

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière



Département de CHIMIE

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat

Présentée par :

ROUCHI SIHAM

Thème :

**Etude Cinétique et Thermochimique des Réactions
impliquant des Radicaux atmosphériques OH, Cl, NO₃, O₃
et HO₂ avec une série de dicétones et d'Hydroxycétones C5
par Modélisation Moléculaire.**

Spécialité : Chimie physique

Soutenue le 18/10/2019

Devant le jury :

Président : Kamel-Eddine BOUHIDEL	Professeur	Université de Batna-1
Rapporteur : Azedine FERHATI	Professeur	Université de Batna-1
Examineur : Bachir ZOUCOUNE	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi
Examineur : Hacene MEGHEZZI	Professeur	USTHB (ALGER)
Examineur : Hocine SAADI	Professeur	Université de M'sila
Examineur : Mohamed BELLOUM	Professeur	Université de Batna-1

À mes parents

À mon mari

À mes enfants : Aridj, Iyad et Mohamed Adem

Remerciements

Ces travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire LCCE Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement, groupe de Chimie des Polluants Organiques (CPO), Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université de Batna.

En premier lieu, je remercie Dieu pour m'avoir donné le courage, la force et la patience pour terminer ce travail de thèse.

Je souhaite remercier vivement mon Directeur de thèse: **Pr Ferhati Azedine** enseignant à l'université de BATNA-1 (El HADJ LAKHDER), qui a assuré un encadrement parfait. Merci pour sa très grande disponibilité et son aide qui m'ont permis de progresser dans les meilleures conditions pendant cette thèse ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier Monsieur le **Pr Bouhidel Kameledine**. Pour avoir accepté de présider ma thèse.

Je suis très reconnaissante envers les membres du Jury, Monsieur le **Pr Bachir Zouchoune**, Monsieur le **Pr Hacène Meghezzi**, Monsieur le **Pr Hocine Saadi** et Monsieur le **Pr Mohamed Belloum** qui m'ont fait le plaisir d'examiner ce travail et de participer à ma soutenance de thèse.

J'exprime aussi mes remerciements à **Mr Chiheb-Eddine benaicho**, ingénieur de laboratoire LCCE pour son aide.

Mes dernières pensées très particulières iront vers mes parents et ma très chère fille Aridj pour son soutien, ils m'encourageaient fortement et m'écoutaient dans les moments difficiles, Je vous remercie de tout mon cœur. Je vous embrasse tous et je vous dédie ce travail.

Rouichi Siham

Table des Matières

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

CHAPITRE I : Contexte atmosphérique

I. Généralités.....	5
I.1. La composition de l'atmosphère terrestre.....	6
I.2. La structure de l'atmosphère terrestre.....	7
- La troposphère	7
- La stratosphère	7
-La mésosphère	7
-La thermosphère	7
I.3. Représentations de la troposphère et chimie troposphérique.....	9
I.3.1. Dynamique de la troposphère.....	9
I.3.2. Pouvoir oxydant de la troposphère.....	10
I.3.2.1. La photolyse.....	10
I.3.2.2. Les oxydants atmosphériques.....	11
- Le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$).....	11
- L'ozone.....	13
- Radicaux nitrates NO_3	15
- L'atome de chlore.....	16
- Le radical hydroperoxyde.....	17
I.4. Les différents polluants atmosphériques: leurs effets sur la santé et l'environnement.....	17
-L'ozone (O_3).....	18
-Les oxydes d'azote (NO_x).....	19
-Le monoxyde de carbone (CO).....	19
-Le dioxyde de soufre ou l'anhydride sulfureux (SO_2).....	20
-Les particules en suspension.....	20
I.4.1. Les composés organiques volatils (COV).....	21
1.4.1.1. Sources des composés organiques volatils (COV).....	23
1.4.1.2. Les principaux risques des Composés Organiques Volatils.....	24
1.4.1.3. La réglementation concernant les Composés Organiques Volatils.....	27
1.4.1.4. La quantification des émissions des composés organiques volatils.....	28
1.4.1.5. Les mesures préventives des risques des Composés Organiques Volatils.....	29

1.4.1.6. Durée de vie des COV dans l'atmosphère.....	30
--	----

CHAPITRE II : Etude théorique et Méthode de Calcul

II. Introduction.....	33
II.1. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)	34
II.1.1. L'approximation de la densité locale.....	35
II.1.2. Méthode de Kohn-Sham.....	36
II.1.3. Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides.....	37
II.2. Méthodes composites G3B3.....	38
II.3. Méthodes composites CBS-QB3	38
II.3.1. Description de la méthode CBS-QB3.....	38
II.4. Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques	41
II.4.1. Corrections apportées à la fonction de partition.....	42
II.4.1.1 Facteur d'échelle	42
II.4.2. Calcul des enthalpies de formation.....	42
II.5. Etude cinétique	44
II.5.1. Théorie de l'état de transition.....	44
II.5.2. Effet tunnel sur la constante de vitesse.....	45
II.5.3. Constantes de vitesse : loi d'Arrhenius	47
II.5.4. Influence de la température sur les vitesses de réaction.....	47
II.5.5. Influence de la pression sur les vitesses de réaction.....	48
II.6. Les outils de calculs.....	48
II.6.1. Logiciel Gaussian	48
II.6.2. Logiciel ChemRate	49
II.7. Les travaux publiés sur les hydroxycétones étudiés.....	50
II.8. les coordonnées de réaction intrinsèque (IRC)	54

Partie bibliographique pour les deux hydroxycétones

✓ Bibliographie sur les hydroxycétones $\geq C_4$	57
✓ Sources atmosphériques.....	58
✓ Mesures atmosphériques.....	59
✓ Absorption dans l'UV et photolyse.....	60
✓ Intérêt de l'étude théorique.....	61

CHAPITRE III : Etude théorique du mécanisme de la réaction de 4H2P avec Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃

PARTIE I : Réaction Atmosphérique de Cl Avec la 4- Hydroxy-2-pentanone (4H2P).....65

1. Introduction.....	67
2. Theoretical methods.....	69
2.1-Quantum Chemistry Calculations.....	69
2.2-Rate Theory Calculations.....	70
3. Structural calculations.....	71
3.1 Path 1 abstraction from group CH ₃ CO-.....	72
3.2 Path 2 abstraction from group -CH ₂ -.....	72
3.3 Path 3 abstraction from group -CH ₃	77
3.4 Path 4 a abstraction from group -CH (OH)-.....	77
3.5 Path 5 a abstraction from group -CH(OH)-.....	77
4. Kinetics.....	78
5. Results and discussion.....	79
6. Conclusion.....	86

PARTIE II : La Réaction Atmosphérique du 4-Hydroxy-2-pentanone (4H2P) Avec les radicaux OH, NO₃, HO₂, et O₃.....87

III.1. Réaction de 4-hydroxy-2-pentanone avec les radicaux OH et NO ₃	88
III.1.1. La réaction avec OH.....	91
III.1.1.1. Chemin1 : Abstraction du groupe CH ₃ CO-.....	91
III.1.1.2. Chemin2 : Abstraction du groupe -CH ₂ -.....	91
III.1.1.3. Chemin3 : Abstraction du groupe -CH ₃	92
III.1.1.4. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	92
III.1.1.5. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	92
III.1.2. La réaction avec NO ₃	96
III.1.2.1. Chemin1 : Abstraction du groupe CH ₃ CO-.....	97
III.1.2.2. Chemin2 : Abstraction du groupe -CH ₂ -.....	99
III.1.2.3. Chemin3 : Abstraction du groupe -CH ₃	99
III.1.2.4. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	99
III.1.2.5. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	99
III.1.2.6. Cinétique.....	100

