10^{16} cm^{-3}



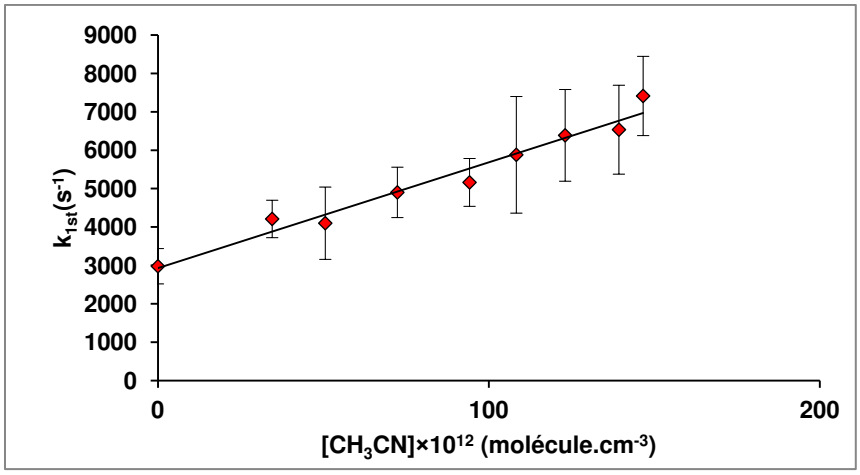
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 71.6 K dans l'hélium [He]= 6.01×10^{16} cm^{-3}



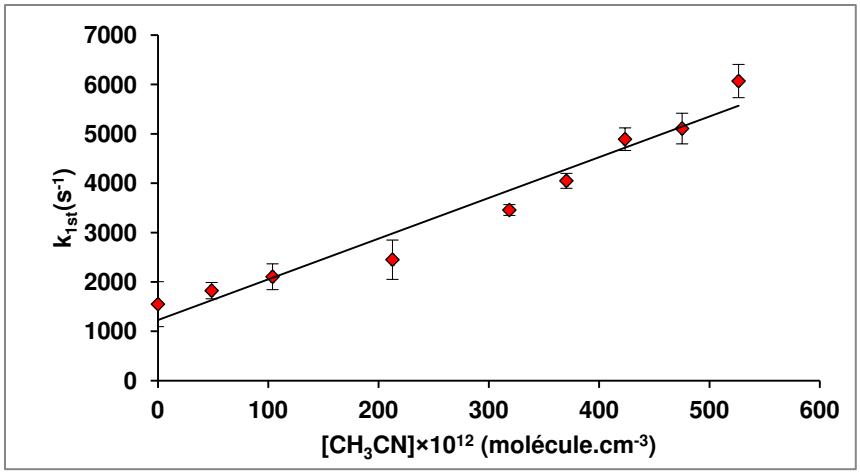
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 88.3 K dans l'hélium [He]= 27.42×10^{16} cm^{-3}



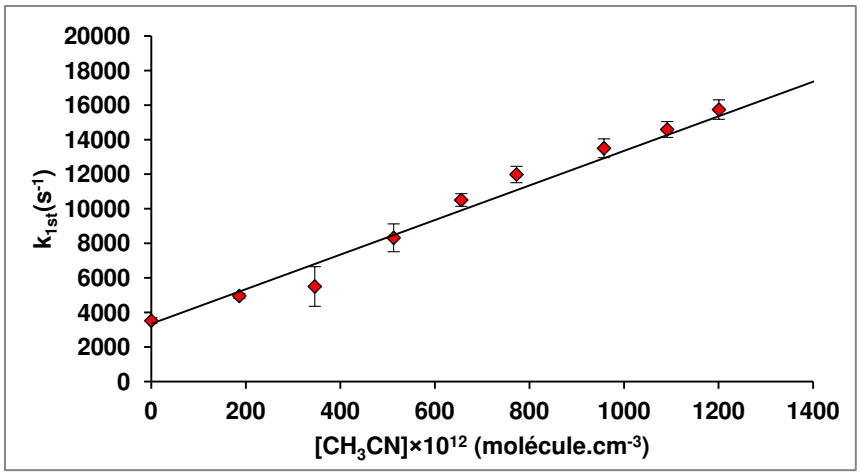
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 97.4 K dans l'argon [He]= 15.45×10^{16} cm^{-3}



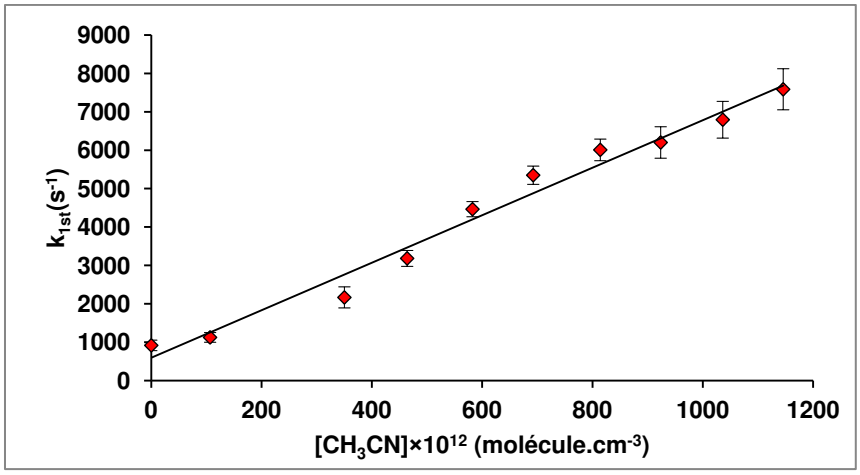
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 123 K dans l'hélium [He]= 12.7×10^{16} cm^{-3}



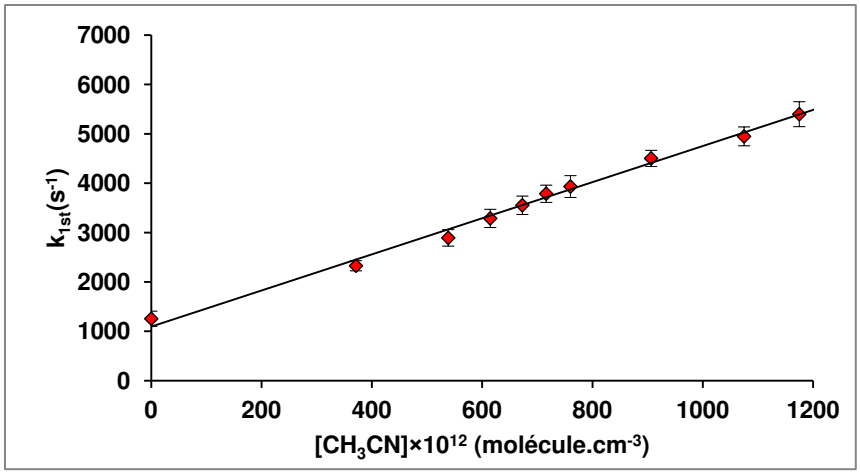
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 131.3 K dans l'argon [Ar]= 12.37×10^{16} cm^{-3}



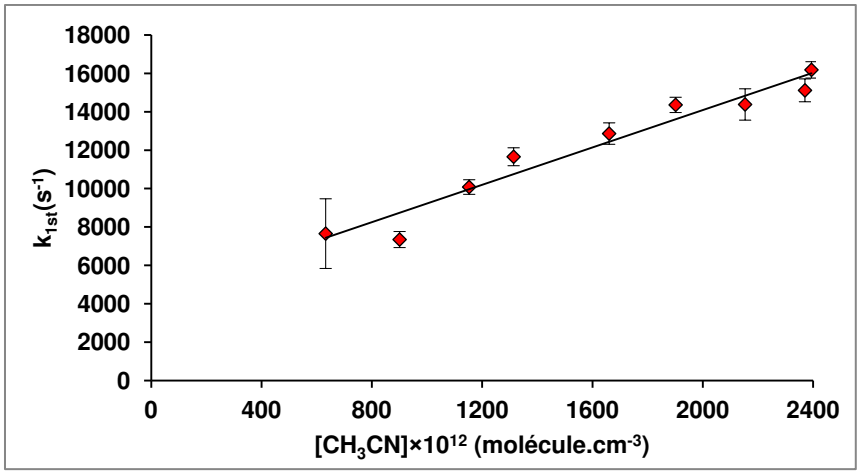
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 132.7 K dans l'argon [Ar]= 16.5×10^{16} cm^{-3}



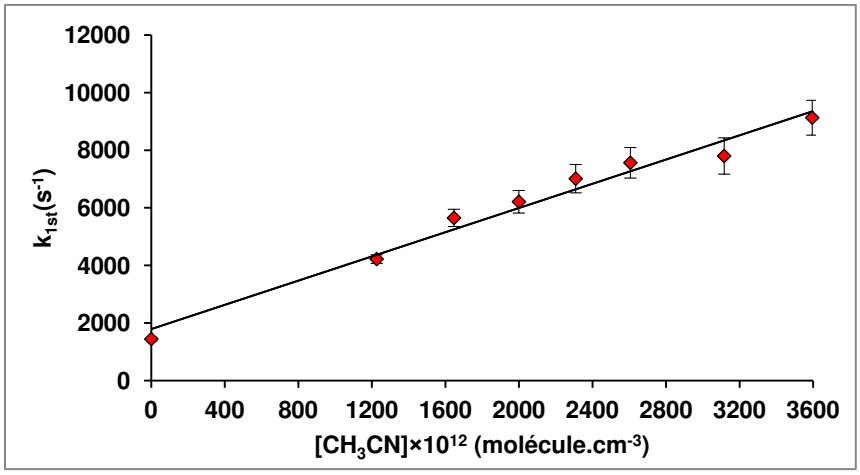
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 132.9 K dans l'argon à 1.55 mbar [Ar]= 8.2×10^{16} cm^{-3}



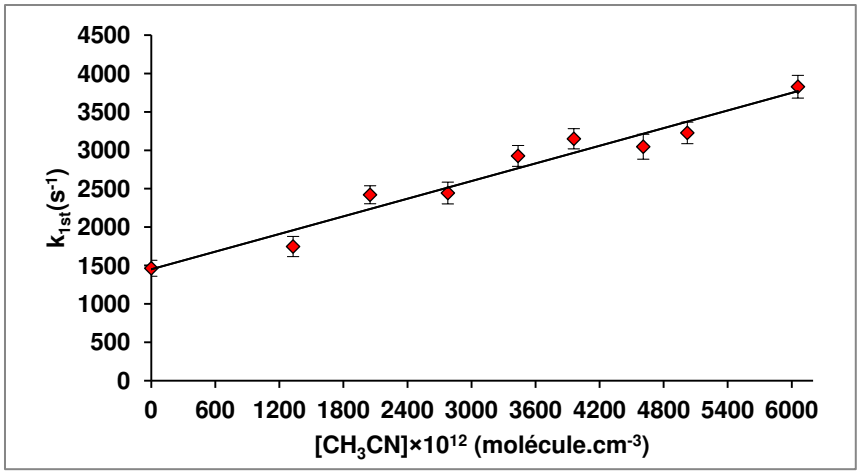
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 132.9 K dans l'argon à 0.62 mbar [Ar]= 3.39×10^{16} cm^{-3}



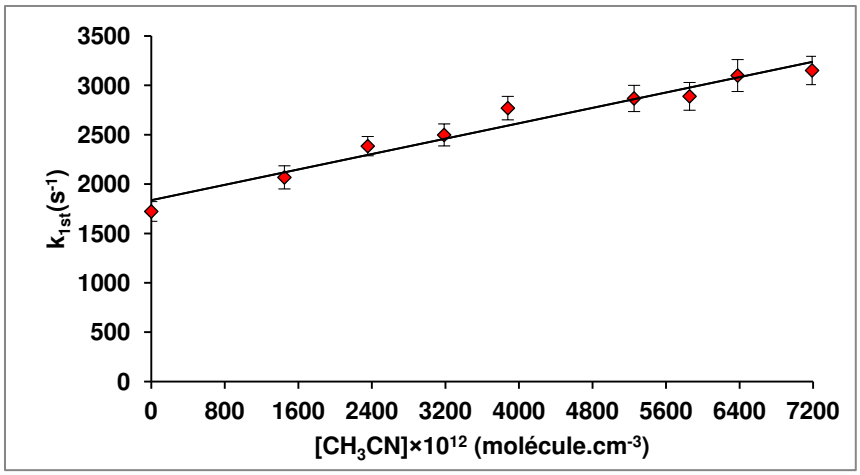
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 136.2 K dans l'argon [Ar]= 11.92×10^{16} cm^{-3}



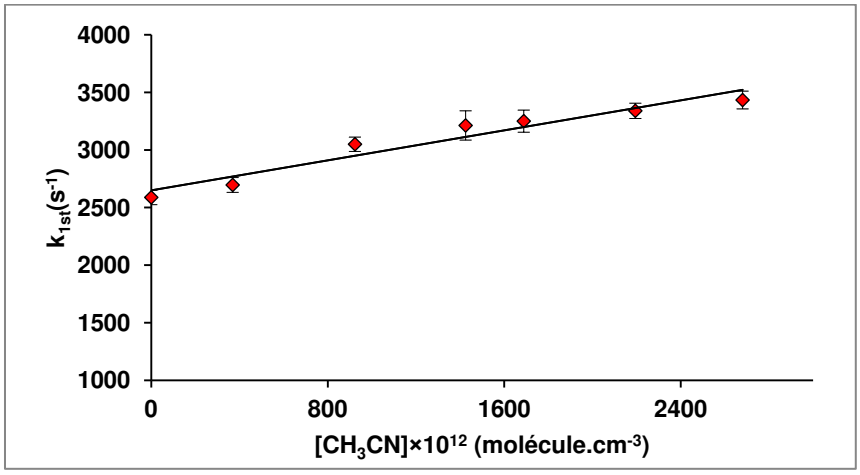
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 141.6 K dans l'argon [Ar]= 6.95×10^{16} cm^{-3}



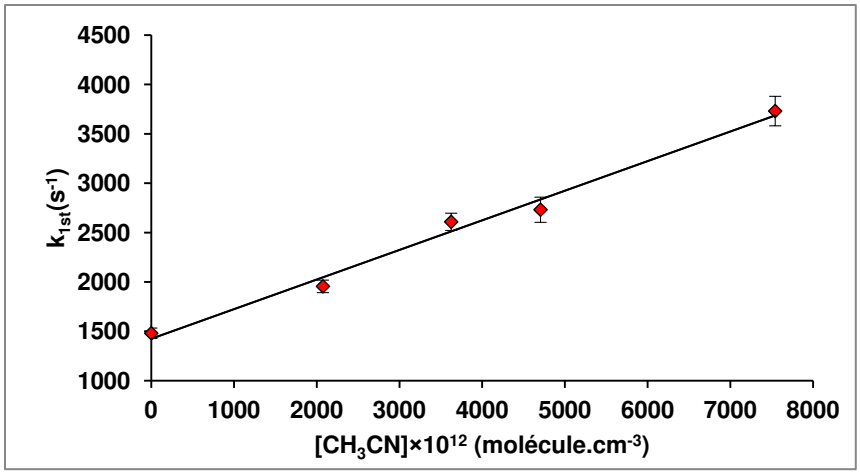
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 152.1 K dans l'argon [Ar]= 7.72×10^{16} cm^{-3}



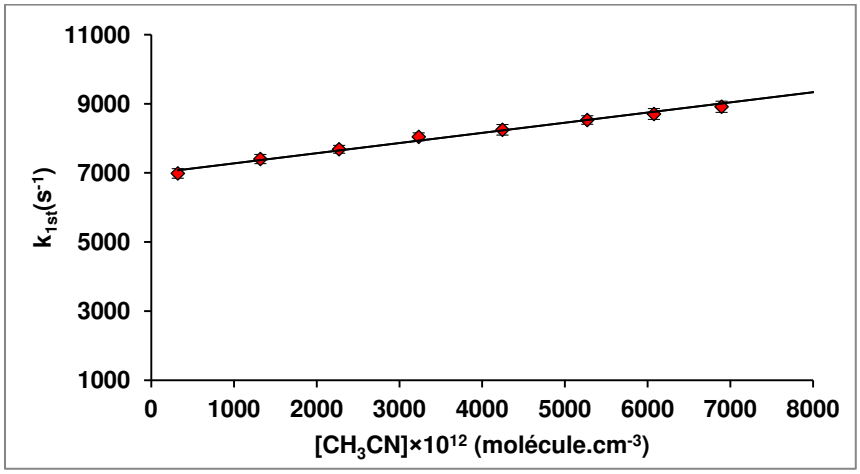
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 168 K dans l'argon [Ar]= 9.01×10^{16} cm^{-3}



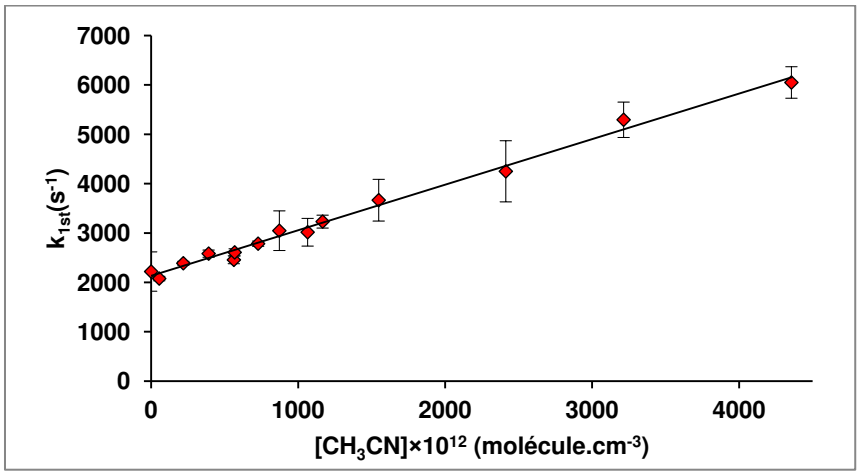
Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 297 K dans l'argon à 4 mbar CRESU [Ar]= 11.5×10^{16} cm^{-3}



Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 297 K dans l'argon à 26 mbar CRESU [Ar]= 60.43×10^{16} cm^{-3}



Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 297 K dans l'argon à 26 mbar cellule [Ar]= 48×10^{16} cm^{-3}



Graphique du second ordre pour la réaction CN + CH_3CN à 354 K dans l'argon à 26 mbar cellule [He]= 50×10^{16} cm^{-3}

Annexe 5.4 : Aperçu général sur la théorie de capture

Des théories de capture ont été développées afin de quantifier l'influence des diverses interactions à longue portée s'exerçant entre les molécules réactives et de prédire la dépendance en température de cette catégorie de réactions chimiques. On sépare couramment les forces intermoléculaires à longue-portée en trois catégories : les interactions électrostatiques, les interactions d'induction et les interactions de dispersion. Le principe de ces théories est présenté en détail dans ce qui suit. On s'intéresse ici uniquement aux réactions bimoléculaires.

La théorie de capture classique en une dimension 1D

L'approche la plus simple, pour énoncer une théorie de capture, consiste à considérer que l'orientation des molécules n'influence pas le potentiel des forces d'interaction longue-portée. C'est l'approximation de la capture isotrope. Le potentiel d'interaction possède alors un terme attractif dominant :

$$V(R) = -\frac{C}{R^n} \tag{5.1}$$

Avec C une constante et R la distance intermoléculaire. En supposant une approche purement classique, le potentiel effectif du système prend en compte un terme centrifuge, en plus du potentiel d'interaction ci-dessus. Ce terme centrifuge en $1/R^2$ provient d'une composante de la vitesse perpendiculaire à R, et correspond à la conservation du moment angulaire. On a donc la valeur suivante pour le potentiel effectif :

$$V_{eff}(R) = \frac{b^2 E}{R^2} - \frac{C}{R^n} \tag{5.2}$$

Avec b le paramètre d'impact de l'interaction et E l'énergie de collision. L'approximation de capture classique consiste à considérer que la réaction a lieu avec une probabilité égale à 1 si V_{eff} est inférieur à E et que cette probabilité est nulle dans les autres cas. Autrement dit la réaction aura lieu chaque fois que l'énergie de collision sera suffisante pour franchir la barrière de potentiel associée au terme centrifuge, donc au paramètre d'impact b. Le maximum du potentiel V_{eff} est obtenu pour R_{max} tel que :

$$\frac{d}{dR}[V_{eff}(R)]R_{max} = 0 \qquad \text{Soit} \qquad R_{max} = \left(\frac{2Eb^2}{nC}\right)^{1/(2-n)}$$

(5.3)

Donc le paramètre d'impact maximal b_{max} pour que la réaction ait lieu doit vérifier la relation suivante :

$$V_{eff} \leq E \Rightarrow E = \frac{b_{max}^2 E}{R_{max}^2} - \frac{C}{R_{max}^n}$$

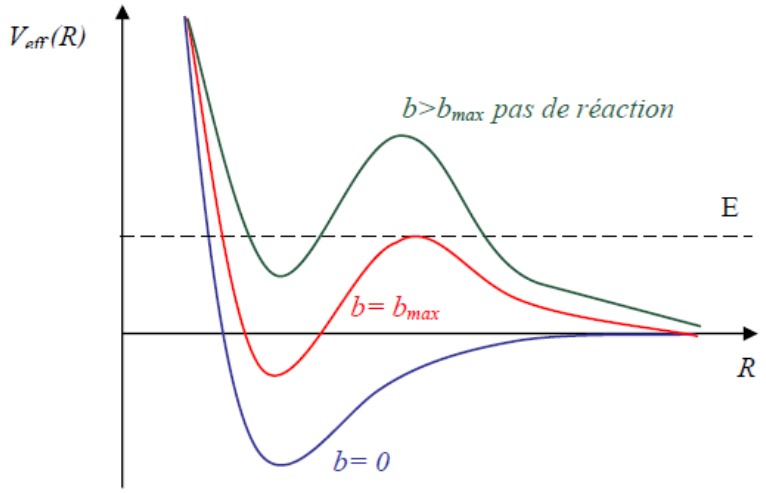
(5.4)

Soit

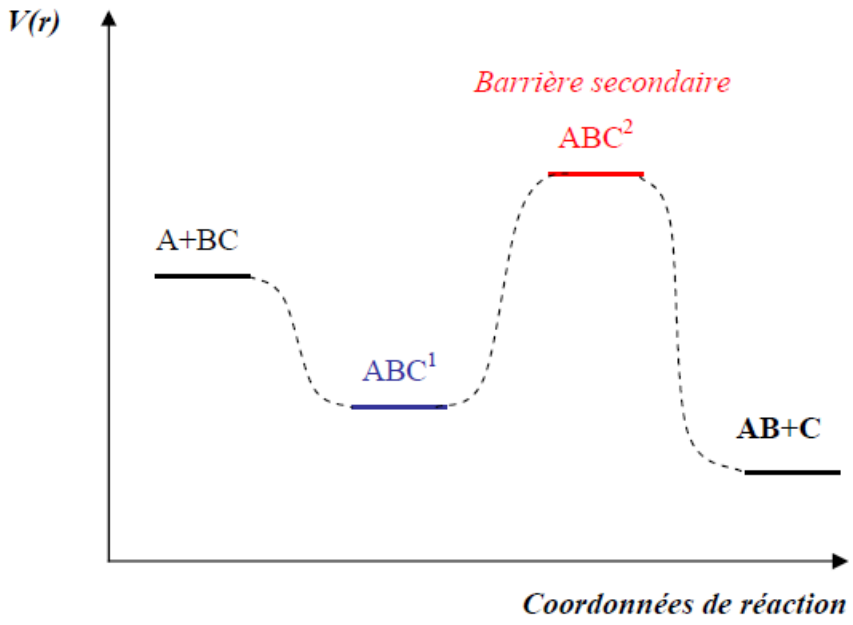
$$b_{max} = \sqrt{\frac{n}{n-2}\left[\left(\frac{n-2}{2}\right)\frac{C}{E}\right]^{2/n}}$$

(5.5)

La figure ci-dessous présente trois cas possibles pour la forme du potentiel V_{eff} en fonction de la valeur du paramètre d'impact b et de la valeur de l'énergie de collision E. L'approximation de capture revient à supposer qu'une fois que les molécules ont franchi la barrière effective, elles «spiralent» l'une vers l'autre et la réaction a toujours lieu. Ainsi, les théories de capture ne s'appliquent qu'aux réactions exothermiques ne présentant pas de barrière secondaire. De plus, plus une réaction est exothermique et moins la présence d'une barrière secondaire est probable[86].



Potentiel effectif pour différents paramètres d'impacts



Exemple d'une réaction chimique exothermique présentant une barrière secondaire

On peut alors, dans cette approche, définir une section efficace de réaction, *σ(E)* :

$$\sigma(E) = 2\pi \int_0^{b_{max}} b\, db = \pi b_{max}^2 = \pi \frac{n}{n-2}\left[\left(\frac{n-2}{2}\right)\frac{C}{E}\right]^{2/n} \tag{5.6}$$

Le calcul de la constante de vitesse *k(T)* à l'équilibre thermique s'effectue selon l'équation suivante :

$$k(T) = 2\sqrt{\frac{2\pi}{\mu}}\left(\frac{n-2}{2}\right)\left[\frac{(n-2)C}{2}\right]^{2/n}(k_B T)^{\frac{1}{2}-\frac{2}{n}} \tag{5.7}$$

Cette expression de la constante de vitesse montre une dépendance en température de la forme $T^{\frac{1}{2}-\frac{2}{n}}$. Elle dépend de la valeur du paramètre *n,* donc du type d'interaction longue-portée qui conduit à la capture.

Le tableau ci-dessous présente l'évolution de la dépendance en température de la constante de vitesse en fonction du type d'interaction considéré. Pour la plupart des réactions neutres-neutres, le potentiel d'interaction longue-portée est dominé par des forces de dispersion. Dans ce cas, n=6 ce qui donne une dépendance en température légèrement positive égale à $T^{1/6}$. Cependant, expérimentalement, on observe une dépendance négative de la constante de vitesse avec la température dans le cas des alkylamines. Cette différence vient du

fait que la théorie classique de capture repose sur l'hypothèse que les molécules n'ont pas de structure, par exemple leur structure rotationnelle ou leur structure fine est négligée. Si l'on veut obtenir des calculs plus précis, il faut introduire un calcul quantique et faire intervenir tous les états accessibles des molécules.

Calcul de la dépendance en température de la constante de vitesse d'après la théorie de capture classique 1D

Interaction	*n*	Dépendance en température de k(T)
Charge - Charge	1	$T^{-3/2}$
Charge - Dipôle	2	$T^{-1/2}$
Charge - Quadrupôle	3	$T^{-1/6}$
Dipôle - Dipôle	3	$T^{-1/6}$
Dipôle - Quadrupôle	4	T^{0}
Charge - Dipôle induit	4	T^{0}
Quadrupôle - Quadrupôle	5	$T^{+1/10}$
Dipôle - Dipôle induit	6	$T^{+1/6}$
Dispersion	6	$T^{+1/6}$

Théorie quantique de capture isotrope en une dimension 1D

Un calcul analogue à celui exposé ci-dessus, pour la théorie de capture classique, peut être effectué dans le cadre de la mécanique quantique. Dans ce cas le potentiel V_{eff} devient :

$$V_{eff}(R) = \frac{h^2 l(l+1)}{2\mu R^2} - \frac{C}{R^n} \tag{5.8}$$

Au lieu de définir la collision et le potentiel centrifuge associé, l'énergie E et le paramètre d'impact b, on utilise ici le nombre quantique du moment orbital l et la masse réduite de collision μ. La section efficace de capture peut alors s'écrire[87].

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2}\sum_{l}(2l+1)P_i(E) \quad \text{avec} \quad k = \sqrt{2\mu E} \tag{5.9}$$

Où *P(E)* est la probabilité de traverser la barrière centrifuge. Si on applique alors l'hypothèse que la probabilité de réaction est égale à 1 si V_{eff} est inférieure à E (l'énergie de collision), et 0 dans les autres cas, la section efficace peut s'exprimer comme suit :

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2}(l_{max} + l)^2 \tag{5.10}$$

Avec l_{max} la valeur maximale du moment angulaire pour laquelle le potentiel V_{eff} est inférieur à *E*. De plus, on peut remarquer qu'en identifiant $l_{max} + 1$ à kb_{max}, on obtient une expression de la constante de vitesse *k(T)* identique à la formule énoncée dans le cas classique (équation (5.7)).

Même si elle permet de faire certaines prédictions intéressantes, la théorie de capture quantique 1D souffre des mêmes problèmes que la théorie classique. Elle ne considère pas l'état électronique des réactifs et les molécules sont vues comme des sphères. Des méthodes de calculs quantiques, plus exacts mais aussi plus complexes, ont été donc développées pour prendre en compte la structure des réactifs. Quelques unes seront décrites brièvement ci-dessous.

L'approximation IOSA

IOSA est l'acronyme pour « infinite-order sudden approximation » ou approximation soudaine d'ordre infini. Cette théorie est basée sur l'idée que les sections efficaces peuvent être calculées pour des orientations fixes des réactifs. La constante de vitesse est ensuite obtenue en moyennant sur toutes les orientations possibles. De manière générale cette approximation peut être utilisée lorsque la rotation des molécules n'influence pas la probabilité de réaction dans le cas des interactions atome-diatome ou dipôle-dipôle[85].

L' approximation ACCSA

ACCSA est l'acronyme pour « adiabatic capture centrifugal sudden approximation ». Cette théorie combine la capture adiabatique rotationnelle et l'approximation soudaine centrifuge. Développée par Clary en 1984[88], elle s'est avérée précise même pour de faibles énergies de collisions, et présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de calculateurs très performants.

L'approximation adiabatique statistique

Une approche adiabatique statistique a été développée par J. Troe[146] et ses collègues, en utilisant les courbes de potentiel adiabatiques pour évaluer directement la constante de vitesse de réaction via la théorie de l'état de transition.

Annexe 5.5 : Aperçu général sur la théorie de Lindemann - Hinshelwood

Les constantes de vitesse de certaines réactions chimiques dépendent également de la pression. Une telle dépendance signifie un mécanisme réactionnel spécifique, faisant intervenir un troisième corps (M) : en l'occurrence le gaz porteur (une réaction termoléculaire: $A + B + M \overset{k_T}{\rightarrow} AB + M$). Ce mécanisme est plus favorable à basse température car le complexe formé au cours de la réaction est plus stable et sa dissociation pour redonner les réactifs de la réaction est moins efficace. Ceci se traduit par une augmentation des constantes de vitesse quand la température diminue. Cette réaction peut se décomposer en deux étapes, selon le mécanisme de Lindemann – Hinshelwood. Dans un premier temps, une collision bimoléculaire, de coefficient de vitesse k_f, produit un complexe énergétique :

$$A + B \rightarrow \mathrm{AB}^* \qquad (k_f)$$

Ce complexe peut soit subir une décomposition unimoléculaire avec un coefficient k_d, soit se stabiliser en subissant une collision avec un troisième corps :

$$\mathrm{AB}^* \rightarrow A + B \qquad (k_d)$$

$$AB^*(+M) \rightarrow \mathrm{AB}(+\mathrm{M}) \qquad (k_s)$$

La molécule excitée AB^* est instable. Si elle rencontre une molécule quelconque M (troisième corps), cette dernière emportera l'énergie d'excitation sous forme d'énergie cinétique et la molécule AB sera alors stablisée (k_s). Si elle ne rencontre pas de troisième corps, AB^* se redécomposera spontanément en A et B (k_d).

Dans la plupart des expériences, la densité est suffisamment élevée pour considérer que $k_s[M] \gg k_d$. L'évolution de la concentration du complexe AB^* au cours du temps est alors donnée par :

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_f[A][B] - k_d[AB^*] - k_s[AB^*][M] \tag{5.11}$$

Or, si l'hypothèse stationnaire pour la concentration de AB^* est appliquée, c'est-à-dire que l'on suppose que AB^* a une courte durée de vie et ne s'accumule pas au cours de la réaction, ce qui implique que $\frac{d[AB^*]}{dt} = 0$, on obtient :

$$\frac{[AB^*]}{[A][B]} = \frac{k_f}{k_d + k_s[M]}$$

(5.12)

De plus, l'évolution de la densité de AB au cours du temps est donnée par :

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_T[A][B][M] = k_s[AB^*][M]$$

(5.13)

D'où, en utilisant l'équation (5.12), l'expression suivante pour le coefficient termoléculaire de la réaction d'association :

$$k_T = \frac{k_f k_s}{k_d + k_s[M]}$$

(5.14)

On appelle k_{ass} la constante de vitesse de second ordre définie par :

$$k_{ass} = k_T[M]$$

(5.15)

L'équation (5.14) permet de déterminer deux limites pour les constantes de vitesse k_T et k_{ass} :

- Limite basse pression : $k_s[M] \ll k_d$

Soit

$$k_T = \frac{k_f k_s}{k_d} = k_0$$

(5.16)

$$k_{ass} = \frac{k_f k_s}{k_d}[M] = k_0[M]; \text{ avec } k_0 = \frac{k_f k_s}{k_d}$$

(5.17)

Dans ce cas, la réaction d'association est dominée pour une cinétique du troisième ordre. Le temps de vie de AB^* est suffisamment court pour que la vitesse de réaction soit limitée par la concentration du troisième corps [M]. Il est alors possible d'étudier l'évolution de k_T en

fonction de la température uniquement puisque ce coefficient devient indépendant de la pression du troisième corps. De plus, à une température donnée, la variation de k_{ass} en fonction de [M] permettra de vérifier que l'on se trouve effectivement dans cette limite basse pression puisque k_{ass} devient dans ce cas, proportionnel à [M].

- Limite haute pression : $\mathrm{k_s[M]} \gg k_d$

Soit

$$k_T = \frac{k_f}{[M]} \tag{5.18}$$

Et

$$k_{ass} = k_f = k_\infty \tag{5.19}$$

Dans ce cas, la réaction d'association est dominée par une cinétique du second ordre. La réaction est saturée : tous les complexes AB^* formés sont stabilisés du fait de la pression élevée et les molécules sont très proches. C'est donc la constante de vitesse de formation de ce complexe k_f qui contrôle la réaction ; le coefficient bimoléculaire k_{ass} devient indépendant de $[M]$. De plus, à haute pression, la constante bimoléculaire k_f va tendre vers la limite collisionnelle du second ordre. En effet, la vitesse de la réaction sera limitée par la fréquence des collisions entre les molécules. Cette limite collisionnelle est estimée à partir de la théorie cinétique des gaz, en prenant en compte uniquement les forces d'interaction à longue portée entre les réactants.

Pour un domaine de pressions intermédiaire, la dépendance du coefficient bimoléculaire en fonction de $[M]$ est appelée zone de fall-off. L'évolution de la constante d'association k_{ass} en fonction de la pression, donc de la densité du corps M, aura alors la forme suivante (Figure ci-dessous) qui est une forme hyperbolique que l'on nomme courbe de fall-off:

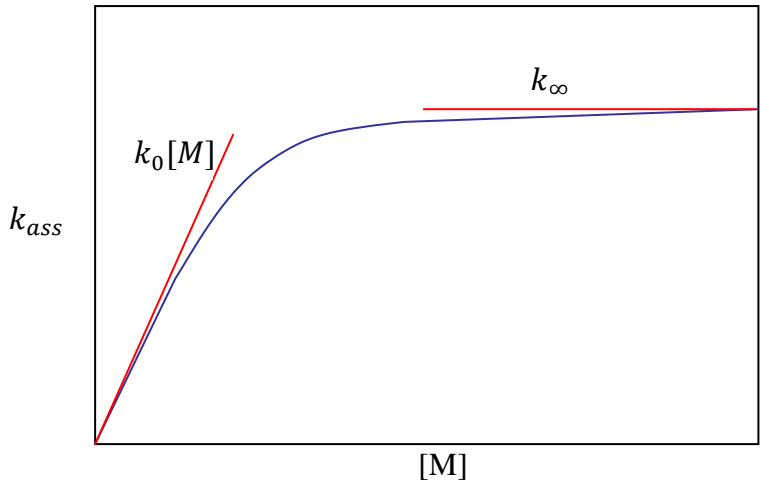


Schéma représentant l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la densité du corps [M] selon la théorie de Lindemann - Hinshelwood.

Finalement, la vitesse de la réaction ϑ peut être donnée par une relation où la constante de vitesse effective $k([M],T)$ dépend de la concentration totale, mais s'exprime toujours en cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}.

$$\vartheta = k([M],T)[A][B] \tag{5.20}$$

Par ailleurs, la variation de la constante de vitesse dans la zone de fall-off est complexe. Plusieurs formulations ont été évoquées pour exprimer cette dépendance. La constante de vitesse de la réaction peut être écrite selon la formule suivante :

$$k([M],T) = k_\infty \left(\frac{P_r}{1+P_r}\right) F \tag{5.21}$$

Où F est le facteur d'augmentation qui change dans les différentes formulations et P_r, est la pression réduite qui est donnée par :

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \tag{5.22}$$

La formulation de Lindemann – Hinshelwood (Lindemann et al. 1922[147] ; Hinshelwood, 1926[148]) est la formulation la plus ancienne et la plus simple. Dans ce cas, la fonction F est égale à 1 et $k([M],T)$ sera égale à :

$$k([M],T) = \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_\infty + k_0[M]}$$

(5.23)

Depuis, plusieurs formulations plus élaborées ont été développées, en particulier, la formulation de Troe (Troe, J. 1979[149], 1983[150], Gilbert et al. 1983[150]) qui est basée sur un modèle théorique qui décrit mieux la zone de fall-off. Cette formulation tient compte des énergies des radicaux A et B ainsi que de la variation de la vitesse de dissociation de l'intermédiaire excité AB* formé qui en résulte. L'expression de F sera alors plus compliquée et elle est donnée par :

$$log_{10}F = \frac{log_{10}(F_{cent})}{1 + \left[\frac{log_{10}(P_r) + c}{N - d(log_{10}(P_r) + c}\right]^2}$$

(5.24)

Avec

$$c = -0.4 - 0.67 \times log_{10}(F_{cent})$$

$$N = 0.75 - 1.27 \times log_{10}(F_{cent})$$

$$d = 0.14$$

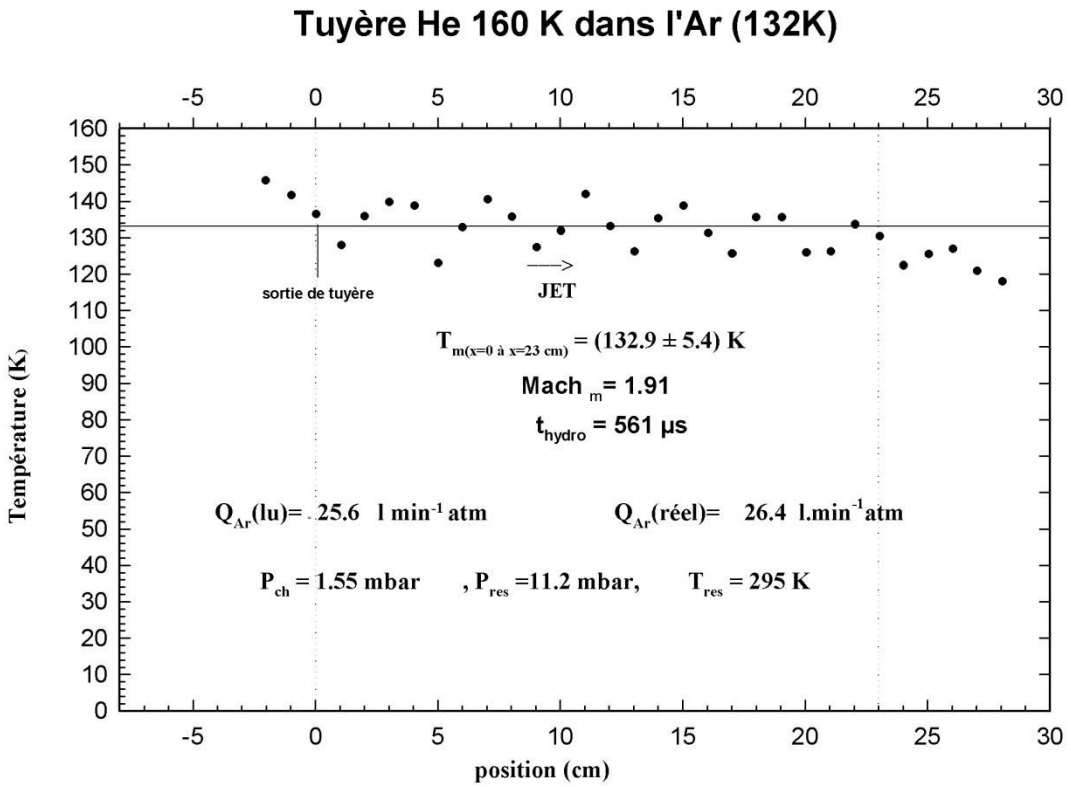
Et F_{cent} est le facteur d'augmentation central :

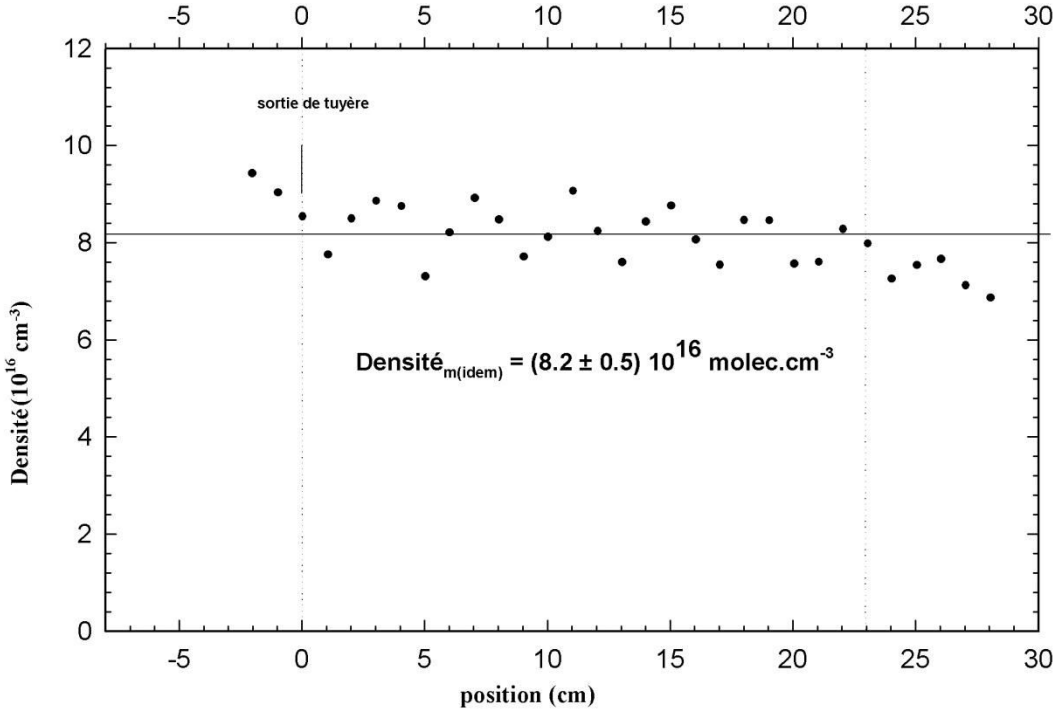
$$F_{cent} = (1-a)exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a\ exp\left(-\frac{T}{T^{*}}\right) + exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right)$$

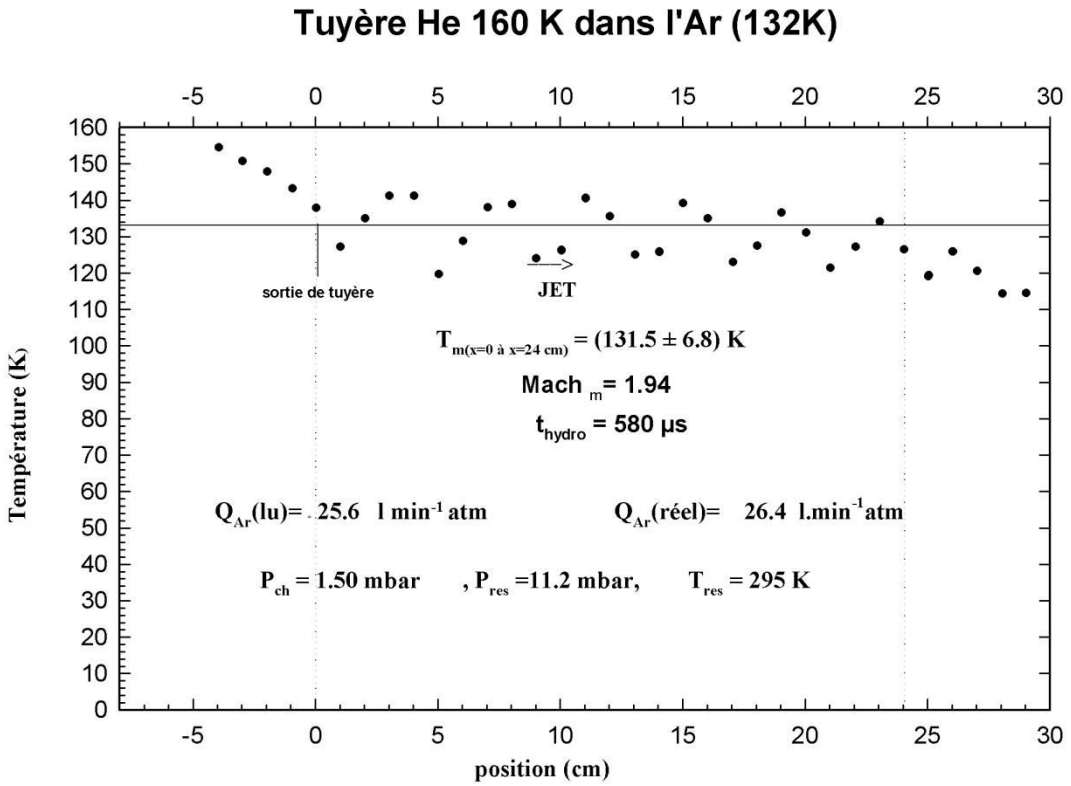
(5.25)

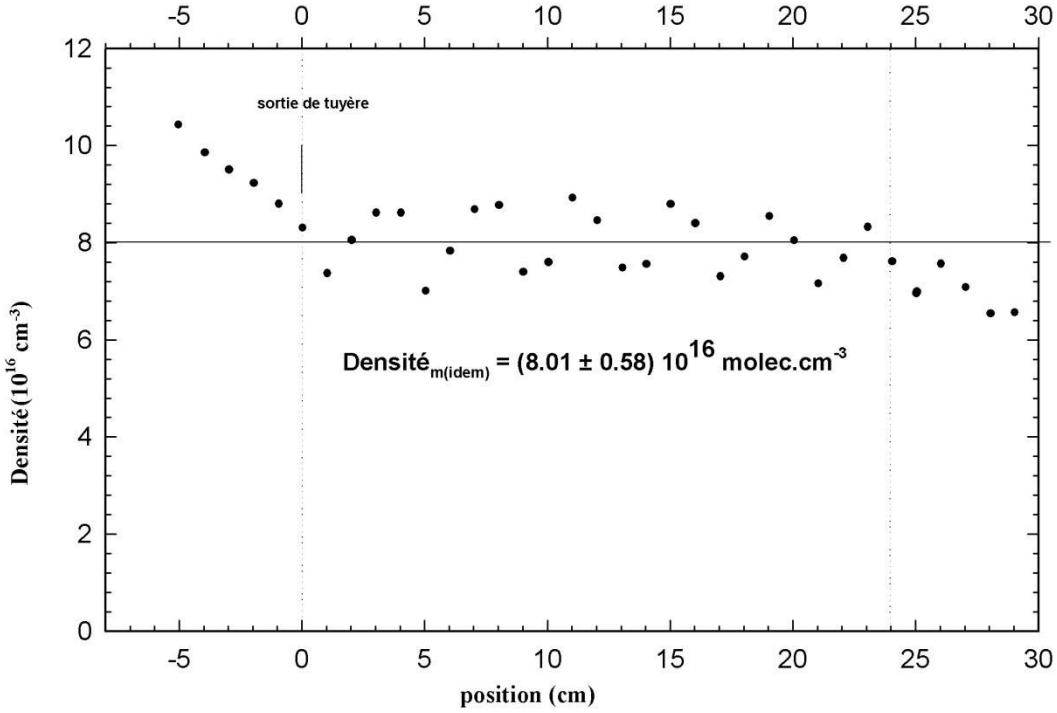
Les quatre paramètres a, T^*, T^{**}, et T^{***} sont appelés les coefficients de Troe et sont propres à chaque réaction. T est la température à laquelle se déroule la réaction.

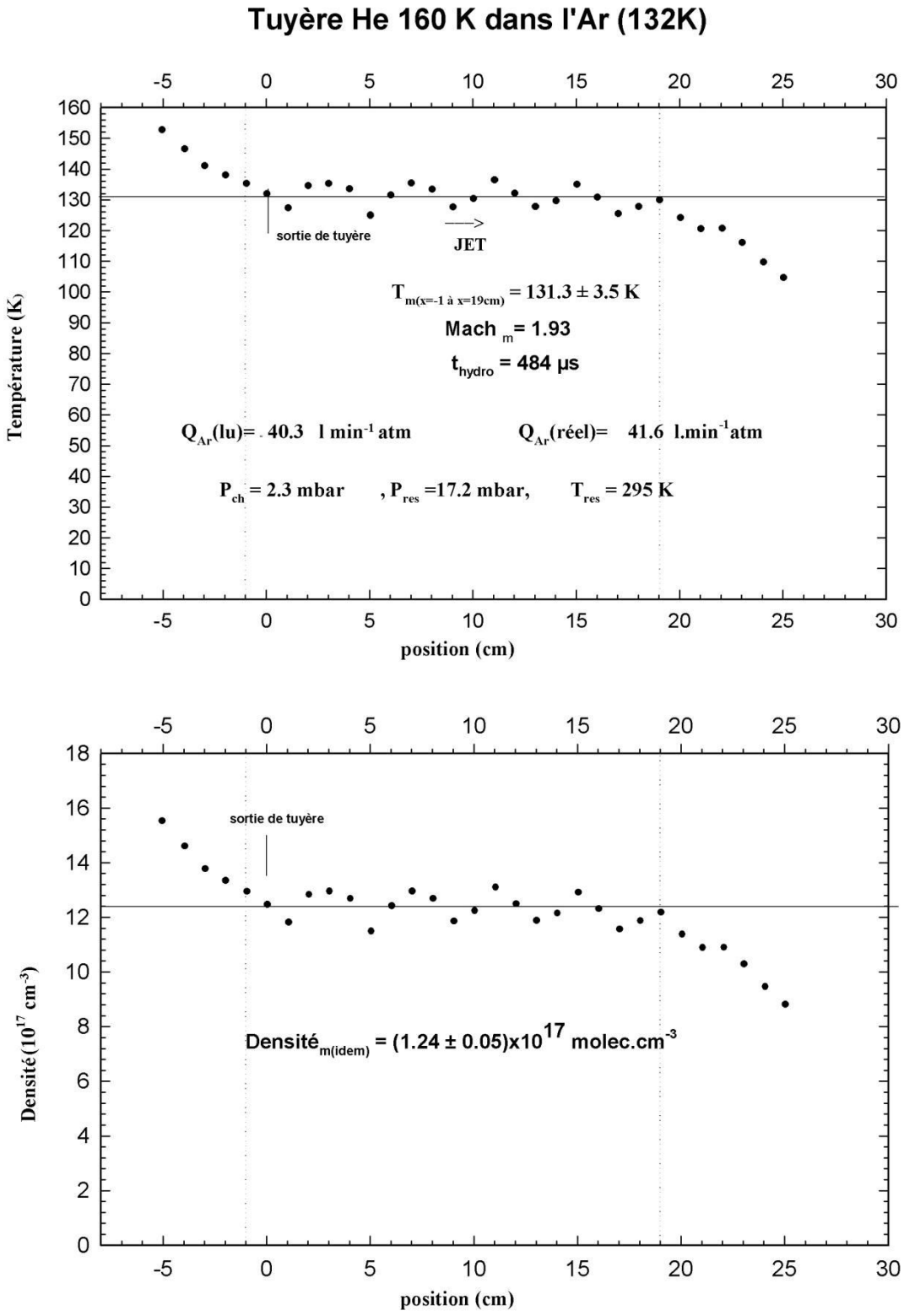
Annexe 5.6 : Profils de tuyères effectuées durant ma thèse