III.1.2.7. Résultats et discussion.....	101
III.2. Réaction de 4H2P Avec les radicaux atmosphériques HO ₂ et O ₃	103
III.3. Conclusion.....	108
CHAPITRE IV : Etude théorique du mécanisme de la réaction du 3H2P avec Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃	
IV.1. Réaction de 3-hydroxy-2-pentanone avec les radicaux Cl, OH et NO ₃	110
IV.1.1. La réaction de 3H2P avec Cl et OH	113
IV.1.1.1. Chemin1: Abstraction du groupe CH ₃ CO-.....	117
IV.1.1.2. Chemin2: Abstraction du groupe -CH ₂ -.....	117
IV.1.1.3. Chemin3: Abstraction du groupe -CH ₂ -.....	117
IV.1.1.4. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	117
IV.1.1.5. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	117
IV.1.1.6. Chemin1: Abstraction du groupe CH ₃ CO-.....	121
IV.1.1.7. Chemin2: Abstraction du groupe -CH ₂ -.....	121
IV.1.1.8. Chemin3: Abstraction du groupe -CH ₂ -.....	121
IV.1.1.9. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	121
IV.1.1.10. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	121
IV.1.2. La réaction avec NO ₃	122
IV.1.2.1. Chemin1 : Abstraction du groupe CH ₃ CO-.....	126
IV.1.2.2. Chemin2 : Abstraction du groupe -CH ₂ -.....	126
IV.1.2.3. Chemin3 : Abstraction du groupe -CH ₃	126
IV.1.2.4. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	127
IV.1.2.5. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-.....	127
IV.1.2.6 Cinétique.....	127
IV.1.2.7 Résultats et discussion.....	128
IV.2. Réaction de l'hydroxycétone (3H2P) avec les radicaux HO ₂ et O ₃	130
IV.3. Conclusion.....	135
IV.4. Réactivité des hydroxycétones avec les radicaux atmosphériques Cl, OH et NO ₃	136
IV.5. Comparaison avec la littérature.....	139
IV.6. Implications atmosphériques.....	140
Conclusion Générale	141
FERERENCES	144
Annexes	159

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure I.1 :** Les différentes couches de l'atmosphère (température en rouge).....8
- Figure I.2 :** LA DYNAMIQUE DES MASSES ATMOSPHERIQUES (La circulation atmosphérique générale Carte mondiale des vents de surface).....9
- Figure I.3 :** Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique.....14
- Figure I.4 :** causes et effets de la pollution atmosphérique: (1) effet de serre, (2) contamination particulaire, (3) rayonnement UV accru, (4) pluies acides, (5) augmentation de la concentration d'ozone au niveau du sol, (6).....21
- Figure I.5 :** Représentation schématique des principaux processus de chimie atmosphérique (COVO : Composé Organique Volatil Oxygéné).....24

CHAPITRE II

- Figure II.1:** Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G < 0, \Delta H < 0$52
- Figure II.2:** Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G > 0, \Delta H > 0$53
- Figure II. 3:** Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G < 0, \Delta H < 0$53
- Figure II.4:** Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G > 0, \Delta H < 0$54

Partie bibliographique pour les deux hydroxycétones

- Figure.1 :** mécanisme de formation de 1-hydroxy-2-butanone à partir de la réaction $\bullet\text{OH} + 1,2\text{-butanediol}$, d'après (Bethel et al. 2003).....59
- Figure.2 :** Spectres d'absorption de quelques hydroxycétones (Messaadia et al. 2012) et de monocarbonylés (IUPAC 2013).....61
- Figure.3 :** Structures moléculaires des composés étudiés. 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P), 3-hydroxy-2-pentanone (3H2P).....63

CHAPITRE III

PARTIE I

Fig. 1: Structures of key species (4H2P (4-hydroxy-2-pentanone), P1-P5 (radicals obtained via channel I to V) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.....73

Fig. 2: Structures of key species CR1-CR5 (radicals obtained via channel I to V) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.....74

Fig. 3: Structures of key species TS1-TS5 (radicals obtained via channel I to V) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.....75

Fig. 4: Structures of key species CP1-CP5 (radicals obtained via channel I to V) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.....76

Fig. 5: Arrhenius plot $\ln(k)$ versus $1000/T$ for 4H2P + Cl reaction at CBS-QB3 and G3B3...82

PARTIE II

Figure III.1 : Les différents voies d'abstraction-H des groupes (CH₃C(O)-), -CH₂-, CH (OH)- et -CH₃ pour 4H2P.....90

Figure III.2 : Structures des TS (4H2P+OH) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.....93

Figure III.3: Structures des TS (4H2P+NO₃) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.....96

Figure III.4: Structures de complexes après TS (4H2P+NO₃) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.....97

Figure III.5: fit d'Arrhenius; $\ln K$ en fonction de $1000/T$ à différentes températures 278-400 pour la réaction 4H2P + NO₃ au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd).....102

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Les différentes voies d'abstraction-H des groupes $\text{CH}_3\text{C(O)-}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ et CH(OH)- pour $3\text{H}_2\text{P}$	112
Figure IV.2 : Structures des TS ($3\text{H}_2\text{P}+\text{Cl}$) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.....	114
Figure IV.3 : Structures des TS ($3\text{H}_2\text{P}+\text{OH}$) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.....	118
Figure IV.4 : Structures de complexes avant TS ($3\text{H}_2\text{P}+\text{NO}_3$) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.....	122
Figure IV.5: Structures des TS ($3\text{H}_2\text{P}+\text{NO}_3$) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.....	123
Figure IV.6: Structures de complexes après TS ($3\text{H}_2\text{P}+\text{NO}_3$) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.....	124
Figure IV.7: fit d'Arrhenius; $\ln K$ en fonction de $1000/T$ à différentes températures 278-400 pour la réaction $3\text{H}_2\text{P} + \text{NO}_3$	129

Listes des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1: La composition de l'air atmosphérique au voisinage de la surface de la terre (d'après la revue clefs n° 57 éditée par le CEA-hiver 2008-2009).....6

Tableau I.2: Classement des COV selon leur température d'ébullition23

Tableau I.3: Temps de vie de quelques COV vis-à-vis des réactions avec différents oxydants atmosphériques et de photolyse (d'après Atkinson2000).....31

CHAPITRE III

PARTIE I

Table 1: Energies of reactants and products species involved in the mechanism obtained at CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd) level: CBS-H enthalpy at 298.15 K. CBS-G Gibbs free energy at 298.15 K. CBS-E energy. CBS (0 K) energy at 0 K.....83

Table 2 : Energies of reactants and products species involved in the mechanism obtained at G3B3//B3LYP/6-311G++(2d,pd) level: CBS-H enthalpy at 298.15 K. CBS-G Gibbs free energy at 298.15 K. CBS-E energy. CBS (0 K) energy at 0 K.....84

Table 3: Rate constants ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) and branching ratio (β_4) within the temperature range 278–400 for reaction $4\text{H}_2\text{P} + \text{Cl}$ at CBS-QB3//B3LYP/6-311G++(2d,pd) level. β_V is the branching ratio of the majoritary channel.....85

Table 4: Rate constants ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) and branching ratio (β_4) within the temperature range 278–400 for reaction $4\text{H}_2\text{P} + \text{Cl}$ at G3B3//B3LYP/6-311G++(2d,pd) level. β_V is the branching ratio of the majoritary channel.....85

PARTIE II

Tableau III.1: Énergies des réactifs, TS et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu ($4\text{H}_2\text{P} + \text{OH}$) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K. CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K. CBS-E Energie.CBS (0 K) Energie à 0 K.....94

Tableau III.2: Énergies des réactifs et produits des espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (4H2P+OH) au Niveau G3B3 // B3LYP / 6-311G ++ (2d, pd): G3B3-H enthalpie à 298,15 K. G3B3-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K. G3B3-E Energie. G3B3 (0 K) Energie à 0 K.....95

Tableau III.3: Énergies des réactifs et produits des espèces impliquées dans le mécanisme obtenu 4H2P+NO₃ au Niveau CBS-QB3//B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K. CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K. CBS-E Energy.CBS (0 K) Energie à 0 K.....98

Tableau III.4: Les constantes de vitesse (cm³ molecule⁻¹s⁻¹) et le rapport de branchement (β₁) Dans la gamme de température 278-400 pour la réaction 4H2P + NO₃ au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++(2d,pd) : β₁ est le rapport de branchement du voie majoritaire.....101

Tableau III.5: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (4H2P+HO₂): CBS-H enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. CBS-E énergie. CBS (0 K) énergie à 0 K.....104

Tableau III.6: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (4H2P+HO₂): G3B3-H enthalpie à 298.15 K. G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. G3B3-E énergie. G3B3 (0 K) énergie à 0 K.....105