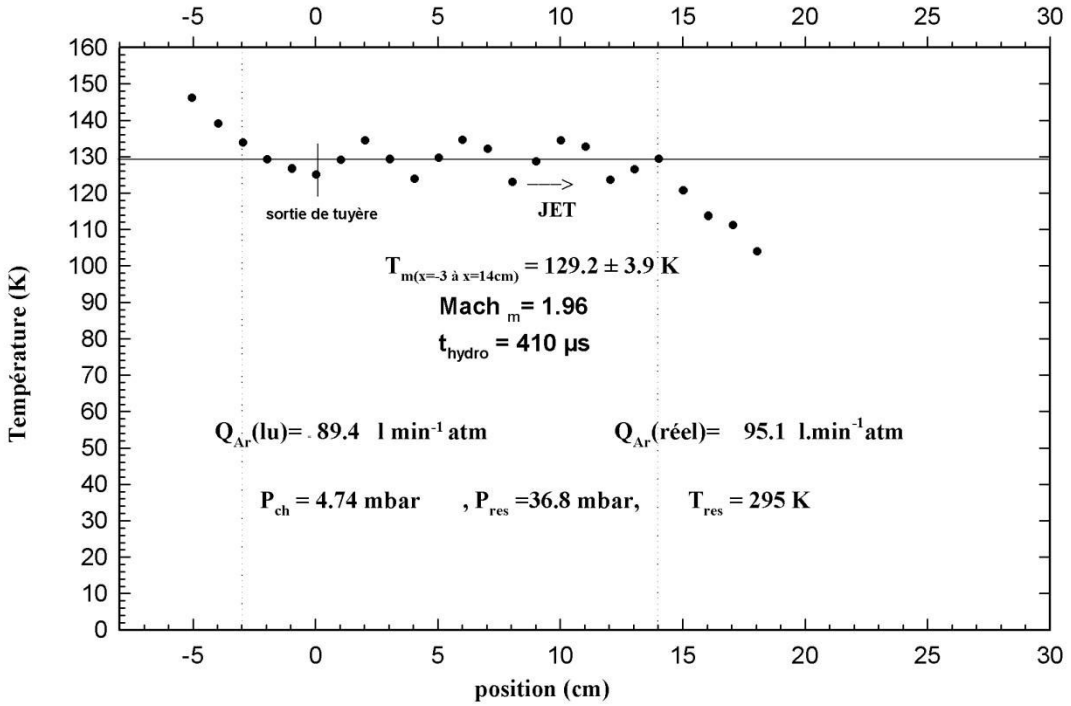


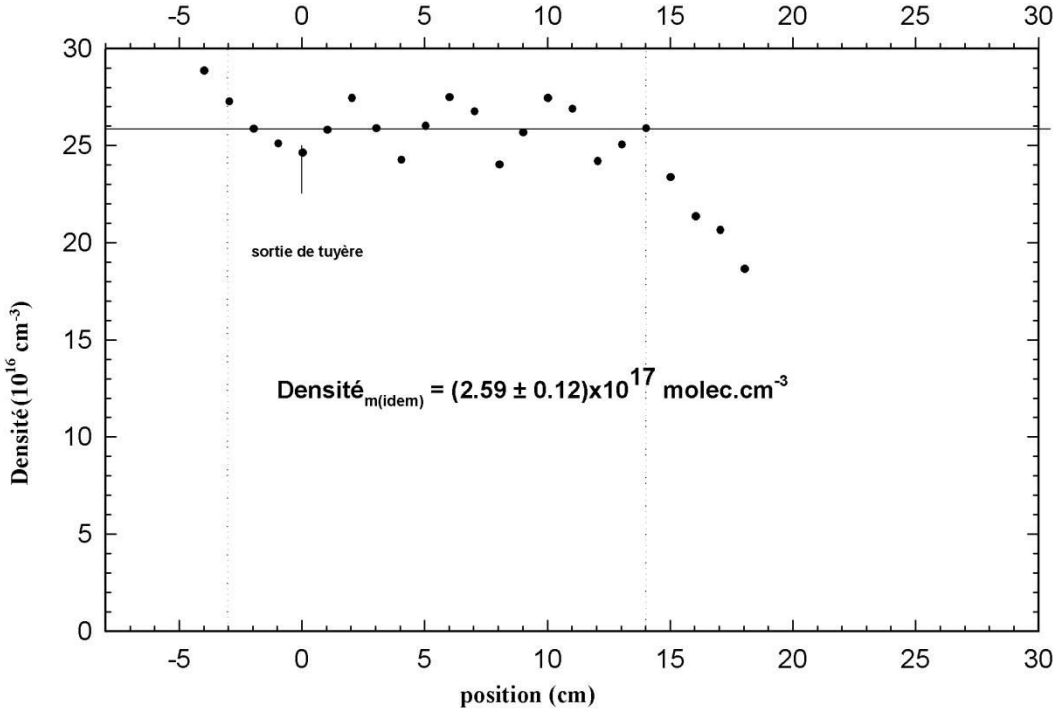

Tuyère He 160 K dans l'Ar (132K)
Température (K)
position (cm)
sortie de tuyère
JET
$T_{m(x=0 \text{ à } x=24 \text{ cm})}$ = (131.5 ± 6.8) K
Mach $_m$= 1.94
t_{hydro} = 580 µs
Q_{Ar}(lu)= 25.6 l min^{-1} atm
Q_{Ar}(réel)= 26.4 l.min^{-1}atm
P_{ch} = 1.50 mbar , P_{res} =11.2 mbar, T_{res} = 295 K

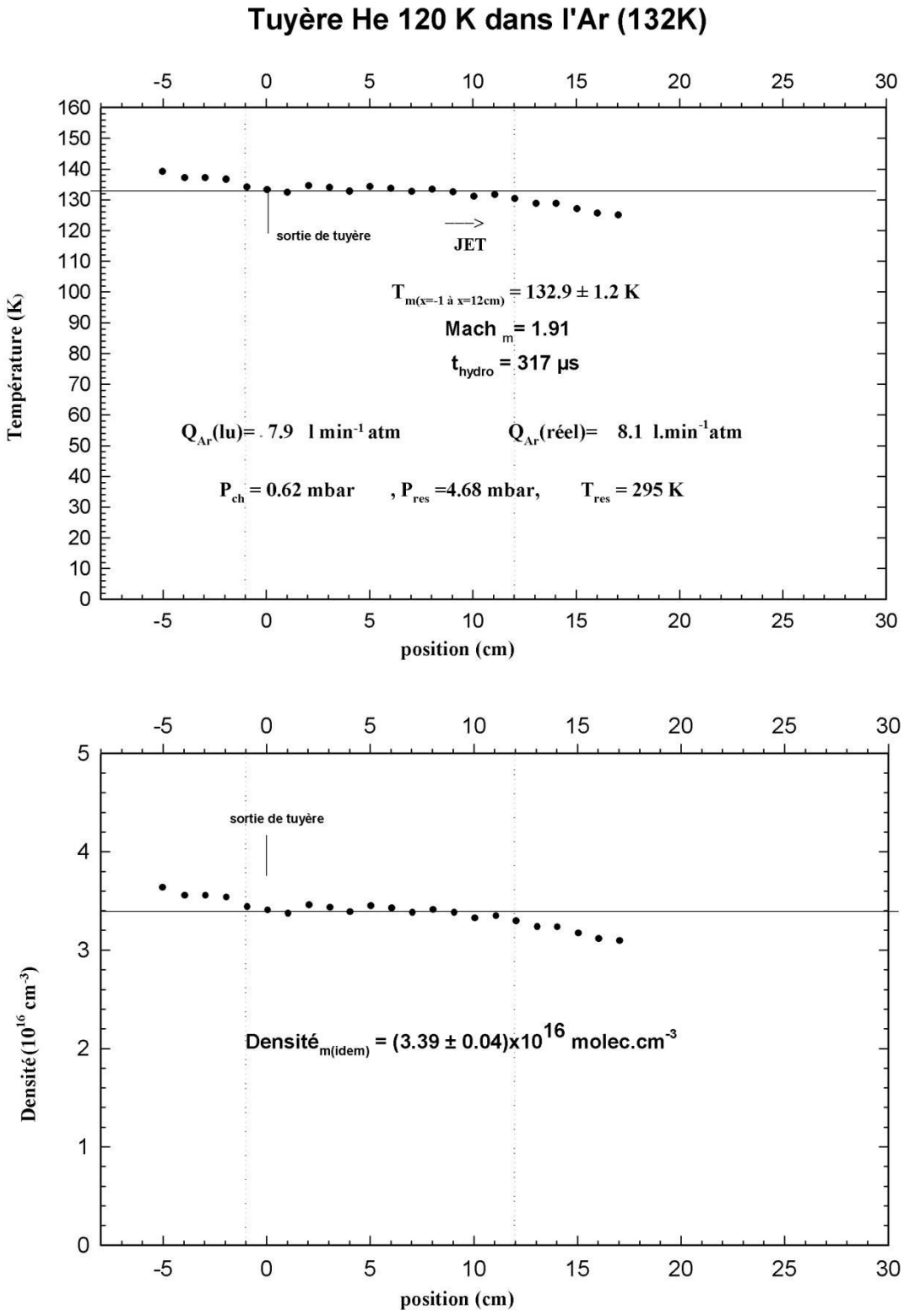

Densité (10^{16} cm^{-3})
position (cm)
sortie de tuyère
Densité$_{m(idem)}$ = (8.01 ± 0.58) 10^{16} molec.cm^{-3}


Tuyère He 160 K dans l'Ar (132K)
Température (K)
position (cm)
sortie de tuyère
JET
$T_{m(x=-1 à x=19cm)}$ = 131.3 ± 3.5 K
Mach $_m$= 1.93
t_{hydro} = 484 µs
Q_{Ar}(lu)= 40.3 l min^{-1} atm
Q_{Ar}(réel)= 41.6 l.min^{-1}atm
P_{ch} = 2.3 mbar , P_{res} =17.2 mbar, T_{res} = 295 K
Densité(10^{17} cm^{-3})
Densité$_{m(idem)}$ = (1.24 ± 0.05)x10^{17} molec.cm^{-3}

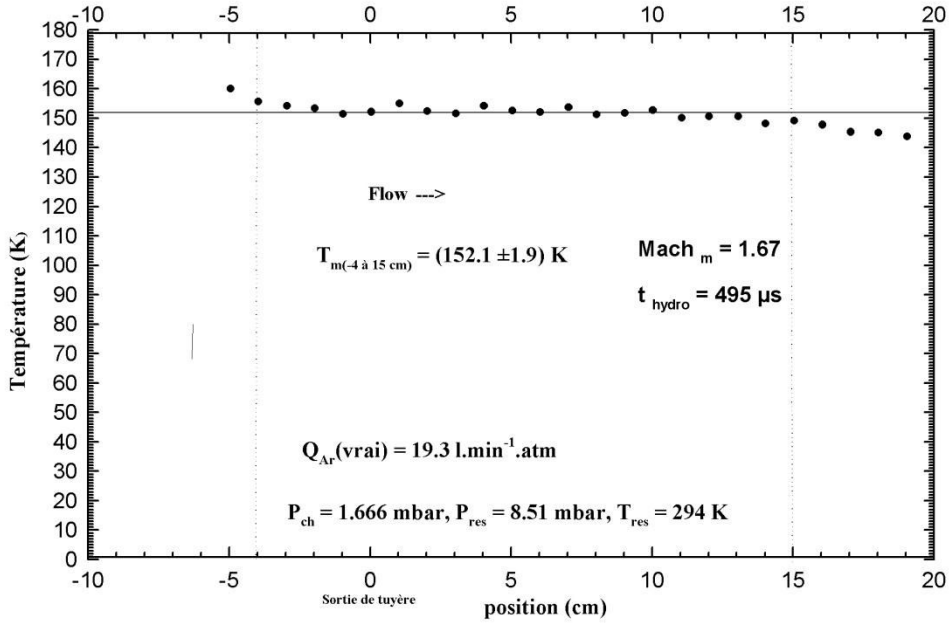
Tuyère He 160 K dans l'Ar (130K)

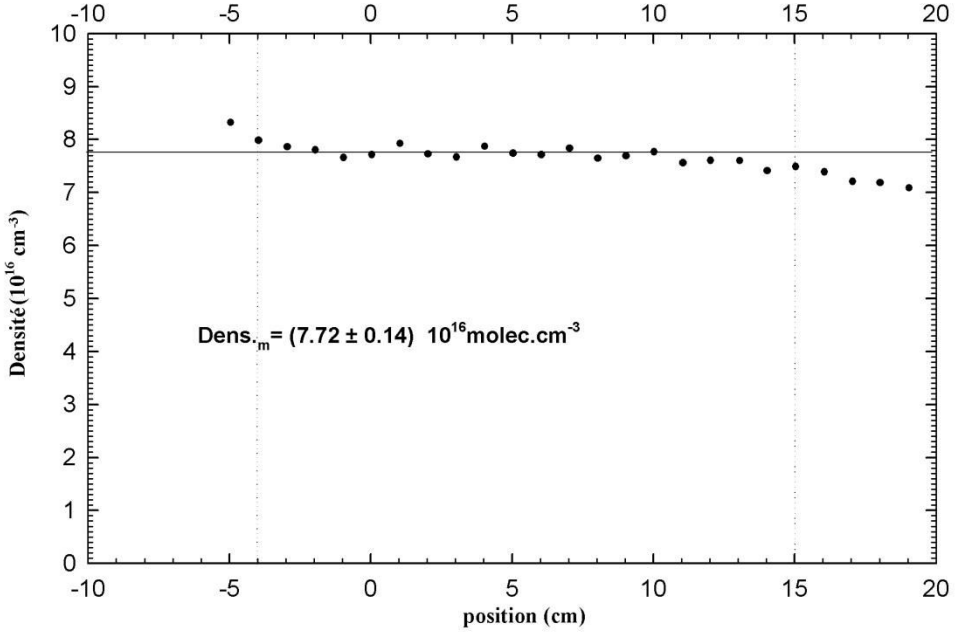




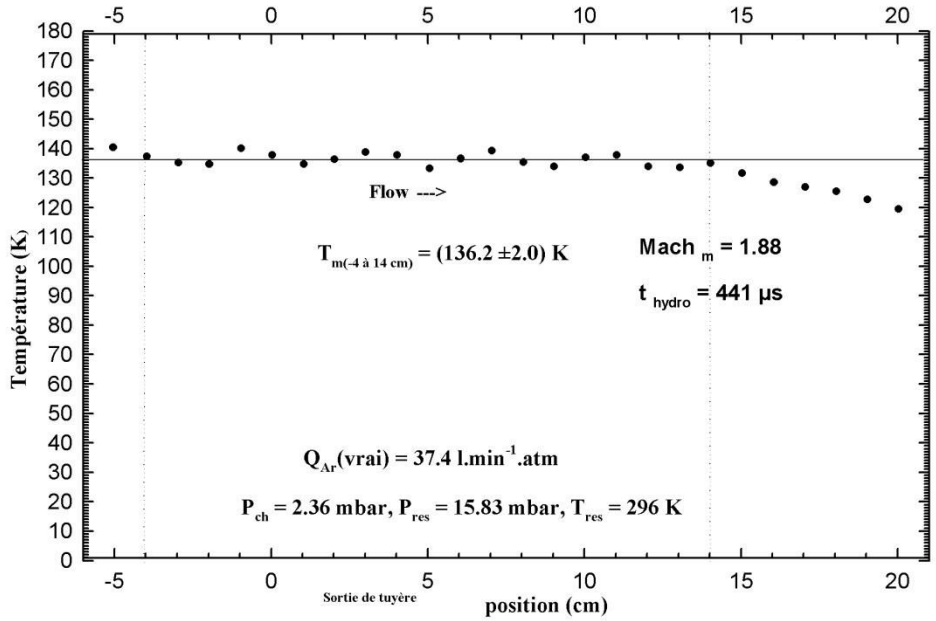

Tuyère He 120 K dans l'Ar (132K)
Température (K)
position (cm)
sortie de tuyère
JET
$T_{m(x=-1 \text{ à } x=12cm)}$ = 132.9 ± 1.2 K
Mach $_m$ = 1.91
t_{hydro} = 317 µs
Q_{Ar}(lu)= 7.9 l min^{-1} atm
Q_{Ar}(réel)= 8.1 l.min^{-1}atm
P_{ch} = 0.62 mbar , P_{res} =4.68 mbar, T_{res} = 295 K
Densité(10^{16} cm^{-3})
Densité$_{m(idem)}$ = (3.39 ± 0.04)x10^{16} molec.cm^{-3}

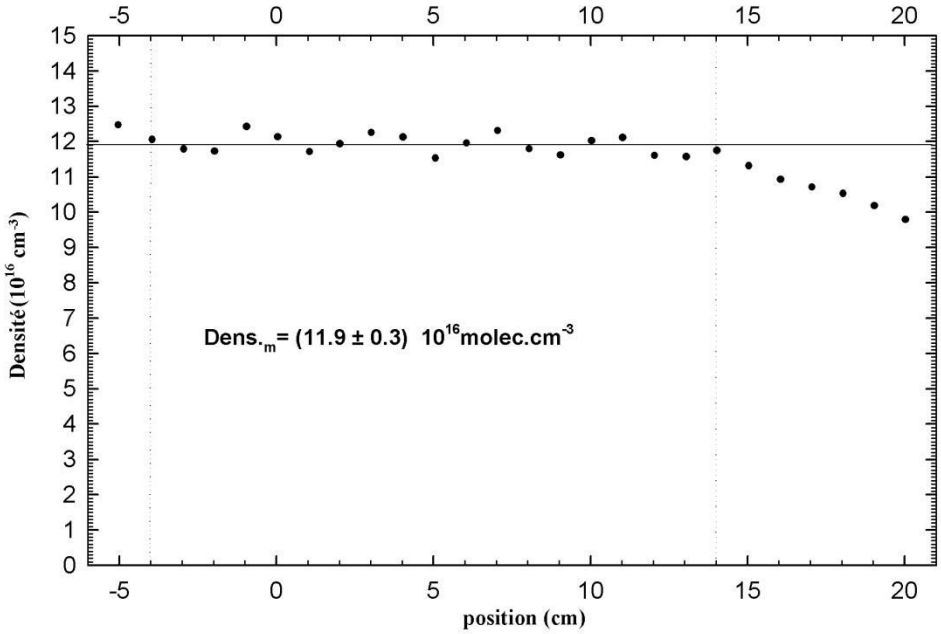
Tuyère He160K dans l'argon

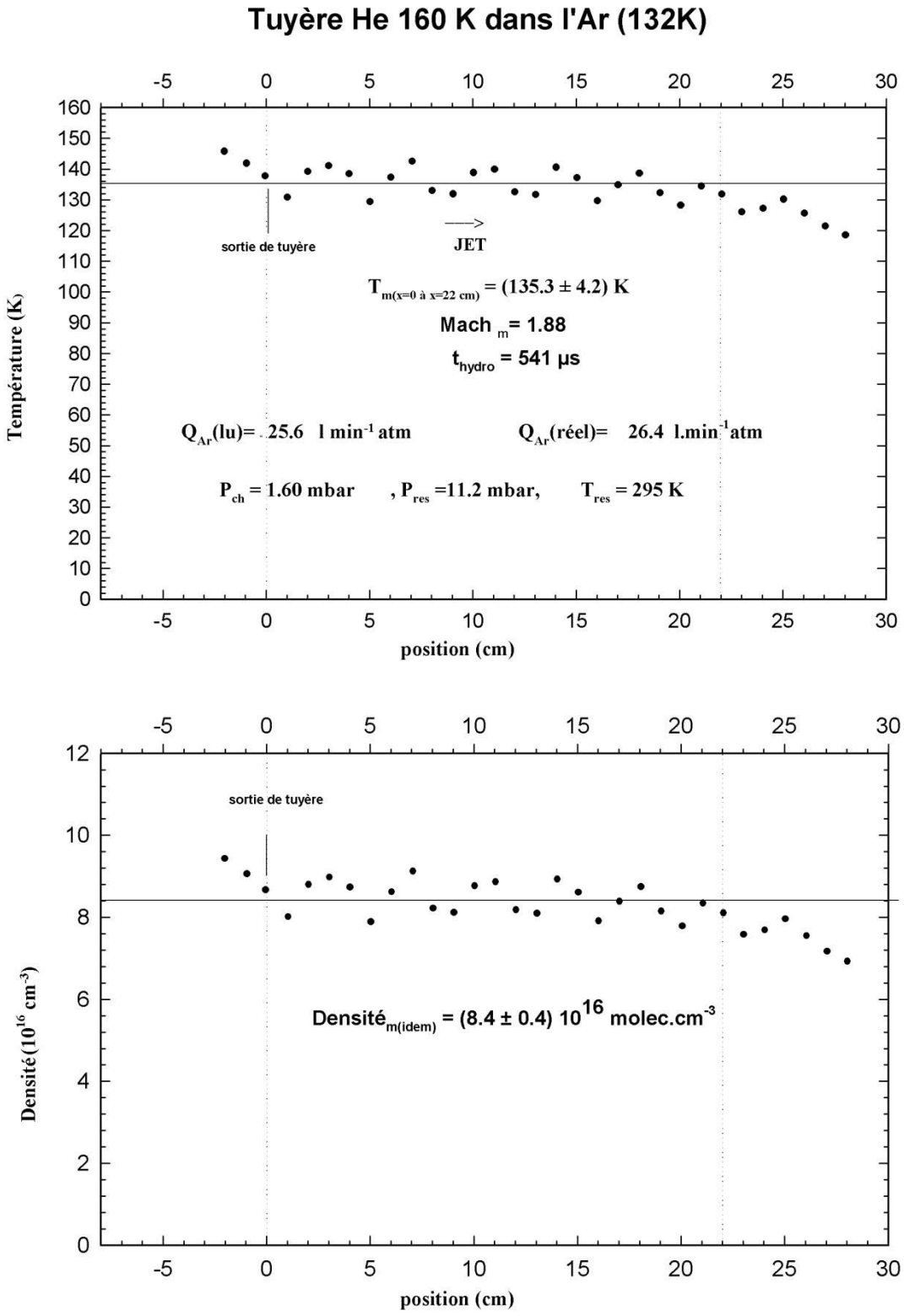




Tuyère He160K dans l'argon






Tuyère He 160 K dans l'Ar (132K)
Température (K)
position (cm)
sortie de tuyère
JET
$T_{m(x=0 \text{ à } x=22 \text{ cm})}$ = (135.3 ± 4.2) K
Mach $_m$ = 1.88
t_{hydro} = 541 µs
Q_{Ar}(lu)= 25.6 l min^{-1} atm
Q_{Ar}(réel)= 26.4 l.min^{-1}atm
P_{ch} = 1.60 mbar , P_{res} =11.2 mbar, T_{res} = 295 K
Densité(10^{16} cm^{-3})
position (cm)
sortie de tuyère
Densité$_{m(idem)}$ = (8.4 ± 0.4) 10^{16} molec.cm^{-3}

Conclusions et Perspectives

J'ai présenté dans ce manuscrit, l'étude de réactions impliquant des molécules d'intérêt atmosphérique et des molécules d'intérêt astrophysique. Ce travail a concerné :

- L'étude de la dégradation d'une série d'hydroxycétones, une sous-famille de COV carbonylés, avec les photo-oxydants atmosphériques, OH et Cl sous les conditions atmosphériques.
- L'étude cinétique des réactions impliquant des composés azotés (alkylamines et acétonitrile) avec le radical CN sous les conditions interstellaires.

Dans une première partie, j'ai étudié l'étude cinétique absolue en phase gazeuse d'une famille de trois hydroxycétones, 4-hydroxy-2-butanone (4H2B), 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) et 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P) avec le radical OH à température ambiante et en fonction de la pression en utilisant la cellule cryogénique couplée à la technique de photolyse à laser pulsée – Fluorescence Induite par Laser (PLP-LIF). Les constantes de vitesse obtenues dans cette étude sont de l'ordre de 10^{-12} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$.

La comparaison de ces constantes de vitesse pour les trois hydroxycétones montre que la réactivité du 3H3M2B, est moins rapide d'un ordre de grandeur par rapport à celle du 4H2B et du 4H4M2P, qui présentent une réactivité similaire. Ceci indique que le groupement carbonyle a un effet activant sur les liaisons C-H reliées au carbone en position β par rapport au groupement carbonyle et un effet désactivant sur celles reliées au carbone en position α.

La comparaison des constantes de vitesse des hydroxycétones avec les cétones et les alcools correspondant montre que les groupements hydroxyle et carbonyle présents au sein des hydroxycétones affectent significativement la réactivité avec OH.

La comparaison de constantes de vitesse obtenues avec celles d'autres hydroxycétones ayant une chaîne carbonée plus longue a montré que la réactivité des hydroxycétones avec OH augmente avec la chaîne carbonée.

Les résultats obtenus constituent les premières déterminations des constantes de vitesse de ces réactions en absolue. La cinétique de ces trois composés avec OH a été déjà étudiée en relative dans la littérature. Les constantes de vitesse trouvées dans ce travail sont toujours en

désaccord avec celles trouvées dans la littérature à l'exception de la réaction entre le 4H4M2P avec OH. Ces mesures ont permis d'estimer les durées de vie atmosphériques des trois composés qui s'échelonnent de 1 à 2.4 jours. Cette partie de la thèse présente également la mesure de la pression de vapeur du 4H2B et du 3H3M2B et la mesure du rendement de formation de OH à partir de la photodissociation des trois hydroxycétones à 266 nm qui sont des tests préliminaires aux études cinétiques. Les résultats obtenus dans cette partie de la thèse sur la cinétique du 4H2B et du 4H4M2P avec le radical OH ont été publiés en 2013 dans le *Journal of Physical Chemistry A* et *Energy Procedia*, respectivement.

Une étude mécanistique détaillée et une étude en fonction de la température est nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme de la réaction du radical OH avec les hydroxycétones étudiées et évaluer l'impact des produits formés sur l'environnement et la santé humaine. Une étude cinétique du radical OH avec d'autres familles de COV oxygénés est prévue afin d'évaluer l'effet de ces polluants atmosphériques sur la qualité de l'air.

Dans la deuxième partie de mon travail, j'ai étudié tout d'abord la cinétique relative des réactions des mêmes hydroxycétones avec l'atome de chlore Cl à température ambiante et à pression atmosphérique en utilisant deux chambres de simulation atmosphérique couplées aux deux techniques analytiques de détection : FTIR et GC-MS, respectivement. Les constantes de vitesse obtenues pour ces trois réactions avec Cl en utilisant le propène, le cyclohexane et le 1,3-butadiène comme composés de référence sont de l'ordre de 10^{-10} $cm^3molécule^{-1}s^{-1}$ qui sont plus rapides que celles avec OH. La comparaison des constantes de vitesse obtenues dans cette partie de la thèse entre elles, avec d'autres hydroxycétones et avec les alcools et les cétones correspondants a montré que, comme dans le cas de OH, la structure de ces molécules affecte significativement la réactivité. Ces résultats constituent les premières déterminations des constantes de vitesse de ces réactions en relatif. Seule la cinétique du 4H2B avec Cl avait déjà été étudiée par Messaadia et al. 2013. La constante de vitesse du 4H2B avec Cl trouvée dans mon travail est en accord avec la valeur trouvée par ces auteurs.

En plus, dans cette partie de la thèse, j'ai également identifié et quantifié les produits issus de la réaction des trois hydroxycétones avec Cl dans les conditions atmosphériques. Cette étude mécanistique a permis d'identifier les principaux produits primaires suivants : l'acide formique et le formaldéhyde pour le 4H2B, le 2,3 butanedione, l'acide acétique et le formaldéhyde pour le

3H3M2B and le 2,4-pentanedione, le formaldéhyde et l'acide acétique pour le 4H4M2P. Ces résultats ont montré que la réaction entre le 4H2B et le 3H3M2B procède par un arrachement d'hydrogène de la liaison C-H du carbone en β par rapport à la fonction carbonyle. Concernant la réaction du 4H4M2P avec le chlore Cl, elle procède par un arrachement d'hydrogène de la liaison C-H du carbone en α par rapport à la fonction carbonyle. Cette étude mécanistique constitue la première étude dans la littérature concernant les réactions des hydroxycétones avec Cl. Les constantes de vitesse obtenues expérimentalement ont permis de déterminer des durées de vie atmosphériques des trois hydroxycétones variant de quelques heures à 1 jour. Ceci montre que la réaction des hydroxycétones avec Cl dans les zones côtières est un processus de dégradation important et compétitif via leurs réactions avec OH et leur dégradation par photolyse. A la lueur des courtes durées de vie obtenues et les produits détectés dans cette étude, une fois que les hydroxycétones sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradé et contribuer à la pollution à l'échelle locale et à la formation des PAN, des radicaux, et des composés chlorés qui ont un impact très nuisible sur l'atmosphère.