Tableau III.7: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (4H2P+O₃): CBS-H enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. CBS-E énergie. CBS (0 K) énergie à 0 K.....106

Tableau III.8: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (4H2P+O₃): G3B3-H enthalpie à 298.15 K. G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. G3B3-E énergie. G3B3 (0 K) énergie à 0 K.....107

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Énergies des réactifs, TS et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+Cl) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K. CBS-G énergie libre de Gibbs à 298,15 K. CBS-E Energy.CBS (0 K) énergie à 0 K.....115

Tableau IV.2: Énergies des réactifs, TS et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+Cl) au Niveau G3B3 // B3LYP / 6-311G++ (2d, pd): G3B3-H enthalpie à 298,15 K. G3B3-G énergie libre de Gibbs à 298,15 K. G3B3-E Energie. G3B3 (0 K) Energie à 0 K.....116

Tableau IV.3: Énergies des réactifs et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+OH) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K. CBS-G énergie libre de Gibbs à 298,15 K. CBS-E Energy.CBS (0 K) énergie à 0 K.....119

Tableau IV.4: Énergies des réactifs et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+OH) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): G3B3-H enthalpie à 298,15 K. G3B3-G énergie libre de Gibbs à 298,15 K. G3B3-E énergie. G3B3 (0 K) Energie à 0 K.....120

Tableau IV.5: Énergies des réactifs et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+NO₃) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K. CBS-G énergie libre de Gibbs à 298,15 K. CBS-E énergie.CBS (0 K) énergie à 0 K.....125

Tableau IV.6: Les constantes de vitesse (cm³molecule⁻¹s⁻¹) et le rapport de branchement (β_{III}) dans la gamme de température 278-400 pour la réaction 3H2P + NO₃ au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd): β_{III} est le rapport de branchement du voie majoritaire....128

Tableau IV.7: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (3H2P+HO₂): CBS-H enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. CBS-E énergie. CBS (0 K) énergie à 0 K.....131

Tableau IV.8: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (3H2P+HO₂): G3B3-H enthalpie à 298.15 K. G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. G3B3-E énergie. G3B3 (0 K) énergie à 0 K.....132

Tableau IV.9: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (3H2P+O₃): CBS-H enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. CBS-E énergie. CBS (0 K) énergie à 0 K.....133

Tableau IV.10: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (3H2P+O₃): G3B3-H enthalpie à 298.15 K. G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. G3B3-E énergie. G3B3 (0 K) énergie à 0 K.....134

Tableau IV.11: Compilation de constantes de vitesse connues (k , cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) pour la réaction du radical Cl[•] avec les hydroxycétones, et temps de vie correspondants τ136

Tableau IV.12: Compilation des constantes de vitesse connues (k , cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) pour la réaction du radical [•]OH avec les hydroxycétones et temps de vie correspondant τ .
[NO₃[•]] = 2,5×10⁸ radical cm⁻³ (concentration moyenne sur 24 heures).....137

Tableau IV.13: Compilation des constantes de vitesse connues (k , cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) pour la réaction du radical NO₃[•] avec les hydroxycétones (\geq C4), et temps de vie correspondants τ .138

Tableau IV.14 : Durée de vie dérivée des données cinétiques mesurées par rapport à la réaction des hydroxycétones avec Cl et NO₃.....140

Liste des abréviations

B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
COV	Composé Organique Volatil
SCOV	Composé Organique Semi Volatil
COVB	Composé Organique Volatil Biogénique
COVO	Composé Organique Volatil Oxygéné
COVNM	Composé Organique Volatil Non-Méthanique
CFC	ChloroFluoroCarbure
COVB	Composé Organique Volatil Biogénique
PAN	PéroxyAcétylNitrate
EPA	Environmental Protection Agency
AOS	Aérosol Organique Secondaire
CBS	Complete Basis Set
VLE	Valeur Limite d'Emission
VME	Valeur Limite Moyenne d'exposition
SME	schéma de maîtrise des émissions
LDA	Local Density Approximation
LSD	Local Spin Density
HLSP	Heitler-London-Slater-Pauling
RRKM	Rice, Ramsperger, Kassel et Marcus
G3B3	Gaussian3 B3LYP
CCSD (T)	Coupled Cluster Singles and Doubles with perturbative Triples Couplée à un Détecteur à Photoionisation
DFT	Density Functional Theory

4H2P	3-hydroxy-2-pentanone
3H2P	4 hydroxy -2 pentanone
24P	2, 4-pentanedione
23P	2, 3-pentanedione
HA	Hydroxycétone
RF	Resonance Fluorescence ;
SAR	Structure Activity Relationship
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
MP2	Second-order Moller-Plesset perturbation theory
IRC	intrinseque reaction coordinate
HF	Hartree-Fock
UV	Ultra violet
HAM	Hydrocarbure Aromatique Monocyclique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La pollution atmosphérique est le résultat des modifications de la composition chimique de l'air sous l'effet des activités humaines. Ce phénomène se manifeste sur une très grande ampleur, de l'échelle urbaine jusqu'à l'échelle planétaire, avec à chaque fois des conséquences et des risques différents pour la santé et les écosystèmes. La qualité de l'air peut être modifiée par des polluants qui peuvent être d'origine naturelle ou anthropique, c'est-à-dire liés à l'activité humaine. La pollution de l'air a des effets sur la santé et l'environnement significatifs qui engendrent des coûts importants pour la société.

Le recueil des informations pertinentes sur le devenir atmosphérique des différents polluants, en particulier ceux impliquant les COV (composés organiques volatils) et les SCOV (composés organiques semi volatils) est un chantier ouvert depuis le début de l'alerte sur la couche d'ozone et les problèmes liés au climat (1990). Ces derniers présents dans l'atmosphère comprennent des milliers de composés différents: des hydrocarbures (principalement du méthane), des aldéhydes, des cétones, des esters, etc...Une fois émis dans l'atmosphère, les COV peuvent subir des transformations chimiques et produire de polluants secondaire (d'autres composés issus des réactions atmosphériques primaires) parfois plus toxiques que leurs précurseurs.

Les hydroxycétones sont des polluants secondaires présents dans l'atmosphère suite à la photo-oxydation des COV primaires. Ces polluants secondaires peuvent être formés dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des alcanes, des alcènes, des alcynes, des composés oxygénés et carbonylés [Aschmann *et al.* 2000]. En effet, l'un des moyens de diminuer la pollution atmosphérique excitée par les COV, consiste à réduire leurs émissions. Dans l'atmosphère, ces composés se dégradent principalement sous l'effet des photooxydants atmosphériques OH, Cl, NO₃, HO₂ et O₃. Ce travail a été motivé par le fait que l'évolution atmosphérique des hydroxycétones en présence des photooxydants atmosphériques n'est pas bien connue.

Les hydroxycétones étudiées : 4H2P, 3H2P sont des composés volatils, Le choix de ces composés est motivé par le fait qu'ils soient présents dans l'atmosphère comme polluants secondaires et en raison de leur structure chimique.

Les dicétones sont des espèces largement utilisées par l'industrie comme solvants. Elles sont introduites directement dans l'atmosphère par de nombreuses sources anthropiques

et aussi formés in situ suite à la photooxydation des polluants organiques. Dans l'atmosphère, en phase gazeuse, ces produits sont éliminés par réaction avec les oxydants atmosphériques (OH, Cl, l'ozone et O₃) ainsi que par photolyse par le rayonnement solaire. Ce travail a été motivé par le fait que les études de devenir atmosphériques des composés dicétones \geq C5 sont très limitées, les modèles atmosphériques ne peuvent pas les intégrer de façon précise. Leurs réactions avec O₃ et NO₃ sont d'importance mineure. [Atkinson et al. 1994; Mellouki et al. 2003; Wayne et al. 1991].

Ces travaux de thèse consistent dans un premier temps de renseigner la réactivité atmosphérique des deux hydroxycétones 4H2P et 3H2P avec les radicaux hydroxyles OH, chlore Cl, NO₃, HO₂ et O₃. Dans un second temps, les mesures des différentes entités cinétiques introduites au calcul des coefficients de vitesse des réactions d'abstractions d'hydrogène des hydroxycétones étudiés par les photooxydants sous les conditions atmosphériques, afin d'évaluer leur impact sur l'environnement.