Les résultats obtenus dans cette partie concernant la réaction du 3H3M2B avec l'atome de Cl (étude cinétique et mécanistique) ont été publiés en 2014 dans *Journal of Physical Chemistry A*. Une étude mécanistique complémentaire en présence de NO_2 peut nous apporter des informations supplémentaires sur les produits issus de ces réactions dans une atmosphère polluée.

Dans la dernière partie de cette thèse, j'ai étudié la cinétique des réactions du radical CN avec quelques composés azotés (les alkylamines : la méthylmaine, la diméthylamine, la triméthylamine et l'acétonitrile) d'intérêt astrophysique et astrobiologique sur une large gamme de température (23 K – 354 K). La production et la détection du radical CN ont été effectuées à l'aide des techniques lasers, via la méthode PLP-LIF. Les résultats obtenus constituent les premières déterminations à basse température. La dépendance en température de la vitesse de ces réactions permet également d'élargir nos connaissances des mécanismes réactionnels.

J'ai étudié tout d'abord, la cinétique des réactions d'une série d'alkylamines, (méthylamine, diméthylamine, et triméthylamine) avec le radical CN sur une gamme de température allant de 23 K à 297 K en utilisant la technique aérodynamique CRESU. Les résultats obtenus ont montré que toutes ces réactions sont rapides sur toute la gamme de

température de l'ordre de 5×10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. Ils montrent également que la réactivité du diméthylamine et du triméthyalmine est indépendante de la température. En revanche, la réactivité du méthylamine augmente légèrement quand la température diminue. Ces réactions procèdent donc sans rencontrer de barrière d'activation, pour les températures considérées. La comparaison de la réactivité des trois alkylamines entre elles montrent que la substitution d'un ou deux atomes d'hydrogène du groupement NH_2 au sein de la molécule méthylamine par un groupement méthyle n'a pas d'effet significatif sur la réactivité des alkylamines. Cependant, la comparaison de la réactivité du méthylamine avec celle de l'ammoniac NH_3, montre que la présence du groupement méthyle $–CH_3$ a un effet activant sur la réactivité du méthylamine. La comparaison de nos valeurs expérimentales pour la réaction CN + CH_3NH_2 avec celles issues du modèle de Faure basée sur la théorie de capture ont montré que ce modèle reproduit remarquablement bien nos mesures. Cette étude expérimentale a été accompagnée par une étude théorique concernant la réaction CN + CH_3NH_2 permettant d'établir le chemin réactionnel. Ceci a montré que cette réaction peut conduire à la formation de la cyanamide et l'aminoacétonitrile, deux molécules d'intérêt astrophysique et astrobiologique. A la lueur des nouveaux résultats apportés dans cette partie de la thèse, il semble utile d'inclure les réactions impliquant le radical CN et les alkylamines dans la modélisation du milieu interstellaire.

J'ai ensuite étudié la cinétique de la réaction de l'acétonitrile avec le radical CN sur une large gamme de température allant de 23 K à 354 K et en fonction de la pression à 23 K, 52 K, 132 K et 297 K en utilisant CRESU et la cellule cryogénique. Cette étude constitue la première étude de cette réaction dans la littérature à basse température. Les résultats obtenus ont montré qu'à des T > 200 K, les constantes de vitesse augmentent avec la température selon la loi d'Arrhenius montrant la présence d'une barrière d'activation. A T < 200 K, les constantes de vitesse augmentent brusquement de deux ordres de grandeur jusqu'à 123 K et ensuite elles continuent à augmenter mais plus progressivement. Ce comportement démontre un changement dans le mécanisme de la réaction à basse température. Ces résultats constituent les premiers résultats en terme de dépendance négative aussi significative de la température pour la réactivité de CN en phase gazeuse. Les résultats obtenus en fonction de la pression montrent qu'à basses températures, l'évolution des constantes de vitesse est compatible avec le mécanisme de Lindemann – Hinshelwood ce qui indique la présence d'une réaction termoléculaire. Cependant, l'extrapolation de cette évolution à une pression nulle conduit à une constante de vitesse non-

nulle. Il est possible que ce comportement puisse être attribué à une réaction termoléculaire en compétition avec une réaction bimoléculaire par effet tunnel à basse température. Les résultats d'études théoriques complémentaires à l'étude expérimentale ont suggéré que la réaction procède par trois voies différentes dont les rapports de branchement restent à déterminer. L'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques fera l'objet d'un article en préparation en ce moment pour le soumettre dans un journal physico-chimique.

La validation de ces hypothèses mérite un travail théorique et expérimental plus poussé. En plus, il serait très intéressant que ces réactions soient étudiées via d'autres techniques complémentaires à la nôtre afin d'avoir plus d'informations sur les produits issus des réactions impliquant le radical CN dans les conditions du milieu interstellaire.

En résumé, cette thèse a rempli ses objectifs en caractérisant mieux les processus de destruction et de formation des molécules présentes dans l'atmosphère et dans le milieu interstellaire.

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A

Article

pubs.acs.org/JPCA

Kinetics and Mechanism of the Tropospheric Reaction of 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone with Cl Atoms

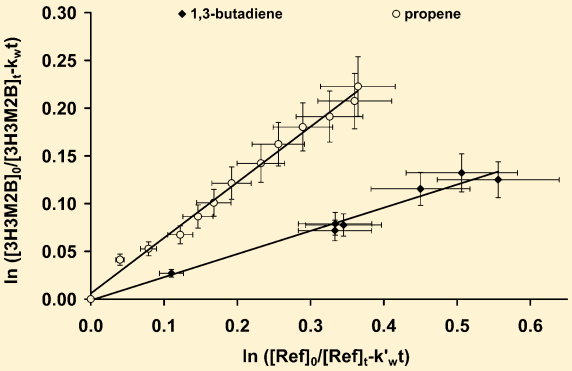
C. Sleiman,[†] G. El Dib,*[,†] B. Ballesteros,[‡] A. Moreno,[‡] J. Albaladejo,[‡] A. Canosa,[†] and A. Chakir[§]

[†]Département de Physique Moléculaire, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 du CNRS - Université de Rennes 1, Bat. 11C, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

[‡]Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Departamento de Química Física, Universidad de Castilla La Mancha, , Campus Universitario, 13071 Ciudad Real, Spain

[§]Laboratoire GSMA-UMR 6089 CNRS, Université de Reims, Campus Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex 02, France

ABSTRACT: The relative rate coefficient for the gas-phase reaction of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (3H3M2B) with Cl atoms was determined under atmospheric conditions (298 ± 2 K, 720 ± 2 Torr). The products of the reaction were identified and quantified. This work provides the first kinetic and mechanistic determinations of the gas-phase reaction of Cl atoms with 3H3M2B. The rate measurements and the products studies were performed in two simulation chambers coupled to the gas chromatography−mass spectrometer (GC−MS) and the Fourier transform infrared (FTIR) techniques, respectively. The obtained average rate coefficient was $(1.13 \pm 0.17) \times 10^{-10}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1} using propene and 1,3-butadiene as reference compounds. The major primary reaction products observed in this study were (with % molar yields): acetic acid (42.6 ± 4.8) and 2,3-butanedione (17.2 ± 2.3). Results and mechanism are discussed in terms of the structure−reactivity relationship and compared with the reported reactivity with the other atmospheric oxidants. The atmospheric implications derived from this study are discussed as well.



1. INTRODUCTION

Carbonyl compounds play an important role in atmospheric chemistry and in urban air pollution. In fact, these species widely contribute to the formation of free radicals that are responsible for the oxidation of hydrocarbons.[1] They are also precursors of other oxidants such as ozone, peroxyacyl nitrates (PANs), and nitric acid and are important intermediates in aerosol formation.[2] Carbonyl compounds are directly emitted into the troposphere from biogenic and anthropogenic sources[3−5] and are also major reaction products in the atmospheric oxidation of unsaturated hydrocarbons and other volatile organic compounds (VOCs).[6]

Among the carbonyl compounds released into the atmosphere, hydroxycarbonyls are a variety of multifunctional organic molecules that are formed from the atmospheric degradation of anthropogenically or naturally emitted VOCs. Furthermore, hydroxycarbonyls are used in a number of industrial sectors namely in food,[7] chemicals, and pharmaceuticals synthesis.[8]

Hydroxyketones constitute a large category of hydroxycarbonyls. Despite the importance of these species in atmospheric chemistry, so far most of the performed studies concerning the reactivity of these compounds have been focused on hydroxyacetone $HOCH_2C(O)CH_3$, which is formed during the atmospheric oxidation of isoprene, the most important biogenically emitted non-methane hydrocarbon.[9] Kinetic and mechanistic studies of the reaction of hydroxyacetone with OH and Cl have been carried out at different temperatures.[9−13] However, very little information exists concerning the atmospheric fate of longer chain C_4-hydroxyketones. In fact, only four kinetic studies on the gas-phase reaction of C_4-hydroxyketones can be found in the literature. Three of these studies have been carried out at atmospheric pressure using a relative technique. Aschmann et al.[14] studied the reaction of a series of hydroxyketones including four C_4-hydroxyketones, with OH, NO_3, and O_3. The obtained results indicated that the degradation of these hydroxyketones was dominated by their gas-phase reaction with the OH radical. In the study carried out by Baker et al.[15] two C_4-hydroxyketones (1-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone) were identified as products of the reactions of butanediols with OH. The kinetics of these hydroxyketones with OH was measured as well. Very recently, Messaadia et al.[16] investigated the gas-phase reactions of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH radicals as a function of temperature and the reaction with Cl atoms at room temperature using a relative rate method. A slight negative dependence of the rate coefficients behavior was observed for reactions with OH. Moreover, an absolute rate

Received: June 2, 2014
Revised: July 25, 2014
Published: July 28, 2014

 © 2014 American Chemical Society

coefficient for the reaction of 4-hydroxy-2-butanone with OH was measured by El Dib et al.,[17] by vapor pressure measurements of 4-hydroxy-2-butanone. This study was carried out at room temperature and over the pressure range 10−330 Torr in He and synthetic air as diluents gases. In addition, the removal of these species due to photolysis has been studied by Messaadia et al.[18] and upper limits of the UV photolysis rates of a series of C_4-hydroxyketones have been estimated by the authors. The obtained values showed that photolysis could be an important loss process of these species in the Earth atmosphere.

The present work reports the first kinetic and mechanistic studies of the gas-phase reaction of Cl atoms with 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone 3H3M2B, ($(CH_3)_2C(OH)C(O)CH_3$) a C_4 carbon chain hydroxyketone where the OH group is in the α position with respect to the carbonyl group.

In the atmosphere, like other carbonyl compounds, 3H3M2B is expected to be removed by chemical reactions with the atmospheric photooxidants and by photolysis. The atmospheric degradation of 3H3M2B is, however, not well-known. In fact, only one kinetic study on the gas-phase reaction of 3H3M2B is found in the literature.[14] In this study, the degradation of 3H3M2B due to its reaction with OH, NO_3, and O_3 has been investigated at room temperature and atmospheric pressure using a relative technique. A rate coefficient of $(0.94 \pm 0.37) \times 10^{-12}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1} was obtained for the reaction of 3H3M2B with OH. Upper limits of 2×10^{-16} cm^3 molecule^{-1} s^{-1} and 1.1×10^{-19} cm^3 molecule^{-1} s^{-1} were obtained for reactions with NO_3 radicals and O_3, respectively. In addition, the tropospheric lifetime of 3H3M2B due to photolysis has been estimated by Messaadia et al.[18] to be at least 0.4 day using an upper limit of the photolysis rate assuming a quantum yield of unity.

Despite the significant role of Cl atoms in the atmospheric chemistry, there are no data reported in the literature on the atmospheric oxidation of 3H3M2B with Cl atoms. In fact, the chemistry of Cl atoms plays an important role in the oxidizing capacity of the troposphere particularly in the early morning in continental regions, in coastal and marine air environments and in the Arctic troposphere during springtime.[19−24] Although the peak of Cl atom concentrations (10^5 atoms cm^{-3})[25] is much lower than that of OH radicals (10^6 atoms cm^{-3}),[26,27] the two reactions can compete with one another in areas where the chlorine atom concentration is sufficiently high since rate coefficients for the reactions of Cl atoms with organic compounds are generally a factor of 10 higher than the corresponding OH rate coefficients.[28] The aim of the present study is to assess the importance of the reaction of Cl atoms as an atmospheric loss process of 3H3M2B. The results are used to calculate the effective lifetime of 3H3M2B in the troposphere and to better define the reactivity of the studied compound toward the Cl atoms and for a better understanding of its atmospheric fate.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Relative Rate Coefficient Measurements. The relative Cl-kinetic measurements were carried out in two environmental chambers equipped with FTIR and GC−MS in the presence of reference compounds as explained below. A detailed description of the experimental setup and the kinetic analysis performed has been previously presented.[29−31] Thus, the experimental system will be only briefly described here.

The first environmental chamber consists of a multipass 16 L borosilicate glass cylinder reaction cell, homogeneously surrounded by 4 symmetrically arranged UV fluorescent lamps (Philips TL-K 40 W, λ_{max} = 365 nm) used to photochemically initiate the reaction. This chamber is coupled to a Nexus Thermo Nicolet FTIR spectrometer equipped with a liquid nitrogen cooled mercury cadmium telluride (MCT) detector for online infrared spectroscopy. The total path length of 96 m is obtained by using silver coated mirrors. The spectra were obtained by coadding 64 scans recorded at 2 cm^{-1} instrumental resolution in the 650−4000 cm^{-1} range. The second environmental chamber is equipped with GC−MS detection and consists in a 200 L Teflon bag surrounded by 8 UV lamps (Philips TL-K 40 W). Gas samples were analyzed by GC (Thermo Electron Co., model Trace GC Ultra) coupled to a mass spectrometer (Thermo Electron Co., model DSQ II).

Chlorine atoms were produced by the broad-band UV photolysis of Cl_2 in the bath gas (synthetic air). UV radiation was produced by the series of lamps symmetrically arranged around the outside of the FTIR cell and the Teflon bag. Reactants and Cl precursor were introduced directly into the chambers by expansion from a glass manifold system and mixed in synthetic air at 298 ± 2 K and 720 ± 2 Torr of total pressure.

Two reference compounds were used during our kinetic measurements: propene in the FTIR measurements and 1,3-butadiene in the GC−MS measurements. Concentrations in the reaction chambers for 3H3M2B and the reference compounds ranged from 10 to 15 ppm, whereas the concentrations of the precursors of Cl atoms (Cl_2) ranged from 15 to 25 ppm. Reactants were left to homogenize in the chamber for 60 min prior to irradiation. The kinetics of degradation of both the reference and the analyte inside the chamber was followed by monitoring the evolution of the areas of the absorption bands (by FTIR) by using the "abstraction" method based on calibrated reference spectra. In the GC−MS method, the degradation of 3H3M2B and the reference compound was monitored by following the decrease of the chromatographic peaks of both compounds as explained in the Results section. Samples were analyzed in situ into the pyrex cell by FTIR whereas in the Teflon bag, the concentrations were monitored by using the technique of solid-phase microextraction (SPME). SPME is a simple and effective adsorption and desorption technique, which eliminates the need of using solvents or complicated apparatus for concentrating volatile or nonvolatile compounds in liquid samples or headspaces.[32,33] In this work, a 50/30 μm divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane fiber was used. The coated fiber was inserted into the Teflon chamber and exposed during an optimized time of 15 min to the chamber contents. Then, SPME fiber samples were thermally desorbed in the heated (250 °C) GC injection port and the products were analyzed by mass spectrometry, thus the irradiation time was not continuous for the GC−MS system and the analysis was performed when the lamps were off.

Prior to analyses by using both techniques, a calibration of the measured concentration of the analyte and the detected products commercially available was carried out.

In addition to the standard constraint that consists of having a well-documented kinetic rate coefficient, the reference compound was chosen in such a way that its FTIR spectrum and/or chromatographic peak do not interfere with those of 3H3M2B and vice versa, and with the products of the reaction. The rate coefficient used in this work for the reaction of Cl with

propene was that reported by Ceacero-Vega et al.,[34] (2.23 ± 0.31) × 10^{-10} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}. For the rate coefficient of Cl atoms with 1,3-butadiene, the value of (4.2 ± 0.4) × 10^{-10} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} at 760 Torr of air and 298 K was used.[35]

2.2. Nature and Quantification of the Reaction Products. The products formed in the reaction of Cl atoms with 3H3M2B were investigated using both simulation chambers. These studies were performed under the same experimental conditions as those for the kinetic studies, but in the absence of reference compounds.

Samples were analyzed in situ by FTIR into the pyrex cell. The identification of the products was made by comparison with a library of IR spectra and with the IR spectrum of a pure sample. In the Teflon bag, the identification of the products was made by analysis of the mass spectrum by comparison with a library of spectra and the retention time and mass spectrum of a pure sample of the detected product. Under the conditions used here the SPME/GC−MS response was linear with the analyte concentration. No carryover was observed for any of the compounds upon a second injection, indicating a complete recovery of the fiber. The fiber was used immediately after desorption for the next sampling.

After each experiment, the reaction chamber was cleaned out by repeated purge-pump cycles until the reactants and/or products were not detected.

The purity of the used chemicals as stated by the manufacturer were 3H3M2B (95%), propene (99%), 1,3-butadiene (99%), 2,3-butanedione (97%), and acetic acid (99%) from Sigma-Aldrich and synthetic air (99.99%) from Air liquide.

3. RESULTS

3.1. Relative Rate Coefficient Measurements. In the conducted relative kinetic experiments the following reactions take place:

$$\text{Cl} + \text{3H3M2B} \rightarrow \text{products} \qquad k_{\text{3H3M2B}} \qquad \text{(R1)}$$

$$\text{Cl} + \text{reference} \rightarrow \text{products} \qquad k_{\text{ref}} \qquad \text{(R2)}$$

where k_{3H3M2B} is the rate coefficient of the reaction of 3H3M2B with Cl and k_{ref} is the known rate coefficient of the reference compounds with Cl. Prior to kinetic measurements, experiments were performed in the absence of Cl precursor under radiation to determine the loss rate of the reactants (analyte and reference compound) due to photolysis. These tests were performed under light intensities and radiation time similar to those employed during our kinetic experiments in both simulation chambers. Further tests were performed in the absence of radiation for the 3H3M2B/Cl_2/air mixture to check for dark reactions and wall losses. The global secondary losses were 6%, 3%, and 4% for 3H3M2B, propene, and 1,3-butadiene, respectively, mainly coming from wall losses.

The 3H3M2B and reference compound concentration time evolution was described using the following expression taking into account these secondary loss processes:

$$\ln \frac{[\text{3H3M2B}]_0}{[\text{3H3M2B}]_t} - k_w t = \frac{k_{\text{3H3M2B}}}{k_{\text{ref}}} \times \left[\ln \frac{[\text{ref}]_0}{[\text{ref}]_t} - k'_w t \right] \qquad \text{(I)}$$

where $[\text{3H3M2B}]_0$, $[\text{3H3M2B}]_t$, $[\text{ref}]_0$, and $[\text{ref}]_t$ are the concentrations of the reagents before irradiation and at time t, respectively and k_w and k'_w are the decay rates resulting from secondary losses for 3H3M2B and the reference compound, respectively. Figure 1 shows an example of this plot. A good linearity is observed with a correlation coefficient greater than 99% and an intercept close to zero. The obtained rate coefficients are summarized in Table 1. For each point in Figure 1, the error bars indicate the total uncertainties on the experimental conditions as explained in the Discussion section.

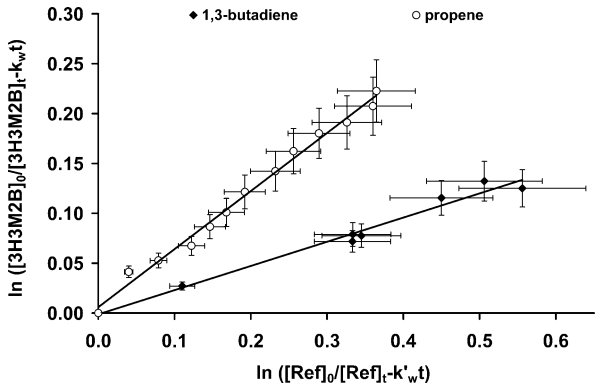


Figure 1. Examples of relative rate plots for the reaction of Cl with 3H3M2B with propene and 1,3-butadiene as reference compounds, according to eq I.

Table 1. Rate Coefficient Ratios and the Obtained Relative Rate Coefficients for the Reaction of Cl Atoms with 3H3M2B at 298 ± 2 K and 720 ± 2 Torr

ref compd	detection technique	$k_{\text{3H3M2B}}/k_{\text{ref}}$	k_{3H3M2B} (10^{-10} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1})
propene[a]	FTIR	0.53 ± 0.10	1.10 ± 0.30[c]
		0.58 ± 0.06	1.30 ± 0.20[c]
		0.49 ± 0.06	1.09 ± 0.20[c]
		0.49 ± 0.05	1.10 ± 0.20[c]
1,3-butadiene[b]	GC−MS	0.25 ± 0.04	1.06 ± 0.20[c]
average			1.13 ± 0.17[d]

[a] k(propene+Cl) = (2.23 ± 0.31) × 10^{-10} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} (Ceacero-Vega et al.[34]). [b] k(1,3-butadiene+Cl) = (4.2 ± 0.4) × 10^{-10} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} (Ragains and Finlayson-Pitts.[35]). [c] Uncertainty calculated according to eq II (see text). [d] Twice standard deviations.

As mentioned before, the kinetics of degradation of both the reference and the analyte inside the IR cell was followed by monitoring the evolution of the IR absorption bands areas of both compounds. The IR spectral features used for analysis were 1211−1149 cm^{-1} for 3H3M2B and 1005−971 cm^{-1} for propene.

In the Teflon bag chamber coupled to a GC−MS, the measurements were performed by following the evolution of the chromatographic peak areas of 3H3M2B and 1,3-butadiene with time at retention times of 4.75 and 1.95 min, respectively. The blank was analyzed before and after each sample analysis so as to minimize any uncertainties originating from the deviation of the MS signal and GC response.

3.2. Reaction Products and Mechanism. Products of the studied reaction were identified and quantified in the FTIR cell by using the FTIR spectroscopy and in the Teflon bag coupled to GS−MS.

The major primary oxidation products observed in the experiment carried out by FTIR were acetic acid, and CO. The

concentration−time profiles of 3H3M2B and acetic acid were obtained from integration of the IR spectra 1211−1149 cm^{-1} for 3H3M2B and 1890−1740 cm^{-1} for acetic acid. 2,3-Butanedione and formaldehyde were observed as well in FTIR analyses but were not quantified due to interferences with absorption peaks of other molecules occurring in the chemical mechanism of the studied reaction. 2,3-Butanedione was quantified by GC−MS as a major primary product. In addition to the above products, GC−MS analysis indicated the presence of chlorinated secondary reactions products and a number of small peaks that could not be identified. 2,3-Butanedione and secondary products were identified by comparison of their mass spectrum with the corresponding spectra from a spectral library and also the mass spectrum and retention time of a commercial sample. Figures 2 and 3 show an example of an IR spectra and a

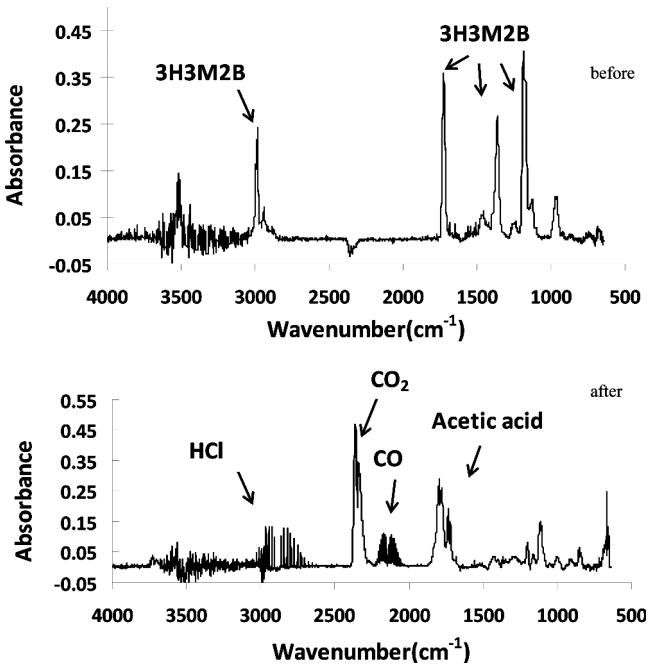


Figure 2. Example of infrared absorption spectra recorded in this work. The upper trace shows the infrared spectrum of the Cl_2/3H3M2B mixture in 720 Torr of synthetic air in the FTIR cell before irradiation, and the lower trace shows the spectrum 60 min after the start of irradiation.

gas chromatogram taken before irradiation and 60 min after irradiation of a 3H3M2B/Cl_2/air mixture in the FTIR cell and the Teflon bag, respectively. The temporal evolution of 3H3M2B and main reaction products is shown in Figures 4 and 5. The concentration profiles of acetic acid and 2,3-butanedione show that both are primary products. The formation yields of the major products detected in this study represent the slopes of the plot of $[\text{product}]_t/[\text{3H3M3B}]_0$ vs $1 - [\text{3H3M2B}]_t/[\text{3H3M2B}]_0$, where $[\text{product}]_t$ is the product concentration at a time t and $[\text{3H3M3B}]_0$ and $[\text{3H3M3B}]_t$ are the 3H3M2B concentrations before irradiation and at time t, respectively (Figures 6 and 7). The formation yields of the products can be derived from the slopes of these plots, and the obtained values were 42.6 ± 4.8% and 17.2 ± 2.3% for acetic acid and 2,3-butanedione, respectively. The carbon balance obtained was 33.1%, showing that additional formed oxidation products could not be detected or quantified.

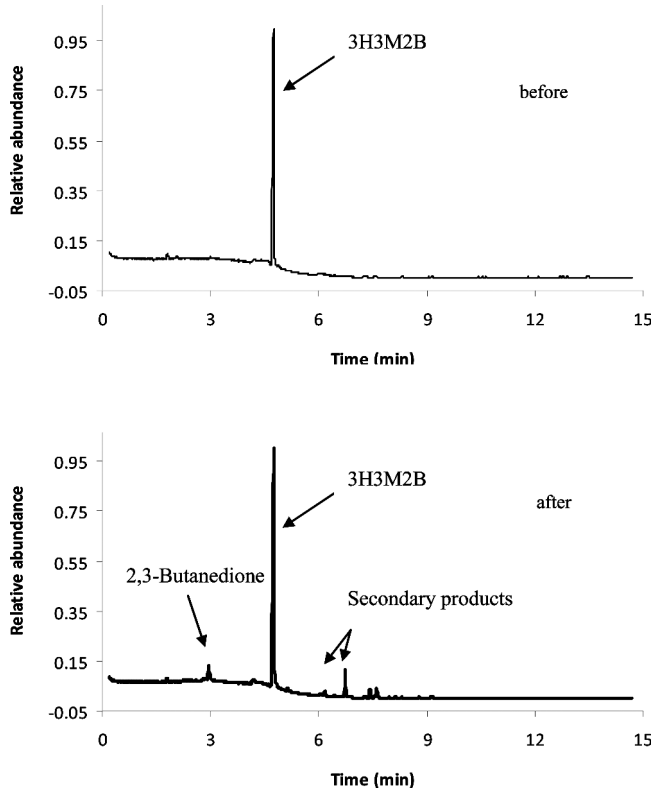


Figure 3. Gas chromatograms of samples from a Cl_2/3H3M2B mixture in 720 Torr of synthetic air in the Teflon bag before and 60 min after the start of irradiation.

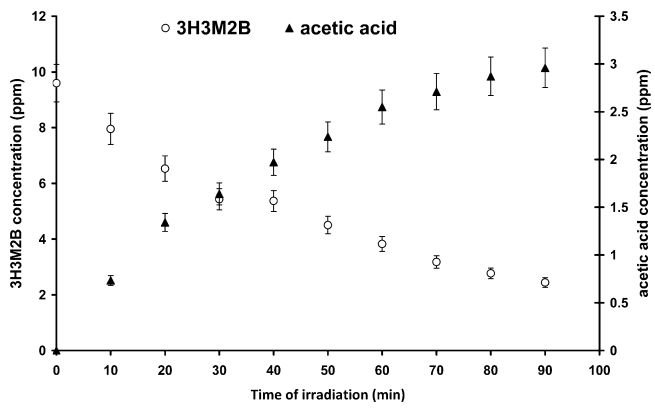


Figure 4. Plot of the concentration of 3H3M2B and acetic acid versus the time of reaction. Analyses were carried out by FTIR.

4. DISCUSSION

4.1. Error Analysis. The overall error in the rate coefficient values reported in this work (Table 1) varies from 17 to 26%. This error originates from the uncertainty on the rate coefficient of the reference compounds used in this study and the errors on the determination of the slope k/k_{ref} shown in Figure 1. The error on the rate coefficient is therefore calculated according to eq II:

$$\Delta k = k \times \sqrt{\left[\frac{\Delta k_{ref}}{k_{ref}}\right]^2 + \left[\frac{\Delta(\text{slope})}{\text{slope}}\right]^2} \quad \text{(II)}$$

The errors on k_{ref} as found in the literature were 13.9 and 9.5% for propene and 1,3-butadiene, respectively.

dx.doi.org/10.1021/jp5054343 | J. Phys. Chem. A 2014, 118, 6163−6170

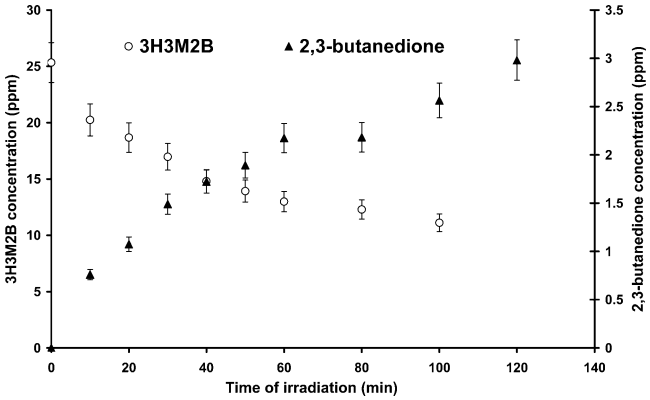


Figure 5. Plot of the concentration of 3H3M2B and 2,3-butanedione versus the time of reaction. Analyses were carried out by SPME/GC–MS.

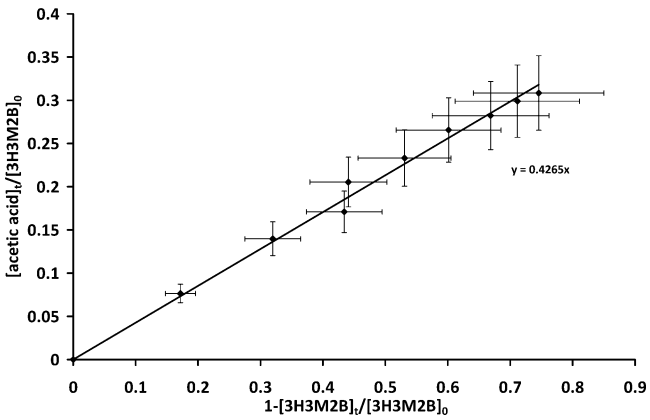


Figure 6. Plot of the ratio of acetic acid formed over the initial concentration of 3H3M2B versus reacted 3H3M2B.

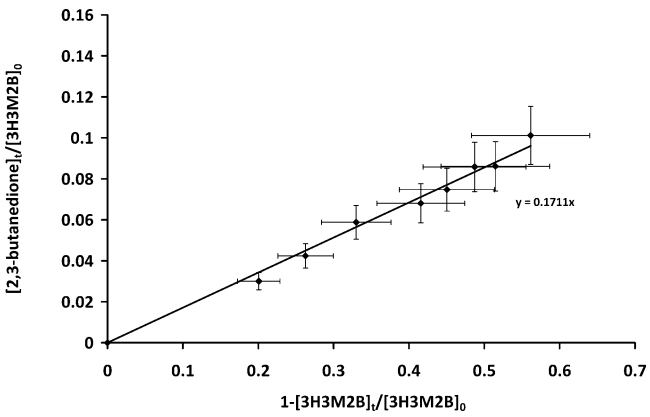


Figure 7. Plot of the ratio of 2,3-butanedione formed over the initial concentration of 3H3M2B versus reacted 3H3M2B.

The errors on the slope originate from

(i) statistical errors that result from a least-squares analysis of Figure 1, multiplied by the Student's *t*-factor appropriate for the 95% confidence interval and the number of degrees of freedom and

(ii) systematic errors that are estimated to 7%.

The systematic errors originate from the difficulties in measuring the concentrations of the studied reagents with good accuracy due to the temperature instability, the difficulties in handling 3H3M2B because of its low vapor pressure, and the purity degree of the used compounds. To minimize these uncertainties, several preliminary tests were carried out such as the GC column temperature and the selection of the reference compound to have relatively intense chromatograms and spectroscopic peaks.

Individual vertical and horizontal error bars on each point in Figure 1 correspond to 14%. The error reported on the average rate coefficient given in Table 1 is two standard deviations.

In addition to the systematic errors cited above, the error in the formation yield values reported in this work originate from statistical errors that result from a least-squares analysis of the $[\text{product}]_t[3\text{H}3\text{M}2\text{B}]_0$ vs $1 - [3\text{H}3\text{M}2\text{B}]_t[3\text{H}3\text{M}2\text{B}]_0$ plot, multiplied by the Student's *t*-factor appropriate for the 95% confidence interval and the number of degrees of freedom. The overall error on the formation yield obtained in this work was about 11% and 13% for acetic acid and 2,3-butanedione, respectively.

4.2. Comparison with the Literature and the Effect of the Structure on the Reactivity. This work provides the first kinetic study of the gas-phase reaction of 3H3M2B with Cl atoms. As mentioned before, the degradation of 3H3M2B by OH, NO_3, and O_3 has been investigated by Aschmann et al.[14] The measured rate coefficient for the reaction of 3H3M2B with Cl atoms obtained in this work, $(1.13 \pm 0.17) \times 10^{-10}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1}, is about 120 times that reported in the literature for the reaction with OH, $(0.94 \pm 0.08) \times 10^{-12}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1}.

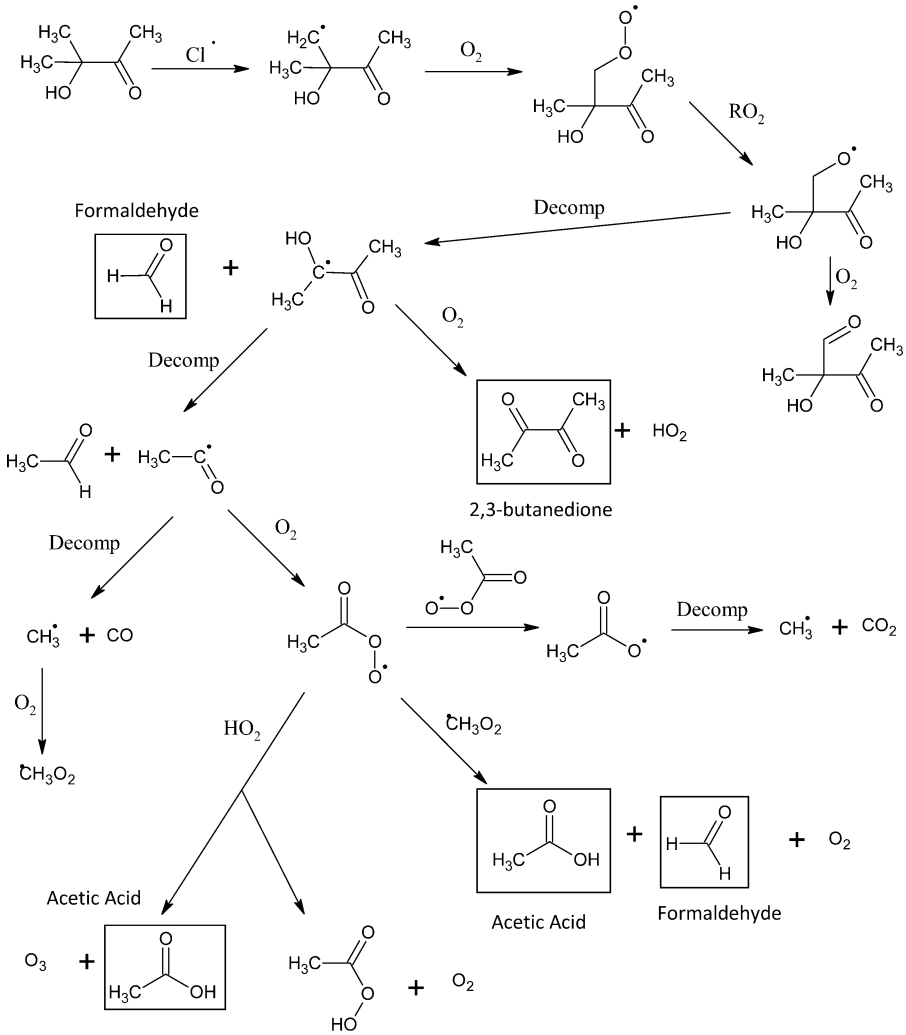
The calculated value for the reaction of Cl atoms with 3H3M2B by the SAR method is 5.7×10^{-11} cm^3 molecule^{-1} s^{-1},[36] using a factor $F(\text{CO}) = 0.12$ derived from the experimental value for the reaction of Cl atoms with butanone of $(4.08 \pm 0.21) \times 10^{-11}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1}.[37] This calculated value is about 50% lower than the present measurement. This discrepancy is due to the fact that activating effects are not considered in this calculation.

The comparison of the rate coefficient for 3H3M2B obtained in this work to that of 3-methyl-2-butanone $(CH_3)_2CHC(O)$-CH_3 $(6.2 \pm 0.5) \times 10^{-11}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1} reported by Kaiser and Wallington[38] suggests that the reaction with Cl proceeds mainly via H-abstraction of the weakest C–H bond on the two $-CH_3$ groups activated by the presence of the –OH substituent group. The same behavior has been observed for reactions of 2-butanone, 3H2B, and 4H2B with Cl atoms.[16,37,39]

Our value is compared to that of reaction of Cl with 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) where the OH group is in the α position with respect to the carbonyl group similarly to 3H3M2B. The rate coefficient for the gas-phase reactions of Cl atoms with 3-hydroxy-2-butanone was measured by Messaadia et al.[16] using an atmospheric simulation chamber made of Teflon at 298 ± 3 K and 760 Torr. The obtained rate coefficient was $(4.90 \pm 0.45) \times 10^{-11}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1}. This comparison shows that the reactivity of these species with Cl increases by a factor of 2.3 when an H atom attached to the carbon atom α to the >C=O group is replaced by a methyl group. As for other ketones,[39−41] the >C=O group seems to deactivate the C–H bonds attached to carbon atom α to the >C=O group for hydroxyketones and to activate the C–H bonds attached to carbon atom β to the >C=O group as for 4H2B.

4.3. Mechanism. As seen in Figures 6 and 7, a good linearity is observed for the plot of $[\text{product}]_t[3\text{H}3\text{M}2\text{B}]_0$ vs 1

Scheme 1. Proposed Mechanism for the Reaction of Cl Atoms with 3H3M2B, Where Detected Products Are Shown in a Box



– $[3H3M2B]_t[3H3M2B]_0$ with a correlation coefficient higher than 99% showing that acetic acid and 2,3-butanedione are the major primary oxidation products of the studied reaction. This result suggests that the reaction of 3H3M2B with Cl may proceed mainly via H-abstraction of the weakest C–H bond on the two $-CH_3$ groups in the β position with respect to the carbonyl group. In Scheme 1 is shown the mechanism of the oxidation of 3H3M2B by the chlorine atoms. This scheme includes different reaction pathways that may occur and may explain the formation of different products which have been identified in this work.

Initially, the abstraction mainly proceeds through the following channel:

$$Cl + (CH_3)_2C(OH)C(O)CH_3 \rightarrow CH_3C(OH)CH_2^{\bullet}C(O)CH_3 + HCl$$

The primary radical formed $CH_3C(OH)CH_2^{\bullet}C(O)CH_3$ will react with O_2 followed by reaction with RO_2 to lead to the corresponding radical $CH_3C(OH)CH_2O^{\bullet}C(O)CH_3$. This radical may react with O_2 or decompose. Decomposition may lead to the $CH_3C^{\bullet}(OH)C(O)CH_3$ radical and to formaldehyde HCHO, which was detected by FTIR but not quantified due to interferences with absorption peaks of other molecules occurring in the chemical mechanism of the studied reaction. The $CH_3C^{\bullet}(OH)C(O)CH_3$ radical may react with O_2 to form 2,3-butanedione $CH_3C(O)C(O)CH_3$ identified and quantified by GC–MS analysis.

In addition to 2,3-butanedione, acetic acid CH_3COOH was observed in this work as a major product. We suggest here a mechanism that could explain the formation of acetic acid as a primary product of the reaction of 3H3M2B with Cl.

The $CH_3C^{\bullet}(OH)COCH_3$ radical formed after the decomposition of the $CH_3C(OH)CH_2O^{\bullet}C(O)CH_3$ radical may decompose to lead to the formation of the $CH_3C^{\bullet}(O)$ radical and ethanal CH_3CHO. The $CH_3C^{\bullet}(O)$ radical may decompose to lead to the formation of CO (observed at the beginning of the reaction) and the CH_3 radical, which may generate the methylperoxy radical CH_3O_2 after reaction with O_2. The $CH_3C^{\bullet}(O)$ radical may also react with O_2 to yield the $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ radical. This radical may react through three possible pathways: It might react with itself to give the $CH_3C(O)O^{\bullet}$ radical, which decomposes to generate the CH_3 radical and CO_2.[42] Another possible path leading to the production of the observed acetic acid can result from the reaction of the $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ radical with HO_2. The yield of acetic acid for this reaction is 20 ± 8%, as reported by Orlando and Tyndall.[43] The radical–radical reaction of $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ with $^{\bullet}CH_3O_2$ has been previously studied[42,44–46] and shown to proceed through two main channels: the first one (a) leads to

the formation of $CH_3C(O)O^{\bullet}$, CH_3O, and O_2 and the second one (b) leads to the formation of acetic acid, formaldehyde and O_2. Different values of the branching ratios of channel (a) have been reported in the literature, varying from 0.48 to 0.90.[42] Therefore, the yield of acetic acid for this reaction should be in the range 10−52%.

5. TROPOSPHERIC IMPLICATIONS

It is known that volatile organic compounds, in general, are chemically removed from the troposphere mainly by reaction with the tropospheric oxidants: OH, NO_3, O_3, and halogen atoms. The tropospheric lifetime (τ) of any volatile organic compound due to its reaction with an oxidant X is commonly defined by

$$\tau = \frac{1}{k_x[X]} \quad \text{(III)}$$

where k_x is the rate coefficient of the organic compound with the X oxidant which is present in the troposphere in an average concentration [X].

A tropospheric lifetime for the reaction of Cl atoms with 3H3M2B of 102 days was calculated according to eq III where [Cl] represents the 24 h daytime average global tropospheric concentration of Cl atoms of 1×10^3 molecules cm^{-3}.[47] Therefore, despite their high reactivity, Cl atoms concentrations are too low to compete with OH radicals in influencing the oxidizing capacity of the global troposphere. The reactions with Cl atoms, however, could be an important loss process for these species in coastal areas where the concentration of Cl atoms reaches 1×10^5 molecules cm^{-3},[24] and the tropospheric lifetime is therefore reduced to about 1 day. The lifetimes due to the reactions with OH, NO_3, and O_3 as reported by Aschmann et al.[14] were (in days) 12, >230, and >150, respectively. These values were calculated by using a 24 h average concentration of 1×10^6 molecules cm^{-3} for OH, 2.5×10^8 molecules cm^{-3} for NO_3, and 7×10^{11} molecules cm^{-3} for O_3.

Until now, there has been no study concerning the wet and dry deposition of 3H3M2B. However, the photolysis of a series of hydroxyketones including 3H3M2B has been studied by Messaadia et al.[18] An upper limit of photodissociation rate coefficient (J_p) for the studied compound of 0.4 day corresponding to a zenith angle of 30° and between 200 and 345 nm was calculated by these authors considering a quantum yield of unity. It should be noted that the overall quantum yield in the actinic region for 3H3M2B is not known. However, the quantum yield for smaller hydroxyketones such as hydroxyacetone has been measured by Orlando et al.[12] who obtained an upper value of 0.6 for wavelengths greater than 290 nm. In the present work, a lifetime of 3H3M2B due to photolysis of 0.76 day is calculated by using the upper limit of quantum yield of hydroxyacetone (Table 2).

Reactions with Cl in marine areas and photolysis seem to be the main loss processes for 3H3M2B provided that the assumption with respect to the quantum yield is correct.

In the light of the products detected in this work, the reactions of 3H3M2B with Cl may contribute to the photochemical pollution in contaminated coastal urban areas. In addition, the developed mechanism to explain the products observations via FTIR or GC−MS in the present work suggests the formation of $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ radical (Scheme 1). Therefore, it is important to stress that the atmospheric degradation of 3H3M2B in the presence of NO_x can be a source of other toxic molecules with high atmospheric interest such as PAN which could be formed from the reaction of $CH_3C(O)OO^{\bullet}$ with NO_2.

Table 2. Tropospheric Lifetimes (days) of 3H3M2B Due to Photolysis and Its Gas-Phase Reactions with Atmospheric Photooxidants

$\tau_{photolysis}$ [a]	τ_{OH} [b]	τ_{NO_3} [b]	τ_{O_3} [b]	τ_{Cl} [c]
>0.76	12	>230	>150	102

[a]Calculated using the photolysis rate for hydroxyacetone determined by Orlando et al.[12] and the absorption cross sections determined by Messaadia et al.[18] (see text). [b]Calculated by Aschmann et al.,[14] with a OH 24 h average concentration of 1×10^6 molecules cm^{-3}, a 24 h average NO_3 concentration of 2.5×10^8 molecules cm^{-3}, and a 24 h average O_3 concentration of 7×10^{11} molecules cm^{-3}. [c]Calculated by using the rate constant determined in this work with an upper limit of 1×10^3 molecules cm^{-3} reported by Wingenter et al.[41]

6. CONCLUSION

This work constitutes the first kinetic and mechanistic studies of the reaction of Cl with 3H3M2B. The kinetic measurements were investigated using a relative method at room temperature and at atmospheric pressure. The obtained data showed that the reaction of the studied compound with Cl atoms proceeds more rapidly than that with OH radicals. Our results are consistent with the expectation that the presence of the carbonyl group deactivates the C—H bonds attached to the carbon atom α to the >C═O group and activates those attached to the carbon atom β to the >C═O group.

The reaction of 3H3M2B with Cl is suggested to mainly proceed via H-abstraction of the weakest C−H bond on the two $-CH_3$ groups in the β position with respect to the carbonyl group. The major products quantified in this work were acetic acid and 2,3-butanedione.

The calculated tropospheric lifetime obtained in this work suggests that the reactions with Cl atoms could be an important loss process for these species in coastal areas and contributes to the photochemical pollution in these areas.

It is important to note that the above analysis does not take into account any heterogeneous loss processes for 3H3M2B. Moreover, there is a need to determine the photolysis quantum yields of the studied compound and to measure its photolysis rates under simulated atmospheric conditions.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*G. El Dib. Tel.: +33 2 23 23 56 80. Fax: +33 2 23 23 67 86. E-mail address: gisele.eldib@univ-rennes1.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully thank the INSU-LEFE French programme, the Brittany Region and the doctoral school SDLM at the University of Rennes 1 for financial support. They would like to thank as well the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (Project CGL2010-19066) for the financial support of this research work.

■ REFERENCES

(1) de Andrade, M. V. A. S.; Pinheiro, H. L. C.; Pereira, P. A. D.; de Andrade, J. B. *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1117−1131.

(2) Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Cecinato, A.; Brachetti, A. *Atmos. Environ.* **1993**, *27*, 1891−1901.
(3) Baugh, J.; Ray, W.; Black, F.; Snow, R. *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 2077−2082.
(4) Kesselmeier, J.; Staudt, M. *J. Atmos. Chemistry* **1999**, *33*, 23−88.
(5) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1716−1728.
(6) Grosjean, D.; Williams, E. L.; Grosjean, E.; Andino, J. M.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2754−2758.
(7) Rivas, B.; Torre, P.; Dominguez, J. M.; Perego, P.; Converti, A.; Parajo, J. C. *Biotechnol. Prog.* **2003**, *19*, 706−713.
(8) Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 19−22.
(9) Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Holscher, D.; Crowley, J. N.; Vereecken, L.; Peeters, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 236−246.
(10) Butkovskaya, N. I.; Pouvesle, N.; Kukui, A.; Mu, Y. J.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6833−6843.
(11) Dagaut, P.; Liu, R. Z.; Wallington, T. J.; Kurylo, M. J. *J. Phys. Chem. A* **1989**, *93*, 7838−7840.
(12) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Fracheboud, J. M.; Estupinan, E. G.; Haberkorn, S.; Zimmer, A. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1621−1629.
(13) Stoeffler, C.; Joly, L.; Durry, G.; Cousin, J.; Dumelie, N.; Bruyant, A.; Roth, E.; Chakir, A. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *590*, 221−226.
(14) Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3998−4003.
(15) Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7032−7037.
(16) Messaadia, L.; El Dib, G.; Lendar, M.; Cazaunau, M.; Roth, E.; Ferhati, A.; Mellouki, A.; Chakir, A. *Atmos. Environ.* **2013**, *77*, 951−958.
(17) El Dib, G.; Sleiman, C.; Canosa, A.; Travers, D.; Courbe, J.; Sawaya, T.; Mokbel, I.; Chakir, A. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 117−125.
(18) Messaadia, L.; El Dib, G.; Ferhati, A.; Roth, E.; Chakir, A. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *529*, 16−22.
(19) Thornton, J. A. *Nature* **2010**, *464*, 271−274.
(20) Cavender, A. E.; Biesenthal, T. A.; Bottenheim, J. W.; Shepson, P. B. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 1737−1750.
(21) Riedel, T. P.; Wagner, N. L.; Dube, W. P.; Middle, A. N.; Young, C. J.; Öztürk, F.; Bahreini, R.; VandenBoer, T. C.; Wolfe, D. E.; Williams, E. J.; Roberts, J. M.; Brown, S. S.; Thornton, J. A. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2013**, *118*, 8702−8715.
(22) Jobson, B. T.; Niki, H.; Yokouchi, Y.; Bottenheim, J.; Hopper, F.; Leaitch, R. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1994**, *99*, 25355−25368.
(23) Keil, A. D.; Shepson, P. B. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2006**, *111*, DOI: 10.1029/2006JD007119.
(24) Singh, H. B.; Thakur, A. N.; Chen, Y. E.; Kanakidou, M. *Geophys. Res. Lett.* **1996**, *23*, 1529−1532.
(25) Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastridge, R. A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M. *Nature* **1998**, *394*, 353−356.
(26) Hein, R.; Crutzen, P. J.; Heimann, M. *Global Biogeochemical Cycles* **1997**, *11*, 43−76.
(27) Lawrence, M. G.; Jockel, P.; von Kuhlmann, R. *Atmos. Chem. Phys.* **2001**, *1*, 37−49.
(28) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 881−1097.
(29) Ballesteros, B.; Ceacero-Vega, A. A.; Garzon, A.; Jimenez, E.; Albaladejo, J. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2009**, *208*, 186−194.
(30) Ceacero-Vega, A. A.; Ballesteros, B.; Bejan, I.; Barnes, I.; Albaladejo, J. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2145−2154.
(31) Ceacero-Vega, A. A.; Ballesteros, B.; Bejan, I.; Barnes, I.; Jimenez, E.; Albaladejo, J. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4097−4107.
(32) Alpendurada, M. D. *J. Chromatogr. A* **2000**, *889*, 3−14.
(33) Arthur, C. L.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2145−2148.
(34) Ceacero-Vega, A. A.; Ballesteros, B.; Albaladejo, J.; Bejan, I.; Barnes, I. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *484*, 10−13.
(35) Ragains, M. L.; FinlaysonPitts, B. J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1509−1517.
(36) Aschmann, S. M.; Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27*, 613−622.
(37) Takahashi, K.; Iwasaki, E.; Matsumi, Y.; Wallington, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1271−1276.
(38) Kaiser, E. W.; Wallington, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10667−10670.
(39) Albaladejo, J.; Notario, A.; Cuevas, C. A.; Jimenez, E.; Cabanas, B.; Martinez, E. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 455−463.
(40) Iwasaki, E.; Taketani, F.; Takahashi, K.; Matsumi, Y.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*, 274−279.
(41) Wallington, T. J.; Guschin, A.; Hurley, M. D. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 309−310.
(42) Roehl, C. M.; Bauer, D.; Moortgat, G. K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4038−4047.
(43) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6294−6317.
(44) Moortgat, G. K.; Veyret, B.; Lesclaux, R. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2362.
(45) Horie, O.; Moortgat, G. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3305 and personal communication..
(46) Lesclaux, R.; Boyd, A.; Noziere, B.; Villenave, E. LABVOC Report, Project EV5V-CT91-0038: Second Annual Report, Aug 4, 1994.
(47) Wingenter, O. W.; Blake, D. R.; Blake, N. J.; Sive, B. C.; Rowland, F. S.; Atlas, E.; Flocke, F. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1999**, *104*, 21819−21828.