Nous avons utilisé les techniques de modélisation moléculaire, au niveau DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) et les méthodes dites Composites ou Cluster CBS-QB3 et G3B3, par l'usage du logiciel Gaussian 09 disponible sur le calculateur Clovis 2 (URCA Reims France) et CPO (LCCE-UBatna 1)

Ce manuscrit va s'articuler de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, nous avons présenté le contexte atmosphérique en décrivant les différents processus chimiques qui se produisent en phase gazeuse, la source de la pollution dans la troposphère et ensuite les différentes sources de polluants et plus particulièrement les COV.
- Dans un second chapitre, nous décrivons les techniques théoriques de calculs que nous avons appliquées, la méthode DFT (Density Functionnal Theory) avec la fonctionnelle B3LYP et une base suffisamment large 6-311++G (2d, pd), méthode mixte très utilisée pour avoir des structures modélisées de toutes les espèces chimiques impliquées (Réactifs, complexes, états de transitions et produits) dans les mécanismes réactionnels. Les méthodes 'dites complète basis scale' CBS-QB3 et G3B3 pour obtenir les paramètres énergétiques thermochimique nécessaires pour la détermination des constantes de vitesses et des rapports de branchements par l'usage du package Chemrate ainsi qu'une description des logiciels utilisés.

- Le 3^{ème} chapitre est consacré à l'étude théorique réalisée sur les hydroxycétones principalement la réaction des hydroxycétones; 4-hydroxy 2-pentanone (4H2P) avec les oxydants atmosphériques (Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃) dans une gamme de températures de 278 à 400K.
- Le quatrième chapitre présente l'étude théorique de la cinétique de dégradation du composé : 3-Hydroxy2-Pentanone (3H2P) par les radicaux atmosphériques.
- L'ensemble des résultats partiel sur la réaction des dicétones (2,3 pentanedione, 2,4 pentanedione) avec OH sont regroupés dans l'annexe (19-22). Cette partie de travail nécessite un approfondissement des analyses des résultats a été réservé pour publication dans le futur proche.

Enfin, une conclusion synthétique résumera les principaux résultats obtenus, des annexes regroupent toutes les tables et l'ensemble des références cités dans cette thèse.

CHAPITRE I

CONTEXTE

ATMOSPHERIQUE

I. Généralités

Notre Terre est fragile et précieuse. La croissance démographique et le développement des activités humaines sont venus perturber ces équilibres fragiles. A cause des émissions des composés organiques volatils (COV), Sur le plan de l'environnement, les COV sont, à des degrés divers, à l'origine de graves problèmes de pollution, depuis le brouillard photochimique et l'ozone troposphérique irritant, jusqu'à la constitution d'un effet de serre. Les composés organiques volatils ont des effets néfastes sur l'environnement non seulement lors de leur utilisation bien sur, mais aussi en continu selon les conditions de stockage. Sur près de 20 millions de tonnes de solvants utilisés tous les ans dans le monde, on peut considérer qu'environ les trois quarts disparaissent par évaporation. La vaporisation des COV dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère par réaction photochimique, sous l'effet des rayons ultra-violet du soleil. L'ozone est un gaz hautement agressif pour les organismes vivants. Celui-ci peut entraîner des irritations des yeux et de la gorge, des insuffisances respiratoires, voire, dans le cas des groupes à risque, une surmortalité pour les personnes affaiblies. Ce gaz est également nuisible pour les végétaux et provoque des baisses de rendement pour les cultures agricoles.

La prévention la plus efficace est la prévention primaire avec la mise en place de technologies qui permettent des actions sur les produits (suppression ou emploi de produits de substitution de moindre impact potentiel sur l'homme et l'environnement).

La suppression des COV et les SCOV et leur remplacement par une technologie propre (nouveaux procédés ou produits) ou leur substitution par des COV et les SCOV beaucoup moins toxiques apparaissent comme des solutions prioritaires.

Dans l'atmosphère, les COV et les SCOV peuvent avoir des transformations chimiques, par :

- Soit par réactions photolytiques sous l'impact du rayonnement solaire et produire d'autres composés parfois plus toxiques« polluants » que leurs précurseurs.
- Soit par réactions avec des molécules neutres, surtout l'ozone.
- Soit par réactions avec des radicaux libres comme les radicaux OH, NO₃ et les atomes de Cl, HO₂ et O₃.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de rappeler dans un premier temps quelques caractéristiques de l'atmosphère afin de montrer comment celle-ci est influencée par la pollution.

I.1. La composition de l'atmosphère terrestre

L'atmosphère terrestre est l'enveloppe gazeuse entourant la Terre que l'on appelle air. L'air sec se compose de 78,087 % de diazote, 20,95 % de dioxygène, 0,93 % d'argon, 0,04 % de dioxyde de carbone et des traces d'autres gaz (Tableau I.1). L'atmosphère protège la vie sur Terre en absorbant le rayonnement solaire ultraviolet, en réchauffant la surface par la rétention de chaleur (effet de serre) et en réduisant les écarts de température entre le jour et la nuit. Les nuages qui sont liquides, parfois solides, ne sont pas considérés comme des constituants de l'atmosphère. En revanche la vapeur d'eau contenue dans l'air humide représente en moyenne 0,25 % de masse totale de l'atmosphère. Les gaz rares (argon, néon, hélium), chimiquement inertes, ont des concentrations entre 0,1 et 1%. Mais l'atmosphère comporte aussi une multitude d'autres espèces à l'état de traces en phases, gazeuse, liquide ou solide qui représentent en pourcentage de quelques millièmes en volume et dont la concentration présente une variabilité spatio-temporelle importante. Ce sont les composés organiques volatils (COV), les particules fines, les radicaux, etc [Delmas et al. 2005].

Tableau I.1 : La composition de l'air atmosphérique au voisinage de la surface de la terre (d'après la revue clefs n° 57 éditée par le CEA-hiver 2008-2009)

En thermodynamique, l'air atmosphérique est un mélange de 2 gaz; air sec + vapeur d'eau

Gaz constituants de l'air sec	Pourcentages en volume
AZOTE (N ₂)	78.084
Dioxygène(O ₂)	20.946
Argon (A)	0.934
Dioxyde de carbone (CO ₂)	0.035
Néon (Ne)	1,8 x 10 ⁻³
Hélium (He)	5,4 x 10 ⁻⁴
Krypton (Kr)	1,0 x 10 ⁻⁴
Hydrogène (H ₂)	5,0 x 10 ⁻⁴
Xénon (Xe)	8,0 x 10 ⁻⁶
Ozone (O ₃)	1,0 x 10 ⁻⁶
Radon (Ra)	6,0 x 10 ⁻¹⁸
Vapeur d'eau (H ₂ O)	De 1% dans les régions polaires à 4% dans les régions équatoriales très variable (Gaz à effet de serre)

I.2. La structure de l'atmosphère terrestre

L'atmosphère est divisée en plusieurs couches d'importance variable : leurs limites ont été fixées selon les discontinuités dans les variations de la température, en fonction de l'altitude. De bas en haut (*Figure I.1*):

-La troposphère : la troposphère est la couche atmosphérique la plus proche du sol terrestre. Son épaisseur est variable : 7 kilomètres de hauteur au-dessus des pôles, 18 kilomètres au-dessus de l'équateur et environ 13 kilomètres, selon les saisons, dans la zone tempérée. C'est dans cette couche qu'on retrouve 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 degrés Celsius tous les 1000 mètres pour atteindre -56°C à la tropopause (zone séparant la troposphère de la stratosphère). L'air près du sol est plus chaud qu'en altitude car la surface réchauffe cette couche d'air. [<http://www.ffme.fr/fiches-ffme-techniques/page/formation-structure-et-composition-de-l-atmosphere.html>]

-La stratosphère : la stratosphère est au-dessus de la troposphère. C'est dans la stratosphère qu'on trouve la couche d'ozone. Cette dernière est essentielle à la vie sur terre, car elle absorbe la majorité des rayons solaires ultraviolets qui sont extrêmement nocifs pour tout être vivant. Cette absorption provoque un dégagement d'énergie sous forme de chaleur. C'est pourquoi la température augmente lorsqu'on s'élève dans la stratosphère. Les mouvements de l'air y sont beaucoup moindres. Il s'agit d'un environnement beaucoup plus calme. La stratopause sépare la stratosphère de la mésosphère. [<http://www.ffme.fr/fiches-ffme-techniques/page/formation-structure-et-composition-de-l-atmosphere.html>]

-La mésosphère : la mésosphère est au-dessus de la stratosphère. Dans cette couche, la température recommence à décroître avec l'altitude pour atteindre -80°C à une altitude d'environ 80 km. Les poussières et particules qui proviennent de l'espace (les météores) s'enflamment lorsqu'elles entrent dans la mésosphère à cause de la friction de l'air. Ce phénomène nous apparaît sous la forme « d'étoiles filantes ». [<http://www.ffme.fr/fiches-ffme-techniques/page/formation-structure-et-composition-de-l-atmosphere.html>]

-La thermosphère : la couche la plus haute et la thermosphère. Dans cette couche, la température augmente avec l'altitude et peut atteindre environ 100 degrés Celsius. La thermosphère atteint des milliers de kilomètres d'altitude et disparaît graduellement dans

l'espace. La thermosphère est la région où près des pôles se forment les aurores boréales et australes. La pression y devient presque nulle et les molécules d'air sont très rares.