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A

Article

pubs.acs.org/JPCA

First Experimental Determination of the Absolute Gas-Phase Rate Coefficient for the Reaction of OH with 4-Hydroxy-2-Butanone (4H2B) at 294 K by Vapor Pressure Measurements of 4H2B

Gisèle El Dib,*[,†] Chantal Sleiman,[†] André Canosa,[†] Daniel Travers,[†] Jonathan Courbe,[†] Terufat Sawaya,[‡] Ilham Mokbel,[‡] and Abdelkhaleq Chakir[§]

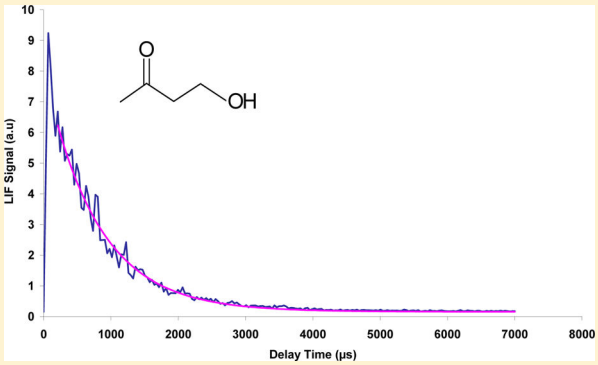
[†]Département de Physique Moléculaire, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 du CNRS - Université de Rennes 1, Bat. 11 C, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

[‡]UMR 5280, Université de Lyon-UCB Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

[§]Laboratoire GSMA, Campus Moulin de la Housse, Université de Reims, BP 1039, 51687 Reims cedex 02, France

[∥]Laboratoire GSMA-UMR 6089, UFR Sciences, CNRS, BP 1039, 51687 Reims cedex 02, France

ABSTRACT: The reaction of the OH radicals with 4-hydroxy-2-butanone was investigated in the gas phase using an absolute rate method at room temperature and over the pressure range 10−330 Torr in He and air as diluent gases. The rate coefficients were measured using pulsed laser photolysis (PLP) of H_2O_2 to produce OH and laser induced fluorescence (LIF) to measure the OH temporal profile. An average value of $(4.8 \pm 1.2) \times 10^{-12}$ cm^3 molecule^{-1} s^{-1} was obtained. The OH quantum yield following the 266 nm pulsed laser photolysis of 4-hydroxy-2-butanone was measured for the first time and found to be about 0.3%. The investigated kinetic study required accurate measurements of the vapor pressure of 4-hydroxy-2-butanone, which was measured using a static apparatus. The vapor pressure was found to range from 0.056 to 7.11 Torr between 254 and 323 K. This work provides the first absolute rate coefficients for the reaction of 4-hydroxy-2-butanone with OH and the first experimental saturated vapor pressures of the studied compound below 311 K. The obtained results are compared to those of the literature and the effects of the experimental conditions on the reactivity are examined. The calculated tropospheric lifetime obtained in this work suggests that once emitted into the atmosphere, 4H2B may contribute to the photochemical pollution in a local or regional scale.



1. INTRODUCTION

Carbonyl compounds play an important role in atmospheric chemistry and in urban air pollution. They are directly emitted into the troposphere from biogenic[1−3] and anthropogenic sources[4,5] and are also formed as major reaction products in the atmospheric oxidation of unsaturated hydrocarbons and other volatile organic compounds (VOCs).[6] Carbonyl compounds are of great importance to atmospheric chemistry due to their strong contribution to the formation of free radicals that are responsible for the oxidation of hydrocarbons.[7] They are also precursors of other oxidants such as ozone, peroxyacyl nitrates (PANs), and nitric acid and are important intermediates in aerosol formation.[8]

Among the carbonyl compounds released into the atmosphere, hydroxycarbonyls are a variety of multifunctional organic compounds which are formed from the atmospheric degradation of anthropogenically or naturally emitted VOCs. For example, 1,4-hydroxycarbonyls can be formed during the photooxidation of alkanes.[9] β-Hydroxycarbonyls are mainly produced from the photooxidation of the OH radical-initiated reactions of alkenes.[10−12] In common with other carbonyl compounds, the most important atmospheric sinks of hydroxycarbonyls not containing C═C bonds are by daytime reaction with OH radicals and/or photolysis.[13]

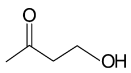
Despite the importance of hydroxyketones in atmospheric chemistry, so far most of the performed studies concerning the reactivity of these compounds have been focused on hydroxyacetone $HOCH_2C(O)CH_3$ which is formed during the atmospheric oxidation of isoprene, the most important biogenically emitted nonmethane hydrocarbon.[14] Kinetic and mechanistic studies of the reaction of hydroxyacetone with OH have been carried out at different temperatures.[14−17] The kinetics and mechanism of degradation of this compound by Cl atoms at 298 K have been investigated by Orlando et al.[17] However, very little information exists concerning the atmospheric fate of longer chain C_4 hydroxyketones. In fact, only two kinetic studies on the gas-phase reaction of C_4 hydroxyketones are found in the literature. Both studies are

Received: July 28, 2012
Revised: December 3, 2012
Published: December 4, 2012

 © 2012 American Chemical Society

carried out at room temperature and atmospheric pressure using a relative technique. Aschmann et al.[13] have studied the reaction of a series of hydroxyketones including four C_4 hydroxyketones, with OH, NO_3, and O_3. The obtained results indicated that the gas-phase reaction with the OH radical dominates over reactions with NO_3 and O_3. In the study carried out by Baker et al.[18] two C_4 hydroxyketones (1-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone) have been identified as products of the reactions of hydroxyaldehydes with OH. The kinetics of these hydroxyketones with OH has been measured as well. The obtained result for 1-hydroxy-2-butanone was found to be in good agreement with the previous study carried out by Aschmann et al.,[13] opposite to that for 4-hydroxy-2-butanone, as detailed below. The removal of these species due to photolysis has been estimated by Messaadia et al.[19] In fact, the upper limits of the UV photolysis rates of a series of hydroxyketones including 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone have been estimated by the authors. The obtained values showed that photolysis could be an important loss process of these species.

The present work reports the first absolute kinetic study at room temperature of the gas-phase reaction of OH radicals with 4-hydroxy 2-butanone (4H2B), a C_4 hydroxyketone where the OH group is in the β position:



4-hydroxy 2-butanone

As mentioned above, the study of the gas-phase atmospheric chemistry of 4H2B with atmospheric radicals is presently limited to two investigations at 294 ± 2 K and 740 Torr total pressure of purified air using a relative rate technique.[13,18] The kinetics of 4H2B with OH, NO_3 radicals, and ozone has been investigated by Aschmann et al.[13] The obtained rate coefficients in cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} were $k_{OH} = 8.1 \times 10^{-12}$ and $k_{NO_3} < 22 \times 10^{-16}$. No reaction with O_3 was observed, an upper limit to the rate coefficients of 1.1×10^{-19} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} was derived however. These results showed that the gas-phase reaction with the OH radical is expected to be the dominant tropospheric chemical loss process for 4H2B. In the studies carried out by Baker et al.,[18] and Bethel et al.,[20] 4H2B was detected as a product of the OH oxidation of 1,3-butanediol $CH_3CH(OH)$-CH_2CH_2OH with a formation yield of 50 ± 9%, as stated by Bethel et al. The hydroxyketone formed arose after H-atom abstraction from the CH(OH) and CH_2OH groups with the H-atoms on these groups being activated by the presence of the OH substituent group. The kinetics of 4H2B with OH has been investigated as well by Baker et al.[18] and the obtained rate coefficient ($k = 13.9 \times 10^{-12}$ cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}) is 71% higher than that obtained by Aschmann et al.[13]

In the present study, the reaction of 4H2B with OH radicals was carried out using an absolute rate method at 294 ± 1 K and over a wide range of pressure (10−330 Torr) of two different carrier gases (helium and purified air). Opposite to relative techniques, our method requires an accurate determination of the reactant concentration (see below). When this one is a liquid in the standard conditions, like 4H2B, this means that the knowledge of its vapor pressure at the temperature of the experiment is mandatory. As data concerning 4H2B are rather scarce and uncertain in the literature, in addition to the first absolute rate coefficient, this work provides experimental saturated vapor pressures of 4H2B over the temperature range 254−323 K. The measured values constitute the first data ever obtained for 4H2B below 311 K. From the experimental values, Antoine's constants were determined to enable the calculation of the vapor pressure at the reactor temperature during the kinetic measurements.

The aim of the present study is to assess the importance of the reaction of OH radicals as atmospheric loss process of 4H2B. The results are used to calculate the effective lifetime of 4H2B in the troposphere.

The obtained data will be presented and compared to those reported in the literature for other hydroxyketones and discussed in terms of pressure, carrier gas and hydroxyl group effects. The importance of reaction with OH radicals as a loss pathway of 4H2B compared to other atmospheric gas-phase processes will be discussed as well.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Vapor Pressures Measurements. Measurements of the saturated vapor pressures of 4H2B as a function of temperature have been carried out in this work at laboratory LSA-Lyon by using the experimental set up described below.

Vapor pressure measurements were carried out using a static apparatus (Figure 1). The description of the apparatus and the experimental procedure can be found elsewhere;[21−23] hence, we only highlight the main points. The apparatus is equipped with a sample cell, a differential manometer (from MKS, type 670, model 616A) and an absolute pressure gauge, Rosemount. The pressure measurement consists of applying the vapor pressure of the sample on the measurement side of the gauge by means of valves. The reference side of the pressure sensor is submitted to a permanent-dynamic pumping. The residual pressure is 10^{-6} Torr and therefore can be neglected. For pressures above 10 Torr, some air is introduced at the reference part of the MKS. This back-pressure is measured using the absolute pressure sensor, Rosemount. Thus, the apparatus allows measurements in a large pressure range between 7.6×10^{-3} Torr and 1500 Torr.

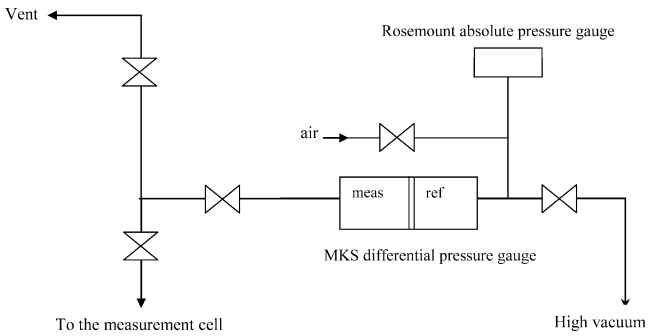


Figure 1. Static apparatus used for vapor pressure measurements.

Temperature measurements were carried out using a copper-constantan thermocouple calibrated against a 25 Ω platinum resistance standard thermometer (±0.001 K, IPTS 90) and a Leeds & Northrup bridge ($\pm 10^{-4}$ Ω). During measurements the stability of the temperature was ±0.02 K. The pressure gauges were calibrated against a U-manometer filled with mercury or apiezon oil depending on pressure range. The levels in both arms of the U-shaped manometer were read by a cathetometer (reference 70298, from Bouty France) to the nearest 0.001 Torr. The calibration was then checked by

measuring the vapor and the sublimation pressures of water and naphthalene.[23]

An important step prior to pressure measurements is the degassing of the sample. If this operation is not performed properly, it leads to important errors especially in the low vapor pressure measurement. The degassing system used in this work has been described in a previous study.[24] The sample is boiled under vacuum (with flow back) during 20 min (optimum time needed to obtain thorough degassing of the sample). An electric valve, opened for a few seconds, evacuates the dissolved air in the sample. The refrigerant placed above the degassing flask and maintained at 273 K using glycol, minimizes the loss of the sample. The degassed sample is then transferred down into the measurement cell.

The sample was analyzed by gas chromatography before and after the degassing operation. The purity of the compound passes from 95% to 98.3%. The volatile impurities were eliminated during the purge step.

2.2. PLP−LIF Reactor for Rate Coefficients Measurements. The rate coefficients were measured at IPR-Rennes under pseudo-first order conditions using pulsed laser photolysis (PLP) of H_2O_2 to produce OH and laser induced fluorescence (LIF) to measure the OH temporal decay profile. Figure 2a displays the main features of the experimental setup.

The reactor is a triple layers Pyrex cell (length 65 cm; internal volume 320 cm^3) where the first two outer layers delimit a vacuum envelope to isolate the whole system from its surroundings. The main carrier gas, helium or dry air, is introduced inside the reactor 25 cm upstream of the detection zone. It flows through the cell by means of a primary pump (Oerlikon Trivac, 16 m^3/h). Vapors of 4H2B and H_2O_2 were introduced into the cell by using a bubbler system similar to that described in previous studies.[25] The procedure consists of bubbling a small controlled flow of helium (or purified air) through glass tubes containing 4H2B and H_2O_2, respectively, and connected to pressure gauges (626B-MKS 100−1000 Torr). Helium (respectively purified air) was introduced into the 4H2B liquid using a PFA tube plunging several centimeters inside the liquid so that the carrier gas was saturated with 4H2B vapors when exiting from the bubbler (Figure 2b). To ensure that our rate coefficient measurements were independent of the design of the bubbler system, several diameters (varying from 1.5 to 4 cm) of the glass tubes have been tested. The temperature of 4H2B was permanently controlled using a thermocouple stuck to the glass wall in contact with the liquid. This allowed us to know precisely the 4H2B vapor pressure in real time. Connection to the main Pyrex reactor was made using a PFA tube whose length (typically 1 m) was checked to not affect measurements, indicating that condensation into this line is a negligible loss process for 4H2B. Eventually, the He/4H2B mixture was diluted into the main carrier gas when both flows penetrated into the Pyrex cell. Here, the partial pressure of 4H2B was significantly lower (typically 10−100 times) than its vapor pressure in every experiment that we carried out. All flow rates were measured using a series of calibrated mass flowmeters (MKS) ranging from 5000 to 10 sccm.

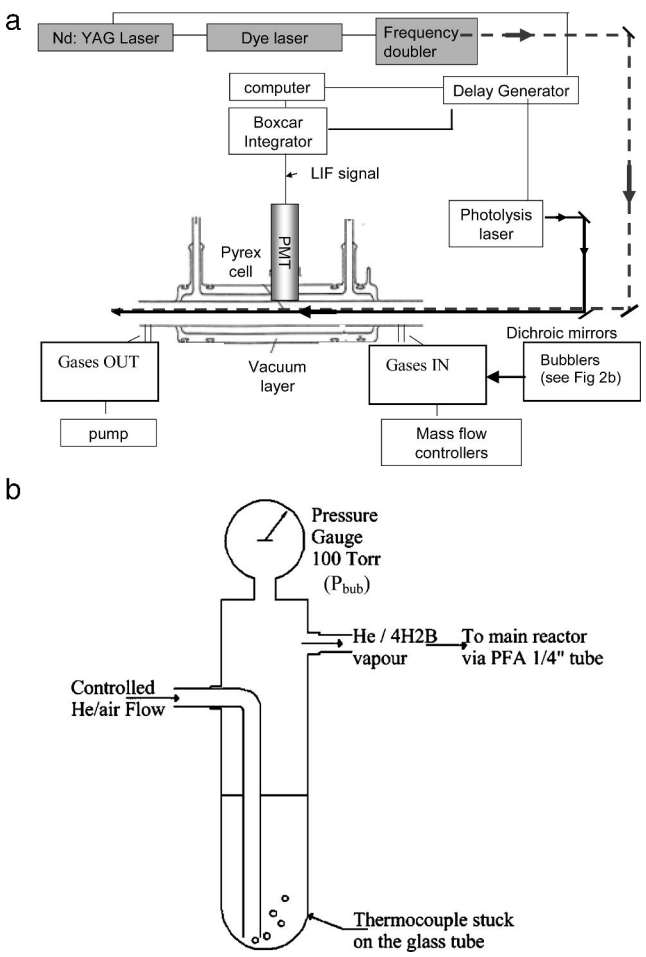


Figure 2. (a) Experimental setup used for kinetic measurements. (b) Bubblers used to introduce 4H2B (or H_2O_2) into the main reactor.

The total pressure P in the cell was measured using capacitance manometers MKS 100−1000 Torr, and it was varied by means of a valve (Edwards, speedivalve) set upstream of the pump. In this work, a series of experiments were carried out for different pressures P in the range 10−330 Torr. The room temperature T was measured with platinum resistance thermometers.

The carrier gases (helium, >99.995%, Air Liquide; purified air, >99.99%, Air Liquide) were used without further purification. The H_2O_2 solution (50% in water) obtained from Sigma Aldrich was concentrated by bubbling helium through the solution to remove water for several days prior to use and constantly during the course of the experiments. The used concentration was about 75% measured by titration with Potassium permanganate solution.

4H2B (purity >95%) was from Sigma Aldrich. It was further purified to 98.5% by fractional distillation under a pressure of 15 Torr by using a Vigreux Column. The supplied and the purified samples were then analyzed for impurities by gas chromatography−mass spectrometry (GC−MS) by using a DB5 MS column. Comparison of the GC retention times and the mass spectra with those of authentic standards showed that the impurities were mainly 4-(acetyloxy)-2-butanone, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, and methyl vinyl ketone at the following concentrations: 0.90%, 0.48%, and 0.13%, respectively.

2.3. Measurement of OH Temporal Profiles. *Kinetic Measurements.* The fourth harmonic of a Nd:YAG (Continuum Surelite) laser was used for the production of OH radicals in the ground state $X^2\Pi$, $\nu'' = 0$. After being steered by means of dichroic mirrors, the emitted beam at 266 nm passed longitudinally through the cell to photodissociate H_2O_2 and thus to generate OH radicals.

Table 1. Summary of Experimental Conditions and Rate Coefficients Obtained for the OH + 4H2B Reaction

P (Torr)	Q_{tot} (cm^3 min^{-1} atm^{-1})	linear velocity (cm s^{-1})	laser fluence (mJ cm^{-2} $pulse^{-1}$)	$10^{11}[OH]_0$ (molecules cm^{-3})	10^{14}[4H2B] (molecules cm^{-3})	$10^{12}k$ (cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1})
10[a]	1500	289	16.6	5.3−5.8	3.9−19.5	4.2 ± 1.1
20[a]	1850	178	5.1	4.4−4.8	2.1−15.3	4.7 ± 1.2
40[a]	1500	72	19.1	13−14	5.9−17.9	6.3 ± 1.5
40[a]	3100	150	12.7	4.5−4.7	4.8−14.8	4.6 ± 1.2
40[a]	1850	89	12.7	5.5−5.8	7.3−22	4.6 ± 1.1
40[b]	1850	89	12.7	8.5−9.5	4.75−22.6	4.1 ± 1.3
80[a]	1850	45	8.9	5.2−5.7	4.5−23.8	5.2 ± 1.2
330[a]	2500	15	12.7	6.1−6.5	6.1−22.8	4.2 ± 1.2

[a]Bath gas: He. [b]Bath gas: air.

The determination of the rate coefficient for the reaction of 4H2B with OH radicals requires the recording of OH fluorescence signal by using the LIF technique. For this purpose, a frequency-doubled dye laser (Spectron SL 4000G, using Rhodamine 590 in methanol), which was pumped by the frequency-doubled output from a Nd:YAG laser (Spectron SL 803, 170 mJ), was used to excite the OH radicals at 281.99 nm (electronic transition $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (1,0)). The probe laser passed directly through the cell, collinearly to the photolysis laser, after being steered by aluminum mirrors to excite the OH radicals. The OH fluorescence was then detected by a photomultiplier tube (PMT) perpendicular to both the laser beams and gas flow and set in the middle of the Pyrex cell. A lens stuck to the cell smoothly concentrated the OH fluorescence (transition $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (1,1) at ca. 310 nm) on the sensitive surface of the PMT after passing through an interferential filter (309 nm peak transmission; band-pass of 11 nm fwhm (full width at half-maximum)) mounted in front of the PMT. The output pulse of the PMT was integrated for a preset period by a gated charge integrator (SRS). Both the photolysis and fluorescence lasers have repetition rates of 10 Hz. Typical pulse fluences, measured by calibrated power meters at the entrance of the reaction cell, are in the range 5−19 mJ cm^{-2} $pulse^{-1}$ for the photolysis laser and in the range 0.5−1.5 mJ cm^{-2} $pulse^{-1}$ for the probe laser.

At a given 4H2B concentration, the delay time between the photolysis and probe lasers was varied to obtain an OH temporal profile using a delay generator (BNC-575).

Typically 7−10 fluorescence traces were averaged to generate OH concentration vs time profiles with a good signal-to-noise ratio. All experiments were carried out under pseudo-first order conditions with $[4H2B] \gg [OH]_0$. The initial OH radical concentration $[OH]_0$ was in the range 4×10^{11} to 14×10^{11} molecules cm^{-3} according to the used photolysis laser energy and $[H_2O_2]$ concentration. The initial OH radical concentration was estimated according to the following relation:

$$[OH]_0 = 5 \times 10^{12} \times \lambda \times F_l \times \sigma \times \phi \times [H_2O_2] \quad (1)$$

where λ is the wavelength (266 nm), F_l is the energy fluence of the photolysis laser (mJ cm^{-2}), σ is the absorption cross-section of H_2O_2 at 265 nm[26] ($\sigma = 4.2 \times 10^{-20}$ cm^2 $molecule^{-1}$ assumed to be identical at 266 nm), $\phi = 2$ is the quantum yield of the photodissociation of H_2O_2 (recommended for $\lambda \geq 248$ nm[26]) and $[H_2O_2]$ is the concentration of H_2O_2 introduced into the reactor and calculated from its fractional flow and the pressure cell. This value was typically around 10^{14} molecules cm^{-3}.

The temporal profiles of the loss of OH radicals followed the pseudo-first order rate law:

$$[OH] = [OH]_0 e^{-k_{first}t} \quad (2)$$

with

$$k_{first} = k[4H2B] + k_{res} \quad (3)$$

where t is the delay time between the photolysis and the probe beams, k_{first} refers to the first-order rate coefficient, k refers to the rate coefficient for the reaction of 4H2B with OH radicals, and k_{res} refers to the decay rate in the absence of 4H2B due to the reaction of OH with H_2O_2 and with impurities in the bath gas and the diffusion rate.

Temporal profiles of the hydroxyl radical were measured for a range of [4H2B] at each pressure P (Table 1). The concentrations of 4H2B were obtained from eq 4 and were in the range 2×10^{14} to 24×10^{14} molecules cm^{-3}:

$$[4H2B] = n_{tot} \times \frac{Q_{car}}{Q_{tot}} \times \frac{Vp(4H2B)}{P_{car}} = n_{tot} \times \frac{Q_{car}}{Q_{tot}} \times \frac{Vp(4H2B)}{P_{bub} - Vp(4H2B)} \quad (4)$$

where n_{tot} is the total concentration of the gas mixture at the total pressure P, Q_{tot} the total flow in the reactor, Q_{car} and P_{car} are the carrier gas flow and partial pressure, respectively, passing through the bubbler containing 4H2B, and Vp(4H2B) is the vapor pressure of 4H2B. P_{car} is the difference between the measured pressure in the bubbler P_{bub} and the sum of the fractional partial pressures of the different species contained in the studied sample. To a very good approximation, however, the latter value is limited to the vapor pressure of 4H2B given its high purity. Then, $P_{car} = P_{bub} - Vp(4H2B)$.

Quantum Yield Measurements. In the present work, the possible loss of 4H2B by photodissociation at 266 nm has been checked because it directly affects the determination of the 4H2B concentration and may as well generate OH radicals. Possible production of OH was checked as follows. The OH quantum yield in the photolysis of 4H2B at 266 nm was determined relative to the quantum yield of OH in the photolysis of H_2O_2 using the LIF apparatus described above. OH signals from 4H2B and H_2O_2 were measured in back-to-back experiments while keeping the photolysis laser fluence constant (19 mJ cm^{-2} $pulse^{-1}$ with a variation less than <1%). The photolytes (H_2O_2, 4H2B) were diluted in an excess of He at 5 and 20 Torr at 294 K. The sequence of experiments was as follows. First, a known concentration of H_2O_2 was allowed to flow through the reactor and the OH temporal profile was recorded. The LIF signal was then determined by extrapolation at the initial time of the fitted exponential decay. H_2O_2 was then replaced by 4H2B and the OH signal by extrapolation at the initial time was obtained as in the case of H_2O_2. The background signal and scattered light were subtracted to derive

the signal due to OH produced by the photodissociation of the photolytes (H_2O_2, 4H2B). H_2O_2 and 4H2B concentrations in the reactor were varied in the ranges 1×10^{14} to 9×10^{14} molecules cm^{-3} and 1×10^{14} to 100×10^{14} molecules cm^{-3}, respectively.

The OH quantum yield in the photolysis of 4H2B at 266 nm was obtained using the following relationship:

$$\frac{\phi_{4H2B}^{OH}}{\phi_{H_2O_2}^{OH}} = \frac{S_{4H2B}^{OH}}{S_{H_2O_2}^{OH}} \times \frac{\sigma_{H_2O_2}}{\sigma_{4H2B}} \times \frac{[H_2O_2]}{[4H2B]} \quad (5)$$

where S_{4H2B}^{OH} and $S_{H_2O_2}^{OH}$ are the OH signals at the initial time from 4H2B and H_2O_2 photolysis, respectively, [4H2B] and $[H_2O_2]$ are the concentrations of 4H2B and H_2O_2 introduced into the reactor, respectively. σ_{4H2B} (4.94×10^{-20} cm^2 $molecule^{-1}$ [19]) and $\sigma_{H_2O_2}$ (4.2×10^{-20} cm^2 $molecule^{-1}$ [26]) are the absorption cross sections of 4H2B and H_2O_2 at 266 nm, respectively, and ϕ_{4H2B}^{OH} and $\phi_{H_2O_2}^{OH}$ (=2) are the OH quantum yields in the photolysis of 4H2B and H_2O_2, respectively.