La partie inférieure de la thermosphère est appelée l'ionosphère. L'ionosphère réfléchit les ondes courtes (ondes radio). Ces ondes, émises par un émetteur, rebondissent sur l'ionosphère et sont renvoyées vers la terre. Si elles sont retournées avec un certain angle, elles peuvent faire presque le tour du globe. L'ionosphère permet donc de communiquer avec des régions très éloignées.

La séparation entre la mésosphère et la thermosphère s'appelle la mésopause.

La séparation entre la troposphère et la stratosphère porte le nom de Tropopause.

[<http://www.ffme.fr/fiches-ffme-techniques/page/formation-structure-et-composition-de-l-atmosphere.html>]

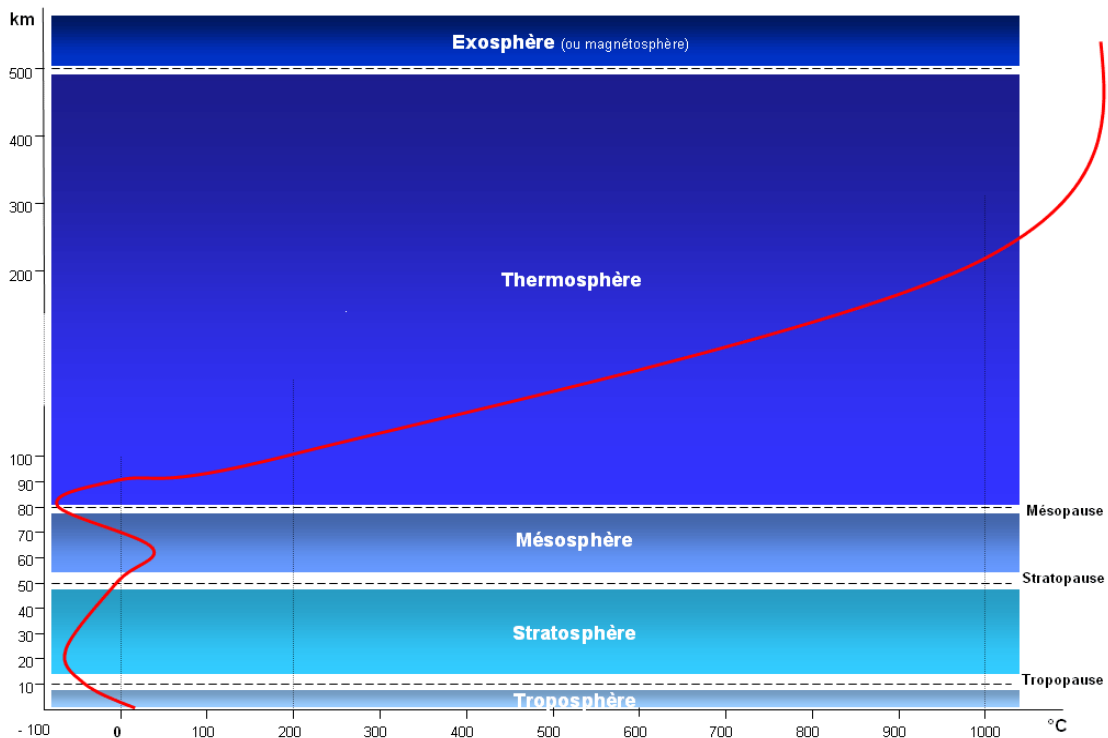


Figure I.1 Les différentes couches de l'atmosphère (température en rouge).

www.notre-planete.info

I.3. Représentations de la troposphère et chimie troposphérique

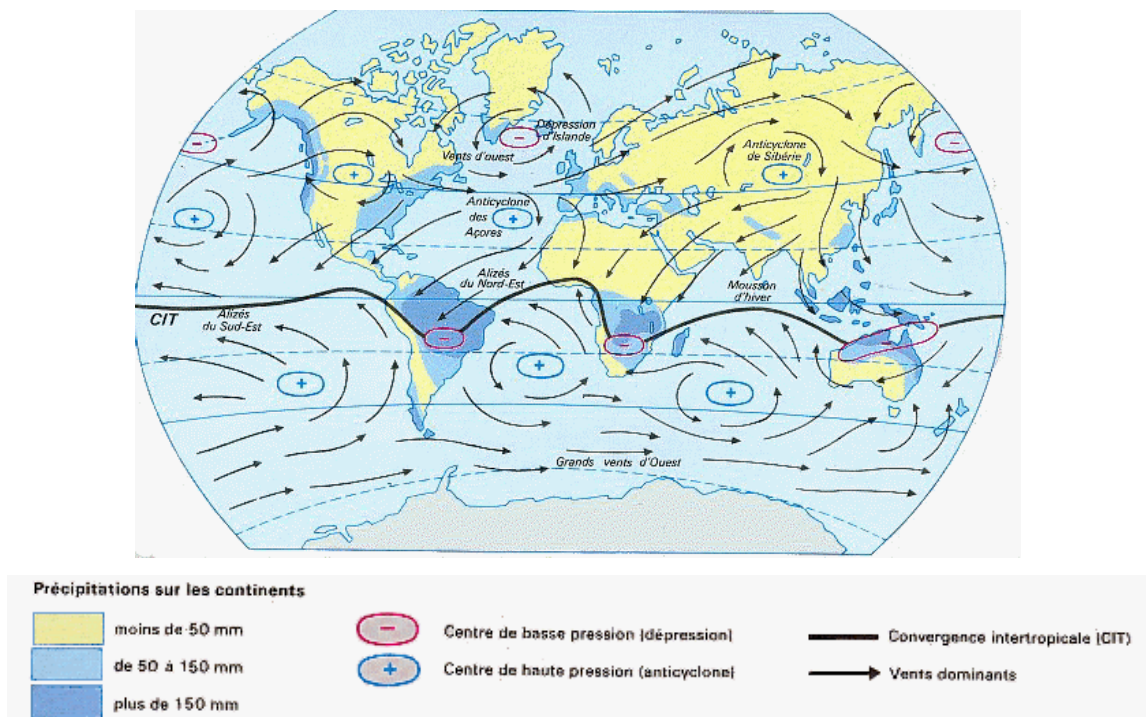
I.3.1. Dynamique de la troposphère :

La troposphère est la couche d'air la plus instable. Située à la base de l'atmosphère, la troposphère est animée de puissants mouvements qui brassent l'air en permanence : des mouvements verticaux, liés à des contrastes de températures (processus convectifs) et des mouvements horizontaux, engendrés par des différences de pression atmosphérique au niveau du sol. Ces mouvements favorisent la convection rapide des masses d'air des basses couches vers les plus hautes altitudes et des basses latitudes vers des latitudes plus élevées, entraînant ainsi la formation de cellules de circulation. La convection est souvent accompagnée de formation de nuages (*Figure I.2*). Ces convections verticales et horizontales de la quantité de mouvement, de la chaleur d'énergie et de l'humidité favorisent l'homogénéité chimique de la troposphère. La plupart des polluants émis à partir de sources près de la surface de la terre sont transportés, dispersés et transformés dans la partie basse de l'atmosphère puisque l'inversion de température à la tropopause constitue un bouclier thermique qui empêche toute diffusion vers la stratosphère. Cependant les espèces à longue durée de vie comme le CFC et les composés halogènes trouvent une issue pour se retrouver dans la stratosphère, tout comme les polluants qui y sont injectés directement par les volcans, les avions de haute altitude.

Figure I.2 : LA DYNAMIQUE DES MASSES ATMOSPHERIQUES

La circulation atmosphérique générale

Carte mondiale des vents de surface

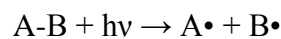


I.3.2. Pouvoir oxydant de la troposphère :

La troposphère est caractérisée par son pouvoir oxydant qui correspond à la capacité d'éliminer par réactions chimiques la majorité des espèces émises à la surface : COV, SO₂, NO₂, etc. Ces composés sont attaqués par les différents agents oxydants comme les radicaux hydroxyles (OH) et nitrates (NO₃), l'ozone ainsi que les radicaux halogénés Cl et Br. A ces processus thermiques s'ajoutent les réactions de photolyse directe sous l'action des rayonnements UV solaires.

I.3.2.1. La photolyse

Les réactions photochimiques, induites par le rayonnement solaire, jouent un rôle central en chimie atmosphérique elles représentent la principale source de radicaux dans la troposphère et permettent ainsi d'initier les transformations en phase gazeuse.



Où

A• et B• sont des fragments radicalaires ou des atomes,

h : constante de Planck

v : la fréquence du rayonnement.

La photolyse d'une molécule n'est possible que si l'énergie du photon absorbé E_{photon} est supérieure ou égale à l'énergie de la liaison E_{liaison} rompue.

Le processus est caractérisé par constant de photolyse (photodissociation) exprimée en s⁻¹

$$J(T) = \int \sigma(\lambda, T) \cdot \varphi(\lambda, T) \cdot F(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Cette constante est fonction de trois paramètres :

- $\sigma(\lambda, T)$ est la section efficace d'absorption (en cm²/molécule), ce paramètre traduit la capacité de la molécule à absorber le rayonnement.
- $\varphi(\lambda, T)$ est le rendement quantique (en photons.cm⁻² s⁻¹) de la molécule considérée, il représente le rapport entre le nombre de molécules évoluant selon le processus de photolyse par le nombre de photons absorbés.
- $F(\lambda)$ est le flux actinique (nombre de photon.cm⁻² s⁻¹), reçu par la molécule dépendant des conditions optiques locales,

La réaction de photolyse dépend des conditions climatiques, de l'ensoleillement et de la position géographique (angle zénithal). Ce processus est très important dans la formation des photooxydants et explique ainsi le caractère oxydant à l'atmosphère.

La chimie atmosphérique est une chimie oxydante qui dépend des chemins complexes, impliquant différents processus et de nombreuses espèces intermédiaires (catalyseurs, radicaux, λ). La différence des processus et des espèces impliqués, souvent couplés, représente une difficulté à décrire parfaitement des mécanismes réactionnels atmosphériques.

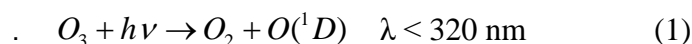
I.3.2.2. Les oxydants atmosphériques

- Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

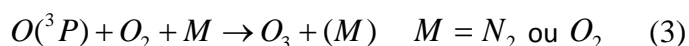
Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est sans doute l'oxydant le plus important dans la troposphère. En effet, $\cdot\text{OH}$ réagit avec la plupart des composés organiques volatils et contrôle ainsi leur durée de vie et leurs concentrations dans l'atmosphère [Atkinson 2000].

-Sources des radicaux $\cdot\text{OH}$

La source principale de radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la troposphère est la source photochimique liée à la photodissociation de l'ozone en présence de vapeur d'eau [Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000] réactions (1) et (2). La photodissociation de l'ozone par le rayonnement solaire UV produit un atome d'oxygène dans un état excité O (^1D). Cette photodissociation est suivie de la réaction de l'atome d'oxygène excité avec la vapeur d'eau pour générer les radicaux $\cdot\text{OH}$ selon [Atkinson et al. 2003a] :



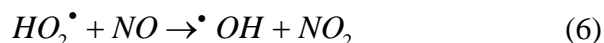
Il faut noter qu'une partie seulement (environ 10%) des O (^1D) se transforme en radicaux $\cdot\text{OH}$; l'autre partie retourne à l'état fondamental O (^3P) par collision puis réagit avec O₂ pour reformer O₃ via la réaction (3) :



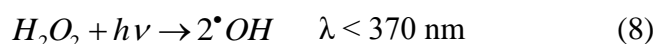
Une autre source importante de radicaux $\cdot\text{OH}$ vient de la photolyse des composés organiques oxygénés, principalement le formaldéhyde (HCHO) et l'acétone (CH₃C(O)CH₃) en présence de NO [Delmas et al. 2005]. Par exemple, pour le formaldéhyde, on a :



Le radical HO_2^\bullet , produit de la photodissociation du HCHO, va conduire à la formation de radical $^\bullet OH$ suivant la réaction (6) :



La photolyse de l'acide nitreux (HONO) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) constitue des sources minoritaires de radicaux $^\bullet OH$ [Finlayson-Pitts et Pitts Jr 2000]:

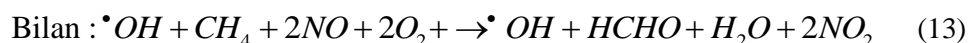
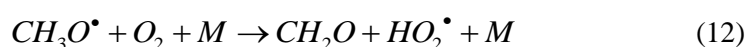
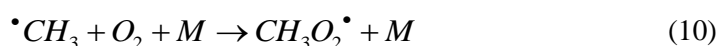


La réaction (7) peut prendre de l'importance au moment du lever du soleil, compte tenu de l'accumulation de l'acide nitreux pendant la nuit et du plus faible niveau d'UV dans le spectre solaire qui réduit momentanément l'importance de la photolyse de l'ozone.

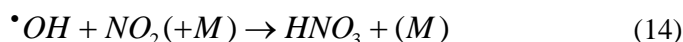
Enfin, la réaction d'ozonolyse des alcènes peut être une source significative de radicaux $^\bullet OH$, notamment la nuit [Atkinson 2000].

- Puits des radicaux $^\bullet OH$

Les principaux puits des radicaux $^\bullet OH$ sont l'oxydation du CH_4 , du CO et des COV. Cependant, bien qu'un radical $^\bullet OH$ soit initialement détruit, la présence de NO dans l'atmosphère conduit généralement à une régénération d'un ou plusieurs radicaux $^\bullet OH$ [Finlayson-Pitts et Pitts Jr 2000]. Ainsi, le schéma de dégradation troposphérique du méthane par $^\bullet OH$ (l'hydrocarbure le plus présent dans l'atmosphère) en présence de NO conduit à la reformation d'un radical $^\bullet OH$ (bilan neutre) selon le schéma réactionnel suivant :



D'autres réactions (puits de OH) peuvent avoir lieu en milieu riche en NO_x conduisant à la formation des acides nitrique et nitreux :



- L'ozone

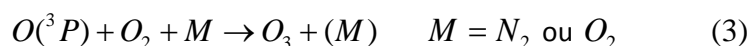
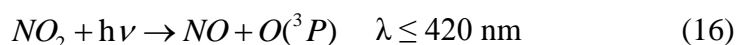
L'ozone (O₃) joue un rôle important dans le contrôle de la composition chimique de la troposphère [Guicherit et Roemer 2000]. C'est une espèce relativement stable dont la durée de vie dans la troposphère est d'environ 1 à 2 mois [Atkinson 2000].

-Sources d'ozone

L'ozone troposphérique est un composé secondaire formé par deux réactions successives :

1) la photolyse de NO₂ par le rayonnement UV solaire pour produire un atome d'oxygène dans son état fondamental O(³P) et une molécule de monoxyde d'azote NO;

2) la réaction de O(³P) avec le dioxygène de l'air pour produire l'ozone [Guicherit et Roemer 2000]:



Une fois formé, le NO peut être oxydé en NO₂ par réaction avec O₃ :



Il s'établit ainsi un équilibre entre O₃, NO et NO₂, appelé cycle de Leighton. La photolyse de NO₂ est la seule source chimique d'ozone dans l'atmosphère. Une autre source additionnelle d'ozone troposphérique vient de la pénétration de l'ozone stratosphérique dans la troposphère [Atkinson 2000; Guicherit et Roemer 2000] (Figure I.3).