3. RESULTS

3.1. Vapor Pressure Measurements. The experimental temperature (T) and vapor pressure (Vp_{exp}) values of the studied 4-hydroxy-2-butanone are reported in Table 2. The vapor pressures extend from 0.056 Torr up to 7.11 Torr while the temperature ranges from 253.9 to 323.1 K. The data were fitted using the Antoine's equation:

$$\log_{10} P\ (\text{Torr}) = A - \frac{B}{C + T\ (°\text{C})} \quad (6)$$

by minimizing the objective function S,

$$S = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Vp_{exp} - Vp_{cal}}{Vp_{exp}} \right)^2 \quad (7)$$

where n is the number of measurements and Vp_{cal} is the calculated vapor pressure using Antoine's eq 6. The constants A, B, and C with their respective standard deviations determined from least-squares fitting are as follows: $A = 8.03 \pm 0.163$, $B/°C = 2197 \pm 88$, $C/°C = 255 \pm 5$. Using these constants, a value of 1.25 ± 0.04 Torr of the vapor pressure of 4H2B was calculated at 294 K. The uncertainty of the vapor pressure measurements was calculated as follows: $\sigma(T) = 0.02$ K for the temperature range $254 \leq T/K \leq 323$; $\sigma(Vp_{exp}) = 0.001$ Torr + $0.03Vp_{exp}$/Torr for pressures lower than 5 Torr; $\sigma(Vp_{exp}) = 0.01Vp_{exp}$/Torr for pressure range: $5 < Vp_{exp}/Torr < 10$. The typical uncertainty of the vapor pressure was then about 4%.

Table 2. Experimental Vapor Pressures Vp_{exp} (Torr) of 4-Hydroxy 2-butanone between 254 and 323 K

T_{exp} (K)	Vp_{exp} (Torr)	$\Delta Vp/Vp$ (%)[a]
253.90	0.0565	0.30
262.89	0.122	−0.81
272.85	0.275	0.01
282.87	0.589	1.56
292.96	1.16	−0.62
302.96	2.19	−0.64
302.97	2.21	−0.32
313.02	4.06	0.42
313.02	4.04	0.04
323.08	7.08	−0.11
323.09	7.11	0.21

[a] $\Delta Vp/Vp$ (%) = $100(Vp_{exp} - Vp_{cal})/Vp_{exp}$. Vp_{cal}: calculated vapor pressure using Antoine's eq 6.

3.2. Rate Coefficients Measurements. These measurements were carried out at 294 ± 1 K and over a wide range of pressure varying from 10 to 330 Torr with helium and purified air bath gases. As already mentioned, kinetic decays were observed by recording the variation in the LIF signal as a function of the time delay between the pulses from the photolysis and probe lasers. The overall quality of the OH temporal profiles measured under different experimental conditions was comparable to that shown in Figure 3. These profiles were fitted to single exponential functions leading to the extraction of pseudo-first order rate coefficients related to the rate of loss of OH radicals. The pseudo-first order rate coefficients varied linearly with the 4H2B concentration and the value of k is obtained as the slope of least-squares fits of these data, according to eq 3, as shown in Figure 4. The second-order rate coefficient k was determined by measuring approximately 10 pseudo-first order rate coefficients spanning more than a factor of 10 in 4H2B concentration. For each concentration, the error bar for k_{first} indicates the statistical

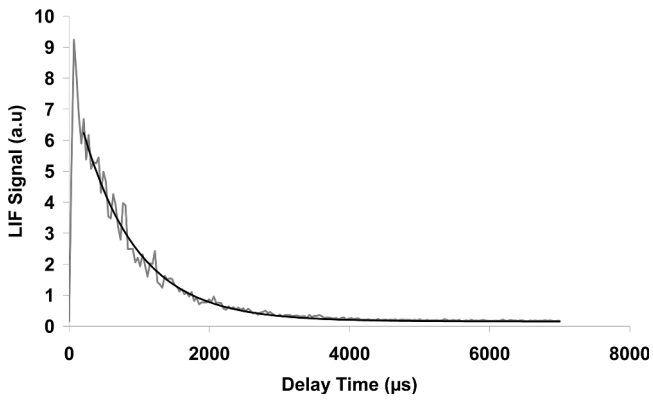


Figure 3. Kinetic decays as a function of the delay time between the pulses from the photolysis and probe lasers. P = 40 Torr, T = 294 K, $[OH]_0 = 9.2 \times 10^{11}$ radicals cm^{-3}, buffer gas: air.

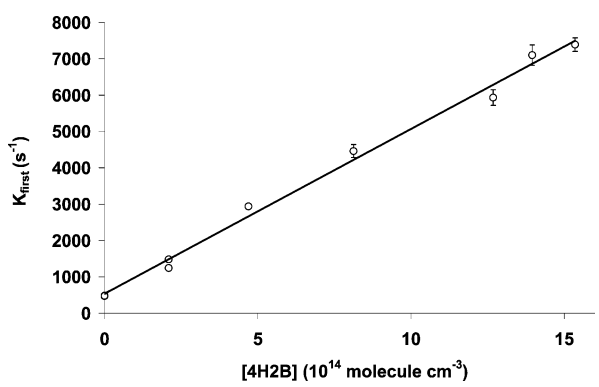


Figure 4. Pseudo-first order decay rates as a function of 4H2B concentration: P = 20 Torr, T = 294 K, [4H2B] = $(2.1–15.3) \times 10^{14}$ molecules cm^{-3}, $[OH]_0 = (4.4–4.8) \times 10^{11}$ molecules cm^{-3}, buffer gas = He, $k = (4.7 \pm 1.2) \times 10^{-12}$ cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}.

errors due to the fit of the corresponding experimental OH decay profile by the single-exponential function. Table 1 summarizes the experimental conditions used in this work as well as the measured rate coefficients. The reported uncertainties of the measured rate coefficients incorporate both statistical and systematic errors as described below.

The overall error in the rate coefficient values reported in this work is estimated to be about 25% arising from two different types of error:

(i) statistical errors, which result from a least-squares analysis of the pseudo-first order rate coefficient vs 4H2B concentration plots, multiplied by the Student's *t*-factor appropriate for the 95% confidence interval and the number of degrees of freedom (this error is in the range 1−4%)

(ii) systematic errors, which are mainly due to the difficulties in handling and measuring the concentrations of the studied compound with good accuracy due to its low vapor pressure and impurities.

The primary source of uncertainty in the 4H2B concentration determination originates from the uncertainty on its vapor pressure. Therefore, special effort was made in this work to accurately measure its vapor pressure at the temperature of the kinetic study, as explained previously. The variation of the vapor pressure due to the temperature fluctuation (±1 K) during kinetic measurements generates an additional uncertainty of about ±6%. Then, the total uncertainty concerning the vapor pressure in the kinetic experiment can be estimated to be about 10% leading to a variation on the 4H2B concentration of typically 10%.

Although effort was made in this work to accurately measure the pressures and gas flows by the calibration of the used pressure gauges and flowmeters, the contributions of the pressure and the gas flows measurements in the total systematic error were of 2% and 4%, respectively. Other sources of systematic errors in the kinetic measurements include the temperature instability and the purity degree of the studied compound (5%).

3.3. Quantum Yield for OH Production in 4H2B Photolysis. This quantity was measured relative to that in the photolysis of H_2O_2 as explained above. The least-squares fit of $S^{OH}_{4H2B}/S^{OH}_{H_2O_2}$ vs $[4H2B]/[H_2O_2]$ yields slopes of $(0.18 \pm 0.05) \times 10^{-2}$ and $(0.17 \pm 0.06) \times 10^{-2}$ at 5 and 20 Torr in helium, respectively, and using a laser fluence of 19 mJ cm^{-2} pulse^{-1}. In Figure 5, both series of data are gathered in the same graph and at the same scale. The slope of the weighted linear least-squares fit yields the value of ϕ^{OH}_{4H2B} $(0.30 \pm 0.10) \times 10^{-2}$ according to eq 5. We should point out that no data on the photodissociation quantum yield of 4H2B can be found in the literature. Therefore, the value determined in this work constitutes the first photodissociation quantum yield for this compound. For each point in Figure 5, the error bar indicates the statistical errors due to the fit of the corresponding experimental OH decay profile by the single-exponential function.

The accuracy of the OH quantum yield depended on the precision on the parameters used in eq 5. Systematic errors are estimated at 20%. They originate mainly from the measurements of H_2O_2 and 4H2B concentrations, and they include uncertainty on the absorption cross sections of 4H2B at 266 nm and the photolysis laser fluence. No data are available concerning the uncertainty on the absorption cross section of

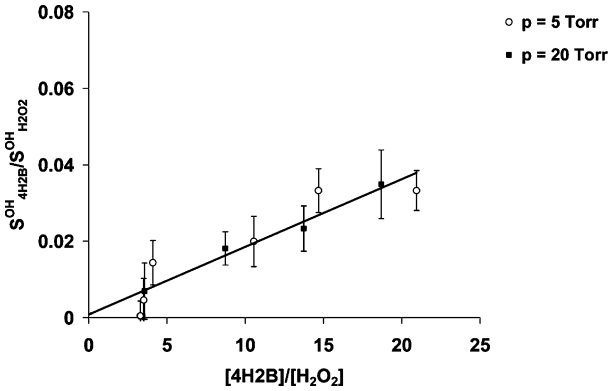


Figure 5. Plot of the ratio of the initial OH signals from the photolysis of H_2O_2 and 4H2B at 266 nm vs the ratio of the concentrations.

H_2O_2 at 266 nm and the quantum yield for the production of OH from H_2O_2 at this wavelength. Statistical errors due to the least-squares fit and to the exponential fit of the OH decays are found to be about 28%. This value results from the least-squares analysis of the experimental data showed in Figure 5, multiplied by the student factor at a 95% as confidence level. Taking into consideration all the uncertainty factors, we estimate the errors in the OH quantum yields from 4H2B photolysis at 266 nm to be about 34%.

4. DISCUSSION

As seen in Table 1, the obtained rate coefficients were independent of the variations in experimental parameters such as laser fluence, initial OH concentration, precursor concentration, flow velocity etc.

The only data available in the literature concerning the vapor pressures of 4H2B is provided by Gmehling et al.[27] and is accessible from the online Detherm database. In this reference only the Antoine's constants are given for 4H2B in the temperature range 311.15−362.15 K. Therefore, we compared our experimental vapor pressures with those calculated using the Antoine's constants provided by Gmehling et al.[27] Our results are 3 times higher than those reported by Gmehling et al.[27] in the temperature range 313−323 K. The authors do not indicate whether their values are experimental or obtained by modeling. As no information is provided by the database gathering these results, it is not possible to explain this large discrepancy.

The room temperature rate coefficient for the reaction of 4H2B with OH radicals has been reported in two previous studies[13,18] at 740 Torr and 296 K in purified air using a relative technique. Aschmann et al.[13] measured a rate coefficient of (8.1 ± 1.8) cm^3 molecule^{-1} s^{-1} whereas Baker et al.[18] obtained a larger rate coefficient, (13.9 ± 2.8) cm^3 molecule^{-1} s^{-1}. The rate coefficient obtained in the present work is found to be lower than those measured in these earlier investigations by a factor of 40% and 65%, respectively.

Although the error bars of the present work overlap with those of Aschmann et al.,[13] we have considered possible explanations for these differences which could be attributed to the employed experimental techniques. To try to understand this discrepancy, we examine the major differences in the two experimental methods.

In both relative studies, OH radicals were generated by the photolysis of methyl nitrite (CH_3ONO) in air at wavelengths >300 nm. In the work carried out by Aschmann et al.,[13] 4H2B

with a purity of 95% was directly introduced into the reactor and its consumption by reaction with OH has been directly followed by GC-FID. The rate coefficient was determined relative to that of *n*-octane ($k_{n\text{-octane}}$ = (8.67 ± 1.73) cm^3 molecule^{-1} s^{-1} reported by Atkinson et al.[11]). On the other hand, Baker et al.[18] produced 4H2B from the oxidation of 1,3-butanediol by OH radicals. Then, the formation and consumption of 4H2B were followed by GC-FID. The rate coefficient of the reaction of 4H2B was determined relative to that of 1,3-butanediol with OH. This latter rate coefficient was obtained by Bethel et al.[20] in a relative way using *n*-octane as a reference compound. These authors obtained a rate coefficient of $k_{1,3\text{-butanediol}}$ = (33.2 ± 6.8) × 10^{-12} cm^3 molecule^{-1} s^{-1} using the same rate coefficient for n-octane than Aschmann et al.[13] Baker et al.,[18] however, revaluated $k_{1,3\text{-butanediol}}$ using a more recent determination of $k_{n\text{-octane}}$ reported by Atkinson et al.:[28] $k_{n\text{-octane}}$ = 8.07 × 10^{-12} cm^3 molecule^{-1} s^{-1}.

Since then, other studies have been carried out concerning the reaction OH + *n*-octane. In 2006, Wilson et al.[29] studied this reaction in the temperature range 284−393 K using *n*-heptane and cyclohexane as reference compounds. They provided an Arrhenius law from which the rate coefficient at 294 K can be obtained, (7.2 ± 1.2) × 10^{-12} cm^3 molecule^{-1} s^{-1}. In the same year, Li et al.[30] used a discharged flow/mass spectrometry technique to investigate the same reaction in the temperature range 240−340 K using 1,4-dioxane or diethyl ether as the reference compound. From the Arrhenius equation provided by the authors, the rate coefficient at 294 K was found to be (8.3 ± 1.6) × 10^{-12} cm^3 molecule^{-1} s^{-1}. Despite the observed scattering in the literature, a value of (8 ± 2) × 10^{-12} cm^3 molecule^{-1} s^{-1} encompasses all the previously mentioned results for $k_{n\text{-octane}}$ at 294 K.

From this, the values reported by Aschmann et al.[13] and Baker et al.[18] for the reaction OH + 4H2B can be re-evaluated using for both studies this latter estimation for $k_{n\text{-octane}}$. Values of (7.5 ± 2.0) × 10^{-12} and (13.8 ± 4.4) × 10^{-12} cm^3 molecule^{-1} s^{-1} are therefore obtained for the study carried out by Aschmann et al.[13] and Baker et al.,[18] respectively. Although the same technique was used in both studies, the value obtained by Baker et al. is 84% higher than that obtained by Aschmann et al. Additionnally, the data obtained by Baker et al. are subject to significant scatter for 4H2B as stated by the authors themselves.

The accuracy of the results presented by Baker et al. might be limited by the use of a reference reaction having been investigated in only one study.[20] Uncertainty associated with the surfaces of the chromatograms peaks corresponding to the reagents concentrations might also be a source of errors on the rate coefficient in relative studies.

In our work, a variation from 10 to 330 Torr total pressure and the bath gas nature at room temperature had no effect on the rate coefficients within the experimental errors, as shown in Table 1 and in Figure 6. This indicates that the process is not pressure dependent, another aspect which could have led to determination of lower rate coefficients at lower pressure than the studies carried out by Aschmann et al.[13] and Baker et al.[18] in the case of a ternary process. Another potential source of discrepancy could be an overestimation of the 4H2B concentration in our experiment which would result in an underestimation of the rate coefficient *k*. However, as previously mentioned, no loss of 4H2B has been observed during its flow from the bubbler to the main reactor. Here, its partial pressure was between 10 and 100 times lower than its vapor pressure at 294 K for every experiment thus minimizing condensation effects. Additionally, a variation by a factor of 3.8 in the flash energy produced no variation in the rate coefficient within the experimental errors indicating that potential photodissociation of 4H2B is not a significant loss process.

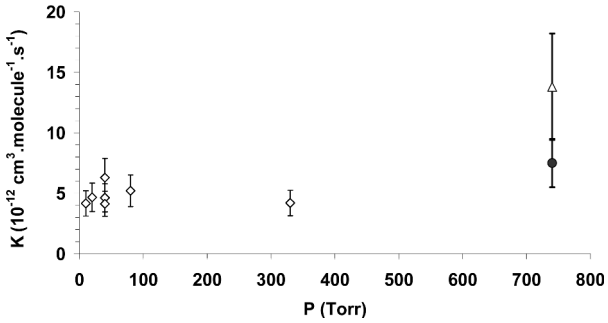


Figure 6. Second-order rate coefficients for the reaction of 4H2B with OH versus pressure: ◇, this work; ●, Aschmann et al.[13]; Δ, Baker et al.[18]. Data from Aschmann and Baker were re-evaluated using $k_{n\text{-octane}}$ = 8 × 10^{-12} cm^3 molecule^{-1} s^{-1} (see main text).

The good exponential curves fits of the first-order decays shows that the possible reactions of OH with other species in the bath are expected to not measurably affect the kinetics.

In light of the above explanation, at this time, we can identify no potential systematic error that might lower our rate coefficients by the observed amount.

As for other aliphatic ketones, the reaction of 4H2B with OH radicals is expected to proceed mainly by H-abstraction from the C—H bonds in the *β* position activated by the presence of the C═O group.[13] The enhanced rate coefficient by a factor of 5 for 4H2B obtained in this work compared to that of 2-butanone ($CH_3C(O)CH_2CH_3$) (k = 1 × 10^{-12} cm^3 molecule^{-1} s^{-1} [31]) suggests that the reaction proceeds via H-abstraction of the weakest C—H bond on the $-CH_2OH$ group activated by the presence of the −OH substituent group. This is also observed for hydroxyacetone $CH_3C(O)CH_2OH$ for which the rate coefficient is enhanced by a factor of 17 compared to that of acetone due to an attack at about 91% of the OH radicals on the $-CH_2$ group.[14,17]

To facilitate the comprehension of these results, a mechanistic study would be of great interest.

Additionally, as for other C_4 hydroxyketones studied by Aschmann et al.,[13] the rate coefficient obtained in this work for 4H2B is lower than those for C_5−C_8 hydroxyketones (except for 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone) reported by Aschmann et al.[13] and Baker et al.[9] The comparison shows that the reactivity of these species with OH increases with the chain length.

5. ATMOSPHERIC IMPLICATIONS

The tropospheric lifetimes due to reactions with atmospheric oxidants were estimated according to the equation $\tau = 1/k[X]$, where [X] represents the average concentration of the radical oxidant and *k* the rate coefficient for the reaction of 4H2B with the oxidant. The rate coefficient obtained in this work was combined with the average tropospheric concentration of OH radicals to assess the major atmospheric loss process of 4H2B and its atmospheric lifetime. The lifetime was calculated by using a 24 h daytime average global tropospheric OH radical concentration of 1 × 10^6 molecules cm^{-3}.[11]

In the atmosphere, another removal source of this species can be photodissociation due to sunlight. Recently, the

photolysis of a series of hydroxyketones including 4H2B has been studied by Messaadia et al.[19] Upper limits of photodissociation rate coefficients (J_p) for the studied compounds were determined by these authors between 200 and 345 nm considering a quantum yield of unity. It should be noted that the overall quantum yield in the actinic region for 4H2B is not known. However, the quantum yield for smaller hydroxyketones such as hydroxyacetone has been measured by Orlando et al.[17] where an upper value of 0.6 has been reported for wavelength greater than 290 nm. Therefore, in the present work, the lifetime of 4H2B due to photolysis is calculated by using the upper limit of quantum yield of hydroxyacetone (Table 3).

Table 3. Tropospheric Lifetimes of 4-Hydroxy 2-butanone Due to Photolysis and Its Gas-Phase Reactions with Atmospheric Photooxidants

$\tau_{photolysis}$ [a]	τ_{OH} [b]	τ_{NO_3} [c]	τ_{O_3} [c]	τ_{Cl}
2.6 days	2.4 days	>21 days	>150 days	

[a]Value calculated using the photolysis rate for hydroxyacetone determined by Orlando et al.[17] (see main text). [b]Value calculated by using the rate constant determined in this work with a 24 h average OH concentration of 1×10^6 molecules cm^{-3}. [c]Aschmann et al.,[13] calculated with a 24 h average NO_3 concentration of 2.5×10^8 molecules cm^{-3} and a 24 h average O_3 concentration of 7×10^{11} molecules cm^{-3}.

In Table 3, the lifetime of 4H2B due to OH calculated in this work is compared to those due to other atmospheric oxidants (NO_3 and O_3) and due to photolysis.[13,19] The reactivity of 4H2B toward NO_3 radicals and O_3 has been investigated by Aschmann et al.,[13] by using a relative technique. Lower limits of 21 days and 150 days were found for lifetimes due to NO_3 and O_3, respectively. It has to be noted that no kinetic data concerning the reaction of 4H2B with Cl atoms has been found in the literature.

The lifetime of 4H2B obtained in this work (~2 days) remains in the same order of magnitude as those obtained using rate coefficients measured by Aschmann et al.[13] and Baker et al.[18] (1.4 and 0.8 days, respectively). These values indicate that the gas-phase reaction with the OH radicals will dominate over chemical reactions with the NO_3 radicals and O_3. However, photolysis seems to be an important loss process for 4H2B provided that the assumption with respect to the quantum yield is correct, and then it could be more important than the degradation by chemical reactions.

6. CONCLUSION

The absolute rate coefficients for the reaction of 4-hydroxy 2-butanone with OH radicals were determined for the first time using the PLP-LIF technique. The measurements were carried out at room temperature and over the pressure range 10−330 Torr. No dependence on the pressure and carrier gas was observed. An emphasis in this study was placed on an accurate determination of the gas-phase 4H2B concentration during kinetic measurements. The experimental saturated vapor pressures over the temperature range 254 323 K were measured leading to values ranging from 0.056 Torr at 254 K up to 7.11 Torr at 323 K. The OH quantum yield following the 266 nm pulsed laser photolysis of 4-hydroxy 2-butanone was measured for the first time and a value of about 0.3% was found.

The calculated tropospheric lifetime obtained in this work suggests that once emitted into the atmosphere, 4H2B can be degraded quite rapidly and thus contribute to the photochemical pollution in a local or regional scale.

It is important to note that the above analysis does not take into account any heterogeneous loss processes for 4H2B. Moreover, there is a need to determine the photolysis quantum yields of the studied compound and to measure its photolysis rates under simulated atmospheric conditions.

Further studies at lower temperatures are planned in our laboratory to well assess the impact of the studied species on the atmospheric chemistry.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +33 2 23 23 56 80. Fax: +33 2 23 23 67 86. E-mail: gisele.eldib@univ-rennes1.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully thank the Region of Brittany for financial support. They are indebted to Prof. Ian W. M. Smith (University of Birmingham/University of Cambridge) for offering them the Pyrex cell. They also thank, Dr. Bertrand Carboni (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) and Mrs. Marguerite Lemasle (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes) for their help during the purity analysis and improvement of the 4H2B quality.

REFERENCES

(1) Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Cecinato, A.; Brachetti, A. *Atmos. Environ.* **1993**, *27*, 1891−1901.
(2) Muller, K.; Pelzing, M.; Gnauk, T.; Kappe, A.; Teichmann, U.; Spindler, G.; Haferkorn, S.; Jahn, Y.; Herrmann, H. *Chemos* **2002**, *49*, 1247−1256.
(3) Wildt, J.; Kobel, K.; Schuh-Thomas, G.; Heiden, A. C. *J. Atmos. Chem.* **2003**, *45*, 173−196.
(4) Baugh, J.; Ray, W.; Black, F.; Snow, R. *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 2077−2082.
(5) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1716−1728.
(6) Grosjean, D.; Williams, E. L.; Grosjean, E.; Andino, J. M.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2754−2758.
(7) de Andrade, M. V. A. S.; Pinheiro, H. L. C.; Pereira, P. A. D.; de Andrade, J. B. *Quim. Nov.* **2002**, *25*, 1117−1131.
(8) Calvert, J. G.; Madronich, S. *J. Geophys. Res* **1987**, *92*, 2211−2220.
(9) Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2005**, *176*, 143−148.
(10) Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1702−1706.
(11) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1997**, *26*, 1329−1499.
(12) Atkinson, R.; Arey, J.; Aschmann, S. M. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 5859−5871.
(13) Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3998−4003.
(14) Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Holscher, D.; Crowley, J. N.; Vereecken, L.; Peeters, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 236−246.
(15) Butkovskaya, N. I.; Pouvesle, N.; Kukui, A.; Liu, R. Z.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 13492−13499.
(16) Dagaut, P.; Liu, R. Z.; Wallington, T. J.; Kurylo, M. J. *J. Phys. Chem. A* **1989**, *93*, 7838−7840.

(17) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Fracheboud, J. M.; Estupinan, E. G.; Haberkorn, S.; Zimmer, A. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1621−1629.
(18) Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7032−7037.
(19) Messaadia, L.; El Dib, G.; Ferhati, A.; Roth, E.; Chakir, A. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *529*, 16−22.
(20) Bethel, H. L.; Atkinson, R.; Arey, J. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 310−316.
(21) Bourasseau, E.; Sawaya, T.; Mokbel, I.; Jose, J.; Ungerer, P. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *225*, 49−57.
(22) Mokbel, I.; Rauzy, E.; Loiseleur, H.; Berro, C.; Jose, J. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *108*, 103−120.
(23) Sarraute, S.; Mokbel, I.; Gomes, M. F. C.; Majer, V.; Delepine, H.; Jose, J. *Chemos* **2006**, *64*, 1829−1836.
(24) Zaitri, L. K.; Negadi, L.; Mokbel, I.; Msakni, N.; Jose, J. *Fuel* **2012**, *95*, 438−445.
(25) Marquette, J. B.; Rowe, B. R.; Dupeyrat, G.; Poissant, G.; Rebrion, C. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 431−435.
(26) DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. *JPL Pub.* **1997**, 97.
(27) Gmehling, J. *Pure Compound Data from Detherm Database DDB*; DECHEMA: Berlin, 2010.
(28) Atkinson, R. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 2233−2307.
(29) Wilson, E. W.; Hamilton, W. A.; Kennington, H. R.; Evans, B.; Scott, N. W.; Demore, W. B. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3593−3604.
(30) Li, Z. J.; Singh, S.; Woodward, W.; Dang, L. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12150−12157.
(31) Atkinson, R. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 69−201.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Energy Procedia 36 (2013) 502 – 510

Energy Procedia

TerraGreen 13 International Conference 2013 - Advancements in Renewable Energy and Clean Environment

Atmospheric degradation of 4-hydroxy 4-methyl 2-pentanone with OH in the gas phase at 297 K

Chantal Sleiman[a], Gisèle El Dib[a*], Antoine Tabet[b], André Canosa[a]

[a] *Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 du CNRS - Université de Rennes 1, Bat. 11c, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France*

[b] *LPA, GRES, Laboratory of Applied Physics, Lebanese University, Faculty of Sciences II, Fanar, Lebanon*

Abstract

The reaction of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P) with OH radicals was investigated in the gas-phase using an absolute rate method at room temperature and over the pressure range of 10 to 745 Torr in He and air as diluent gases. The rate coefficients were measured with the Pulsed Laser Photolysis method (PLP) to produce OH and the Laser Induced Fluorescence technique (LIF) to detect the fluorescence of OH radicals. An average value of $(4.5\pm1.5)\times10^{-12}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ was obtained. This study is the first absolute determination of the rate coefficient of 4H4M2P with OH at room temperature as a function of pressure and the nature of diluent gases. No pressure dependence of the rate coefficient was observed. The obtained results are compared with those of other hydroxyketones in terms of the structure reactivity relationship. The calculated tropospheric lifetime obtained in this work suggests that once emitted into the atmosphere, 4H4M2P may contribute to the photochemical pollution in a local or regional scale.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd.
Selection and/or peer-review under responsibility of the TerraGreen Academy

Keywords: 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone; gas phase; atmospheric degradation; tropospheric lifetimes; photolysis.