D'une manière générale, les concentrations d'ozone ont augmenté de manière importante dans la troposphère depuis le début de l'ère industrielle, en raison de l'augmentation des émissions de ses précurseurs, à savoir CO, COV et NO_x. Cette production

est étroitement liée aux réactions d'oxydation du CO, CH₄ et des composés organiques volatils par les radicaux $\cdot\text{OH}$ en présence d'oxydes d'azote [Atkinson 2000; Guicherit et Roemer 2000].

-Puits d'ozone

L'ozone est éliminé dans la troposphère principalement par photolyse pour des longueurs d'ondes inférieures à 320 nm selon la réaction (1).

Un deuxième puits d'ozone est représenté par sa réaction avec des COV oléfiniques comme les monoterpènes. Ce puits peut être important à proximité des sources de ces composés.

En absence de NO, ou à faible concentration (< 10 pptv), les réactions de l'ozone avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$ sont des processus additionnels d'élimination de l'ozone troposphérique [Atkinson 2000]:

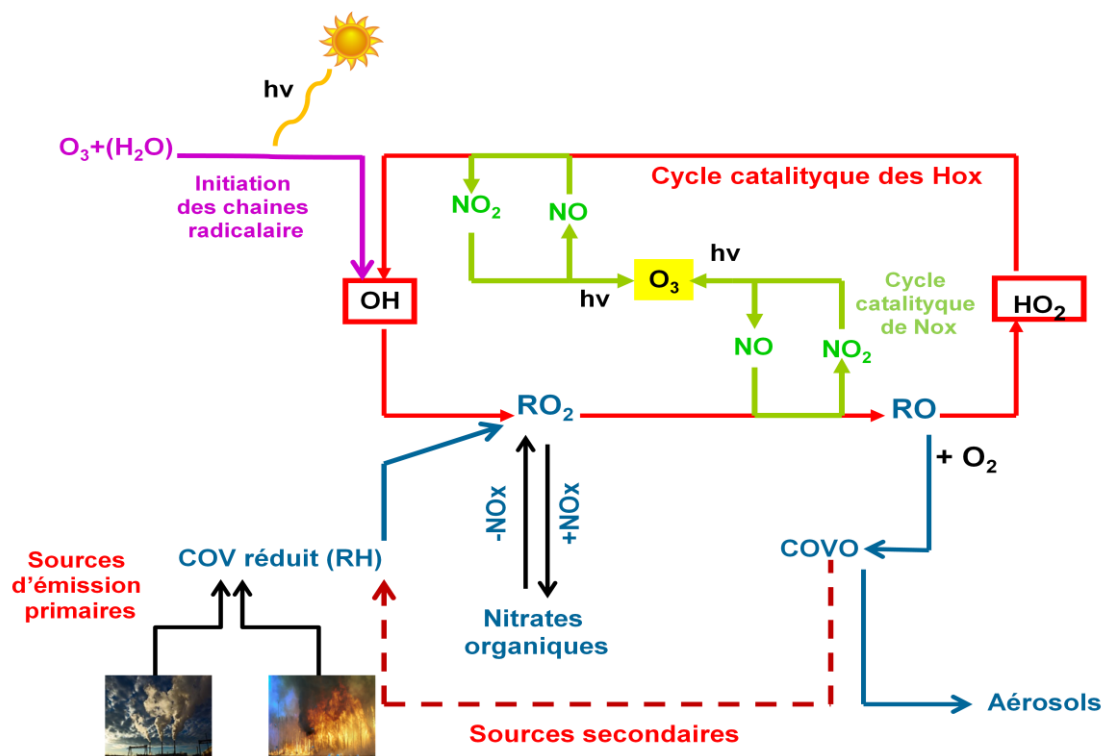
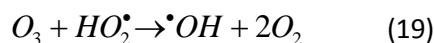
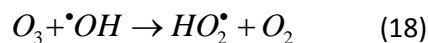
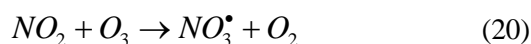


Figure I.3 : Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique.

-Radicaux nitrates NO₃**-Sources des radicaux nitrates**

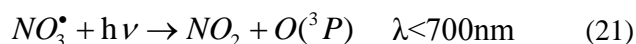
Les radicaux nitrates (NO₃) sont des oxydants de nuit majeurs, NO₃ est créé par la réaction du NO₂ anthropique avec O₃ selon [Brown et Stutz, 2012] :



D'autres sources mineures existent, comprenant la réaction [•]OH+ HNO₃ et la photolyse de certains nitrates organiques.

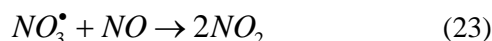
-Puits des radicaux nitrates

Pendant la journée, NO₃ a une durée de vie très courte (environ 5 s) en raison de sa forte absorption dans la région visible du spectre solaire (absorption maximale à 662 nm) et de sa photodissociation rapide, principalement au NO₂ (Réaction 21) et dans une moindre mesure à NO (réaction 22):



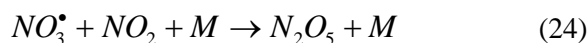
La première réaction indique environ 90% du processus de photolyse globale. La durée de vie de ces radicaux n'exaspère pas 5 s durant une journée sans nuages, c'est pourquoi l'implication du NO₃[•] dans la chimie troposphérique n'est importante que la nuit [Atkinson 2000].

Pendant la nuit, le puits important de NO₃[•] est sa réaction avec les COV, surtout les hydrocarbures insaturés comme l'isoprène et les monoterpènes, et aussi certains composés soufrés réduits. L'autre puits principal de NO₃[•] est sa réaction avec NO [Brown et Stutz 2012]:



En tenant une constante de vitesse à température ambiante T=298 K, k = 2,6 × 10⁻¹¹ cm⁻³ molécule⁻¹s⁻¹, la durée de vie de NO₃[•] en présence de concentration de [NO] = 2,5 × 10⁹ molécule cm⁻³ est seulement de 15 s, ce qui révèle l'importance de ce puits durant la journée en milieu pollué.

Enfin, NO_3^\bullet peut réagir avec NO_2 pour former N_2O_5 selon l'équation (24), constituant ainsi un réservoir de NO_x ; N_2O_5 est instable et peut redonner le radical NO_3^\bullet selon l'équation (-24):

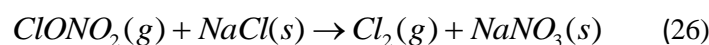


- L'atome de chlore

Sa présence est principalement observée dans les atmosphères marines ou côtières, pourrait jouer un rôle important dans la troposphère continentale [Young et al. 2014].

-Sources de l'atome de Cl

Il se forme par des réactions faisant intervenir des aérosols de sel marin selon le mécanisme suivant [Keene et al. 2007] :



La photolyse de ClNO_2 et Cl_2 libère ensuite les atomes de chlore selon :



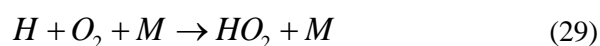
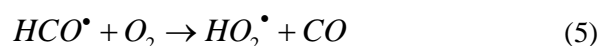
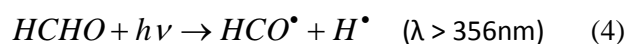
La concentration annuelle globale moyenne du Cl atmosphérique est inférieure à 10^3 atomes $\cdot\text{cm}^{-3}$ [Wingenter et al.1999, Singh et al. 1996]. En 1998, Spicer et al ont effectué différentes mesures de la concentration de Cl dans la zone côtière de Floride et ils ont trouvé une valeur maximale de 1.3×10^5 atomes $\cdot\text{cm}^{-3}$ 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 $\cdot\text{cm}^{-3}$) [Spicer et al. 1998].

-Puits des atomes de chlore

Le puits principal de l'atome de chlore est l'oxydation de COV, ainsi que de nombreuses autres espèces dans l'atmosphère y compris le méthane et le mercure [Keene et al.2007]. Les constantes de vitesse de Cl[•] avec les COV sont souvent plus élevées que celles du radical [•]OH.