1. Introduction

Carbonyl compounds play an important role in atmospheric chemistry and in urban air pollution. They are directly emitted into the troposphere from biogenic and anthropogenic sources. The atmospheric

* Corresponding author. Tel.: +33 2 23 23 56 80; Fax: +33 2 23 23 67 86
E-mail address: gisele.eldib@univ-rennes1.fr

1876-6102 © 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd.
Selection and/or peer-review under responsibility of the TerraGreen Academy
doi:10.1016/j.egypro.2013.07.057

photooxidation of these compounds lead to the formation of organic nitrates and oxygenated products [1]. Hydroxycarbonyls are formed in situ from the OH initiated reactions of alkanes, diols, and certain oxygenated VOCs [2]. In the atmosphere, carbonyl compounds are removed by photolysis due to the solar radiation and by reaction with the atmospheric photooxydants such as OH and NO_3 radicals, Cl atoms and O_3.

Among hydroxycarbonyls, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P) is used in industries as a solvent, additive or synthetic intermediate for many materials [3]. Statistical studies showed that about 225.000 workers are potentially exposed to 4H4M2P in the USA as stated by the National Occupational Exposure Survey [4]. It may cause adverse health effects following exposure via inhalations, ingestion, dermal or eye contact like chest discomfort, narcosis and irritation of the eyes, nose, throat and dryness of the skin [5]. Some physical properties of 4H4M2P can be found in Table 1.

4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone	99.56%
CAS number	123-42-2
Physico chemical properties	
Molecular weight:	116.2 g/mol
Molecular Formula:	$C_6H_{12}O_2$
Boiling Point:	164-167°C
Density:	0.938 g/cm^3
Melting point:	-47°C

Table 1. Purity of the distilled sample and the physico-chemical properties of 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone.

The atmospheric oxidation of 4H4M2P is mainly initiated by its reaction with OH radicals during daytime at a local or regional scale [1]. The degradation of this compound may contribute to the formation of other components such as peroxyacetyl nitrate (PAN), acetone, formaldehyde on the one hand [6] and it can be a significant source of HO_x radicals which may influence the photochemical smog on the other hand [3].

The atmospheric degradation of 4H4M2P is not well known and requires further studies. In fact, only three kinetic studies on the gas phase reaction of 4H4M2P are found in the literature. In these studies, the degradation of 4H4M2P due to its reaction with OH has been investigated at room temperature and atmospheric pressure using a relative technique.

Aschmann et al.,1995 [7] have studied the reaction of a series of oxygenated compound including 4H4M2P with OH with n-hexane as the reference compound. A rate coefficient value of $(4.0 \pm 1.2)\times10^{-12}$cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} has been obtained. In the study carried out by Baker et al., 2004 [8], 4H4M2P has been identified as a product of the reaction of 2 methyl, 2,4 pentandiol with OH. The kinetic of this hydroxyketone with OH has been measured at room temperature and atmospheric pressure and a value lower than 4.2×10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} has been obtained. In the study carried out by Magneron et al., 2003 [3] a rate coefficient value of $(3.6\pm0.6)\times10^{-12}$ cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} has been determined at 298K and 760 Torr of air. In this study the initiated oxidation mechanisms and the main oxidation products of the studied reaction have been identified. These experiments showed that the reaction of 4H4M2P with OH proceeds essentially through an H abstraction from the $-CH_2-$ group.

Besides the atmospheric degradation of 4H4M2P due to chemical reactions, this compound may be removed from the atmosphere by photolysis due to the solar radiation. This removal process has been studied by Magneron et al, 2003 [3] and a tropospheric lifetime lower than 1 day has been obtained.

In the present work, the rate coefficient for the gas phase reaction of OH radical with 4H4M2P was measured for the first time using an absolute method. Studies have been carried out at room temperature as a function of the total pressure (10 - 745 Torr) in helium or purified air using the Pulsed Laser Photolysis/Laser Induced Fluorescence (PLP-LIF) technique.

Our kinetic study constitutes the first experimental determination of the rate coefficient for the reaction of OH with 4H4M2P as a function of the pressure and the diluent gases.
The aim of the present study is to assess the importance of the reaction of OH radicals as atmospheric loss process of 4H4M2P. The results are used to calculate the effective lifetime of 4H4M2P in the troposphere. The obtained data will be presented and compared to those reported in the literature and discussed in terms of pressure, diluent gases and structure effects.

2. Experimental section

The experimental set up used in this work is shown in Figure 1. The absolute rate coefficients for the gas phase reaction of OH radical with 4H4M2P were measured under pseudo-first-order conditions. The used technique was Pulsed Laser Photolysis (PLP) to produce OH from H_2O_2 and Laser Induced Fluorescence (LIF) to measure the OH temporal profile.

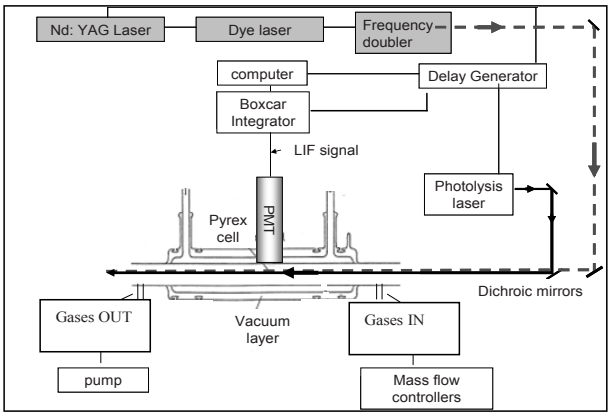


Figure 1. Experimental set up used for kinetic measurements

Vapours of 4H4M2P and H_2O_2 were introduced into the pyrex cell reaction (internal volume=320 cm^3, length=65 cm) in conjunction with the buffer gas by bubbling a small flow of helium or purified air through glass tubes containing 4H4M2P and H_2O_2 respectively and connected to pressure gauges (626B-MKS 10 to 1000 Torr). All flow rates were controlled using a series of calibrated mass flowmeters (MKS) ranging from 10 sccm to 5000 sccm. OH radicals were generated by the 266 nm photolysis of hydrogen peroxide (H_2O_2) using the pulsed output of a Nd:Yag (continuum surelite) as follows:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH \qquad (R1)$$

The photolysis laser fluence was in the range of 5 to 19 $mJ.cm^{-2}.pulse^{-1}$ giving an initial OH concentration $[OH]_0$ in the range of 4×10^{11} to 14×10^{11} $molecule.cm^{-3}$. The initial OH radical concentration was estimated according to the following relation:

$$[OH]_0 = 5.10^{12} \times \lambda \times F_l \times \sigma \times \phi \times [H_2O_2] \qquad (1)$$

where λ is the wavelength (266 nm), F_l is the energy fluence of the photolysis laser ($mJ.cm^{-2}$), σ is the absorption cross-section of H_2O_2 at 265 nm ($\sigma = 4.2\times10^{-20}$ $cm^2molecule^{-1}$ assumed to be identical at 266 nm), $\phi = 2$ is the quantum yield of the photodissociation of H_2O_2 and $[H_2O_2]$ is the concentration of H_2O_2 introduced into the reactor and calculated from its fractional flow and the pressure cell.

The determination of the rate coefficient for the reaction of 4H4M2P with OH radicals requires the recording of OH fluorescence signal by using the LIF technique. For this purpose, the detection of the OH radicals was achieved by the LIF technique to excite the electronic transition $A^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$ (1,0) band of the OH at 282 nm using a frequency doubled dye laser (spectron SL4000G, using Rhodamine 590 in methanol) which was pumped by the frequency doubled output from a Nd:Yag (spectron SL803,170mJ) at 532 nm. The probe beam passed longitudinally through the cell to excite the OH radicals.
The fluorescence was collected perpendicularly to the photolysis and probe beams by a photomultiplier tube (PMT) after passing through an interferential filter (309 nm peak transmission) mounted in front of the PMT.
The signal from the photomultiplier tube was fed into a gated integrator and then directed to a microcomputer for data analysis. The delay time between the photolysis and probe beams at a given concentration of 4H4M2P was varied to obtain an OH temporal profile using a delay generator (BNC-575).
The temporal profiles of the loss of OH, followed the pseudo-first-order rate law, such as:

$$[OH]_0 = [OH]e^{-k_{first}t} \quad (2)$$

with

$$k_{first} = k[4H4M2P] \quad (3)$$

where t is the delay time between the photolysis and the probe beams, k_{first} refers to the first order rate coefficient and k to the rate coefficient for the reaction of 4H4M2P with OH radicals.
Temporal profiles of the hydroxyl radical were measured for a series of 4H4M2P concentrations at each pressure. The concentrations of 4H4M2P were obtained by using equation 4 and were in the range 0.26 to 36×10^{14} molecule.cm^{-3}:

$$[4H4M2P] = [total]\times\frac{Q_{car}}{Q(total)}\times\frac{V_p(4H4M2P)}{P_{car}} \quad (4)$$

Where [total] is the total concentration of the gas mixture at the total pressure P, *Q(total)* the total flow in the reactor, Q_{car} and P_{car} are the carrier gas flow and partial pressure, respectively, passing through the bubbler containing 4H4M2P and $V_p(4H4M2P)$ the vapour pressure of 4H4M2P (1.25 Torr at 297 K reported in the Detherm database [9]). P_{car} is the difference between the measured pressure in the bubbler and the vapour pressure of 4H4M2P.

3. Results

The measurements were carried out at room temperature and over a wide range of pressure varying from 10 to 745 Torr with helium and purified air as bath gases. The temporal profile of OH is governed by its reaction with 4H4M2P (which is given by equation 2).
Figure 2 displays a typical OH decay profile recorded in the presence of a known concentration of 4H4M2P (P= 40 Torr (He); T=297K and $[H_2O_2]$ =7.8×10^{14} molecule.cm^{-3}).

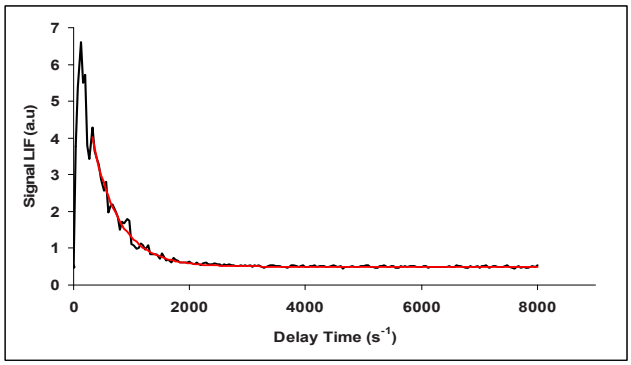


Figure 2. Kinetic decay as a function of the delay time between the pulses from the photolysis and probe lasers. P= 40 Torr, T=297K, $[OH]_0$= 5.7×10^{11} radicals cm^{-3}, buffer gas: He.

These profiles were fitted using a single exponential function leading to the extraction of pseudo-first-order rate coefficients k_{first}.
The pseudo-first-order rate coefficients increased linearly with the concentrations of added reactant and the rate coefficients k were then obtained by plotting k_{first} vs. the 4H4M2P concentration as shown in Figure 3. For each concentration, the error bar for k_{1st} reflects the statistical errors due to the fit of the corresponding experimental OH decay profile by the single exponential function.

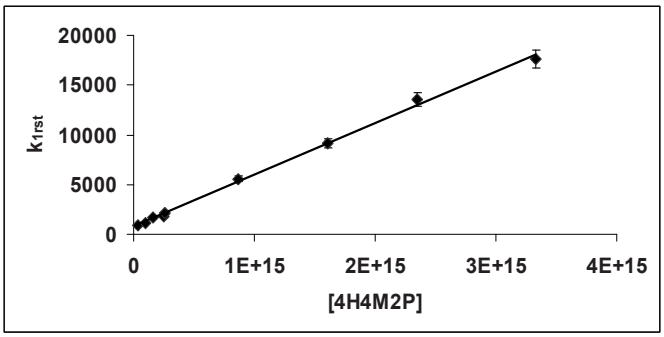


Figure 3. The pseudo- first-order decay rates as a function of 4H4M2P concentration: P= 40 Torr, T=297 K, [4H4M2P] = $(0.3\text{-}33)\times10^{14}$ molecule cm^{-3}, buffer gas: He

A summary of the experimental conditions used in this work as well as the rate coefficients k obtained as a function of the total pressure is presented in Table 2. The reported uncertainties of the measured rate coefficients incorporate both statistical error and the systematic errors as discussed below.

Table 2. Summary of experimental conditions and rate coefficients obtained for the OH + 4H4M2P reaction.

P/Torr	Bath gas	Q_{He}/cm^3 min^{-1}atm^{-1}	Laser Fluence / mJcm^{-2}pulse^{-1}	$[OH]_0\times10^{11}$ /molecule cm^{-3}	$[4H4M2P]\times10^{14}$ /molecule cm^{-3}	$k\times10^{-12}$ /cm^3 molecule^{-1}s^{-1}
10	He	1500	39	6	0.3 - 17	3.9 ± 1.2
10	He	1500	107	14	0.6 - 16	3.8 ± 1.2
20	He	1500	107	20	0.3 - 25	5.0 ± 1.5
20	He	1500	39	8	0.3 - 17	3.9 ± 1.2
40	He	1500	115	29	1.2 - 37	5.9 ± 1.8
40	He	1500	55	2	0.3 - 28	4.7 ± 1.4
40	He	1500	23	60	0.4 - 33	3.3 ± 1.0
80	He	1500	23	53	0.5 - 36	3.7 ± 1.1
80	He	1500	47	11	2.6 - 29	3.5 ± 1.1
80	He	1500	107	24	0.4 - 22	5.0 ± 1.5
745	He	1500	55	13	0.33 - 91	5.5 ± 1.7
10	air	1500	71	93	0.3 -15	4.5 ± 1.4
20	air	1500	55	1.1	0.4 - 29	5.2 ± 1.6
40	air	1500	39	85	0.5 - 35	5.6 ± 1.7
80	air	1500	39	89	0.5 - 33	4.7 ± 1.5
105	air	1500	39	88	0.5 - 33	4.5 ± 1.4

4. Discussion

4.1. Error analysis

The estimated error on the determined rate coefficient reported in this work is a combination of statistical and systematic errors. The overall error is estimated to be about 25 %:

i) Statistical errors which result from a least-squares analysis of the pseudo-first-order rate coefficient vs 4H4M2P concentration plots, multiplied by the Student's t-factor appropriate for the 95% confidence interval and the number of degrees of freedom. This error is in the range of 2 to 5%.

ii) Systematic errors, which are mainly due to the difficulties in handling and measuring the concentrations of the studied compound with good accuracy due to its low vapour pressure and impurities. As shown in equation (4), a crucial parameter for an accurate determination of the 4H4M2P concentration is its vapour pressure at the temperature of the experiment. The vapour pressure is given by using the Antoine's equation reported in the Detherm database but no data are available concerning the uncertainty on the reported value. Therefore an uncertainty of 20% on the used vapour pressure value is estimated in this work. In addition, other sources of systematic errors in the kinetics measurements include the pressure measurement, the temperature instability, the gas flow measurements and the purity degree of the studied compound. The uncertainty due to these parameters is estimated to be about 5%.

4.2. Comparison with previous studies

The room temperature rate coefficient for the reaction of 4H4M2P with OH radicals has been reported in three previous studies at atmospheric pressure in purified air using a relative technique. The mean value obtained in this work $(4.5 \pm 1.5)\times10^{-12}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$) is found to be in good agreement with those of the literature. This is illustrated in Figure 4 which shows our measured rate coefficients as a function of pressure, including data from other authors [3, 7-8]. For all three studies, the rate coefficient of the reaction of 4H4M2P with OH has been determined by using a relative technique in purified air where the consumption of 4H4M2P was followed by GC-FID.

The values obtained by Aschmann et al., 1995 [7] and Baker et al., 2004 [8] (k= $(4 \pm 1.2)\times10^{-12}$ and $k < 4.2\times10^{-12}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ respectively) are determined by using n-butane and 2-methyl-2,4 pentanediol as reference compounds respectively. In both studies, OH radicals were generated by the photolysis of methyl nitrite (CH_3ONO) in air at wavelengths $\lambda > 300$ nm whereas 4H4M2P was formed from the oxidation of 1,3 butanediol and 2-methyl 2,4 pentanediol by OH radicals, respectively. In the study carried out by Magneron et al., 2003 [3], OH radicals were generated by the photolysis of H_2O_2 at 254 nm and 4H4M2P was directly introduced into the reactor. The rate coefficient of the reaction of 4H4M2P with OH was determined by using three different reference compounds (1,3-dioxolane; n-butyl formate; n-hexane) leading to an average value of $k = (3.6 \pm 0.6)\times10^{-12}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$.

In our work, a variation from 10 to 745 Torr total pressure and the bath gas nature at room temperature had no effect on the rate coefficients within the experimental errors, as shown in Table 2 and in Figure 4.

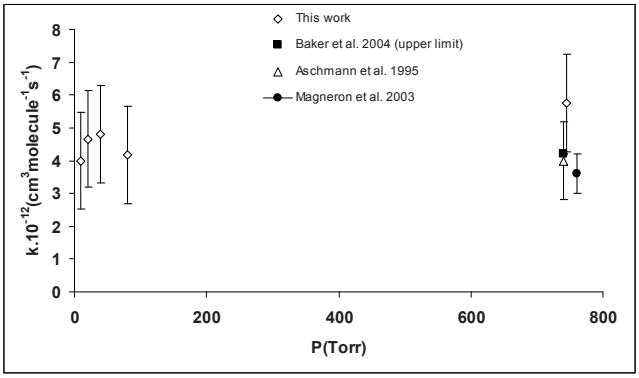


Figure 4. Second order rate coefficients obtained in this work for He buffer gas and found in the literature versus pressure.

4.3. Mechanism

The OH reaction with 4H4M2P proceeds mainly by H-abstraction from $–CH_2$- and $–CH_3$ groups through the following channels:

$$OH + (CH_3)_2 - C(OH)CH_2C(O)CH_3 \xrightarrow{2a} (CH_3)_2C(OH)C^{\bullet}HCOCH_3 + H_2O \qquad \text{(R2a)}$$

$$\xrightarrow{2b}(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_2^{\bullet} + H_2O \qquad \text{(R2b)}$$

$$\xrightarrow{2c}CH_3C(OH)CH_2^{\bullet}CH_2COCH_3 + H_2O \qquad \text{(R2c)}$$

In their studies carried out in atmospheric simulation chambers, Magneron et al., 2003 found that the final products of the oxidation process were: acetone (80 ± 10%), formaldehyde (21 ± 3) % and CO in absence of NO_2 and acetone (94 ± 14) %, formaldehyde and PAN (10 ± 2) % in the presence of NO_2. This indicates that primary products of the reaction of 4H4M2P with OH undergo secondary reactions with O_2 or NO/RO_2. The molar yield of acetone, close to 100%, corresponds to the branching ratio of the H-atom abstraction from the $-CH_2-$ group of 4H4M2P showing that the reaction of OH with 4H4M2P proceeds mainly through channels 2a.

In addition, the comparison of the rate coefficient obtained in this work for 4H4M2P with those of other hydroxyketones shows that our result confirms that the reactivity of these species with OH increases with chain length. In fact, our value is lower than the rate constants of 1,4 hydroxyketones C_5-C_8 ($(15\text{-}21)\times10^{-12}cm^3molecule^{-1}s^{-1}$) [11] and higher than that of hydroxyacetone ($3\times10^{-12}cm^3molecule^{-1}s^{-1}$) [10].

4.4. Atmospheric Implications

The rate coefficient obtained in the present study was used to provide the tropospheric lifetime of 4H4M2P with respect to its reaction with OH radicals. Assuming a 24h daytime average global tropospheric OH radical concentration of 1×10^6 molecule.cm^{-3}[12], the tropospheric lifetime is calculated according to the following relationship: $\tau = \frac{1}{k[OH]}$; where k is the rate coefficient determined in this work, [OH] is the average concentration of OH radical A value of about 2 days is obtained.

In the atmosphere, another removal source of the present species is photooxydation due to sun light. The photolysis of 4H4M2P has been studied by Magneron et al., 2003 at EUPHORE [3] and a lifetime due to photolysis of 0.5 day was obtained.

In Table 3 are shown the tropopheric lifetime of 4H4M2P due to its reaction with OH calculated in this work and its lifetime due to photolysis calculated by Magneron et al., 2003. It has to be noted that no kinetic data concerning the reaction of 4H4M2P with the other main photo-oxidants NO_3, O_3 and Cl could be found in literature.

The short lifetime of 4H4M2P with respect to photolysis and the reaction with OH radicals shows that this compound may contribute to local and regional pollution. Although, reaction with OH is significant, the main degradation process of 4H4M2P results from solar photolysis. It is finally important to stress that the atmospheric degradation of this compound in the presence of NO_x is a source of other toxic molecules with high atmospheric interest such as formaldehyde, PAN and acetone.

Table 3. Tropospheric lifetimes of 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone due to photolysis and its gas phase reactions with atmospheric photooxidants.

	$\tau_{photolyse}$	τ_{OH}	τ_{NO_3}	τ_{O_3}	τ_{Cl}
4H4M2P	0,5 day [b]	2,4 days [a]	/	/	/

[a] value calculated by using the rate constant determined in this work with a 24-h average concentration of 1×10^6 molecule cm^{-3}[8].

[b] value calculated using the photolysis rate determined by Magneron et al., 2003.

5. Conclusion

In this paper, the first absolute rate coefficient for the reaction of 4H4M2P with OH was investigated. The study was carried out by using the PLP-LIF technique at room temperature and over a pressure range of 10 to 745 Torr. No dependence on the pressure and carrier gas was observed. The value obtained in this work is in good agreement with those of the literature. Our results were found in good agreement with estimations from structure−reactivity relationship.
The calculated tropospheric lifetime vs. OH obtained in this work suggests that once emitted into the atmosphere, 4H4M2P can de degraded quite rapidly and thus contribute to the photochemical pollution in a local and regional scale and can generate products that are more toxic than the precursors.

Acknowledgements

The authors gratefully thank the Region of Brittany for financial support.

References

[1] Albaladejo J et al., *Atmos. Environ.*, 2002; 36 :3231-3239.
[2] Atkinson,R et al., *J.Chem.Rev*, 2003,103:4605.
[3] Magneron et al., *Environ.Sci.Technol.*,2003, 37:4170-4181.
[4] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH); The National Occupational Exposure Survey (NOES), 1983.
[5] U.S. Departement of health and human services. Public health service Centers for disease Control. National Institute for occupational safety and health. Division of standards development and Technology Transfer.
[6] Calvert J et al.,*J.geophys.Res*.,1987,92:2211.
[7] Aschmann S et al., *Environ Sci Technol.*,1995,29:528-536.
[8] Baker J et al.; *J.Phys.Chem.A.*, 2004,108:7032-7037.
[9] Gmehling,J.;et al.*Pure compound data from DDB,*2010.
[10] Atkinson R et al. *Rev*,2001, 1-56.
[11] Baker J et al., *Journal of photochemistry and photobiology A*, 2005:143-148.
[12] Atkinson, R et al., *J.Phys.Chem.Ref.Data.*,1997,26:1329-1499.

Résumé

Cette thèse reporte l'étude expérimentale de la cinétique en phase gazeuse de plusieurs réactions d'intérêt atmosphérique et astrophysique. La connaissance des constantes de vitesse de ces réactions est utile à la compréhension des processus de synthèse et de destruction des molécules dans l'atmosphère terrestre et dans le milieu interstellaire.

Sur le plan atmosphérique, nous avons étudié les réactions d'une série d'hydroxycétones, une sous-famille de COV carbonylés, (4-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone and 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone) avec le radical OH et l'atome de Chlore Cl afin de définir leur devenir atmosphérique. Nous avons déterminé les constantes de vitesse des réactions de ces hydroxycétones avec le radical OH en absolue à température ambiante et en fonction de la pression en utilisant la cellule cryogénique couplée à la technique PLP-LIF (Photolyse à Laser Pulsé – Fluorescence Induite par Laser). Les constantes de vitesse des réactions de ces hydroxycétones avec Cl ont été mesurées en relative à température ambiante et à pression atmosphérique en utilisant les chambres de simulation atmosphérique couplées aux techniques analytiques de détection : FTIR et GC-MS. En plus, une étude mécanistique a été menée également afin d'identifier et quantifier les produits issus de ces réactions. L'ensemble des résultats obtenus est discuté et nous a permis d'évaluer les implications atmosphériques de ces hydroxycétones (durée de vie et impact sur l'environnement).

Sur le plan astrophysique, la cinétique des réactions impliquant le radical CN et une série de molécules azotées (méthyamine, diméthylamine, triméthylamine et acétonitrile) a été étudiée sur une large gamme de température (23 K – 354 K) en utilisant la technique CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) et la cellule cryogénique couplées à la technique de détection PLP-LIF. Ces études expérimentales ont été accompagnées par des études théoriques afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels. Les éventuelles implications astrophysiques de l'ensemble de ces résultats ont fait l'objet d'une discussion détaillée.

Mots clés : Cinétique en phase gazeuse, atmosphère terrestre, milieu interstellaire, cellule cryogénique, chambres de simulation atmosphérique, CRESU, PLP-LIF, FTIR, GC-MS, Hydroxycétones, molécules azotées.

Abstract

This thesis reports the experimental kinetic study of the gas phase reactions of atmospheric and astrophysical interests. The knowledge of the reactions rate constants is useful to understand the mechanisms of formation and destruction of molecules in the Earth's atmosphere and in the interstellar medium.

On the atmospheric side, we have studied the reactions of a series of hydroxyketones (4-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone and 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone), a large category of hydroxycarbonyls with OH radicals and chlorine atoms Cl in order to determine their atmospheric fate. We have measured the absolute rate constants of the reactions of hydroxyketones with OH radicals by using the cryogenic cell coupled to PLP-LIF technique (Pulsed Laser Photolysis - Laser Induced Fluorescence) at room temperature and as function of pressure. The relative rate constants of the reactions of the compounds investigated with Cl atoms were measured at room temperature and atmospheric pressure by using the atmospheric simulation chamber coupled to the analytical detection techniques: FTIR and GC-MS. In addition, a mechanistic study was also conducted in order to identify and quantify the products formed from these reactions. The whole results are discussed in order to assess the atmospheric implications of these hydroxyketones (lifetimes and environmental impact).

On the astrophysical side, the kinetic of the reactions involving CN radical and a series of nitrogen-containing molecules (methylamine, dimethylamine, trimethylamine and acetonitrile) was studied over a wide range of temperature (23 K - 354 K) using CRESU technique (a French acronym standing for Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) and the cryogenic cell coupled to the detection technique PLP-LIF. These experimental studies were accompanied by theoretical studies to better understand the reaction mechanisms. Possible astrophysical implications of the whole results have been discussed in this study.

Key words: Gas Phase kinetic, Earth's atmosphere, interstellar medium, cryogenic cell, atmospheric simulation chamber, CRESU, PLP-LIF, FTIR, GC-MS, Hydroxyketones, Nitrogen containing species.