- Le radical hydroperoxyde HO₂[•]**-Sources des radicaux HO₂[•]**

La principale source de radicaux hydroperoxydes provient de la photolyse du formaldéhyde H₂CO en présence d'oxygène :

**-Puits des radicaux HO₂[•]**

On peut distinguer d'après les réactions (28) et (29), tout processus qui sert à la formation de radicaux HCO[•] ou d'atome d'hydrogène sera, susceptible de produire des radicaux hydroperoxydes (tel que la photolyse des aldéhydes). Les concentrations des radicaux hydroperoxydes dans l'atmosphère sont comprises dans l'intervalle de (0,4-9) × 10⁸ molécules cm⁻³ [Creasey et coll. 2001].

I.4. Les différents polluants atmosphériques : leurs effets sur la santé et l'environnement

Les polluants de l'atmosphère agissent à différentes échelles : certains composés gazeux sont sans effet localement mais peuvent perturber l'équilibre climatique planétaire, tandis que d'autres sont particulièrement virulents pour la santé au niveau local et régional mais ont une influence très limitée sur l'atmosphère dans son ensemble (Figure I.4).

[<https://www.notre-planete.info>]

Il existe deux types de polluants :

- les polluants primaires directement issus des sources de pollution : dioxyde de soufre (SO₂), oxydes d'azote (NO_x), monoxyde de carbone (CO), composés organiques volatils (COV), particules primaires... ;
- les polluants secondaires qui ne sont pas directement émis par une source de pollution donnée mais se forment par transformation chimique des polluants primaires dans l'air ou sous l'action de l'ensoleillement (ultraviolets) : ozone produit à partir des précurseurs NO_x et COV, particules secondaires produites notamment à partir des précurseurs NO_x et ammoniac (NH₃).) [Delmas et al. 2000]

- L'ozone (O₃)

Il faut bien distinguer l'ozone présenté au niveau de la stratosphère (vers 35 km d'altitude) et qui forme la couche d'ozone et l'ozone troposphérique (entre le sol et 12 km d'altitude). Les échanges verticaux d'ozone entre les basses couches (troposphère) et la haute altitude sont faibles et ne contribuent qu'à une part estimée à 20 à 30% au maximum de l'ozone troposphérique ; le reste se forme à proximité du sol à l'issue de processus complexes.

L'ozone peut être responsable de nombreux effets indésirables sur la santé humaine, notamment des irritations, des crises de toux, une aggravation des crises d'asthme, des maladies pulmonaires chroniques et peut conduire à une mort prématurée. Il s'agit d'un polluant qui affecte la santé de chacun, bien que certains groupes comme les enfants, les personnes âgées, les personnes travaillant à l'extérieur et les sportifs y soient plus sensibles.

"L'ozone est un gaz très oxydant qui, à des concentrations élevées, a un effet néfaste sur la végétation. Il pénètre dans les feuilles par les stomates (minuscules orifices situés au niveau de l'épiderme des végétaux et servant aux échanges gazeux) et se dégrade instantanément au contact des cellules, entraînant des réactions en chaîne et aboutissant à la mort de celles-ci. Sur les plantes les plus sensibles, les symptômes sont identifiables dans un premier temps par la présence de nécroses foliaires et ensuite par la chute prématurée des feuilles. Ces pertes foliaires entraînent des diminutions de croissance et un affaiblissement des plantes, les rendant plus sensibles aux attaques parasitaires (insectes, champignons) et aux aléas climatiques (sécheresse)." [<https://www.notre-planete.info>]

-Les oxydes d'azote (NO_x)

Ils sont constitués du monoxyde d'azote (NO) à 90-95 % environ et du dioxyde d'azote (NO₂). Le NO se forme par combinaison de l'azote (N₂) et de l'oxygène (O₂) de l'air lors de combustions à hautes températures. Il est ensuite rapidement oxydé en NO₂ par d'autres polluants atmosphériques tels que l'O₂ ou l'O₃. Le dioxyde d'azote peut alors être considéré comme un polluant secondaire.

Le reste provient des sources fixes de combustion telles que les centrales thermiques de production électrique, les installations de chauffage ou encore les usines d'incinération. Les NO_x sont à l'origine des dépôts acides avec le SO₂ et participent à la pollution photochimique. En effet, ils se transforment en des composés très dangereux, les peroxyacétylnitrates (PAN) dans les atmosphères urbaines polluées et ensoleillées. Ces dernières sont le siège de diverses réactions conduisant à la formation d'O₃, lequel va à son tour agir sur d'autres polluants, par exemple les hydrocarbures imbrûlés, qu'il oxyde en peroxyacycles. La réaction de ces derniers avec les oxydes d'azote produit des PAN, lesquels sont particulièrement toxiques à la fois pour les végétaux et les animaux. De plus, à des concentrations élevées, les oxydes d'azote peuvent engendrer des maladies respiratoires chroniques.

L'ozone et les oxydes d'azote sont des polluants secondaires et sont les principaux constituants de la pollution photochimique. Celle-ci est générée dans la troposphère (jusqu'à 12 km d'altitude) sous l'effet du rayonnement solaire qui implique des réactions chimiques avec divers polluants primaires comme les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et les Composés Organiques Volatils non-Méthaniques (COVNM). Cette pollution se forme sous certaines conditions climatiques et météorologiques : en été avec une température supérieure à 25°C et sous l'effet du déplacement des masses d'air.

Le résultat, c'est la formation de composées photo-oxydants dits "secondaires" dont les indicateurs principaux sont le dioxyde d'azote (NO₂) et l'ozone (O₃), et dans une moindre mesure le PAN (PéroxyAcétylNitrate). [<https://www.notre-planete.info>]

-Le monoxyde de carbone (CO)

C'est un gaz inodore et incolore qui représente le principal polluant de l'air (quantitativement) et résulte de la combustion incomplète et rapide des combustibles et carburants. C'est pourquoi il est associé aux transports routiers (à l'essence notamment), aux procédés

industriels à combustion en général. Ce polluant est un bon indicateur des conditions de trafic (congestion, fluidité...) et de l'évolution de la part des véhicules diesel et essence dans la structure du parc automobile.

A forte dose, il agit sur l'hémoglobine qui ne fixe plus l'oxygène et peut engendrer des lésions du système nerveux et des troubles cardio-vasculaires. En effet, une asphyxie générale de l'organisme, et plus particulièrement du cerveau peut survenir, ce qui conduirait à une grande fatigue, des céphalées, des dépressions et des complications neuropsychiques [F. Verley, 1994].

-Le dioxyde de soufre ou l'anhydride sulfureux (SO₂)

C'est un irritant respiratoire qui agit en synergie avec les particules et se retrouve davantage dans les zones industrielles. C'est le polluant dont l'impact sur l'ensemble des êtres vivants est de loin le plus préoccupant. En effet, il provoque à court terme un accroissement de la morbidité (nombre de personnes souffrant d'une maladie donnée pendant un temps donné dans une population) respiratoire voire à plus long terme, des risques de bronchite chronique. Il se transforme rapidement dans l'air en acide sulfurique, très hygroscopique (qui a tendance à absorber l'eau et à former des noyaux de condensation), qui conditionne la formation des smogs acides [<https://www.notre-planete.info>].

-Les particules en suspension

L'atmosphère contient de toutes petites particules solides ou liquides en suspension, appelées aérosols. Ce sont des particules insédimentables car elles ne peuvent pas se déposer sur le sol sous l'effet de la gravitation. Leur taille varie de quelques nanomètres à presque 100 microns, soit l'épaisseur d'un cheveu. En moyenne globale, environ trois milliards de tonnes d'aérosols sont émis chaque année par une multiplicité de sources à la fois naturelles (cendres volcaniques, poussières désertiques, embruns marins) et humaines (fumées d'industrie, gaz d'échappement, poussières issues de feux agricoles), ce qui induit une très grande diversité de leurs propriétés.

Dans la stratosphère, les aérosols, principalement d'origine volcanique, sont rares mais ils peuvent résider plusieurs années. Dans la basse troposphère, où ils sont en général beaucoup plus abondants, les aérosols séjournent quelques jours seulement, cette durée variant essentiellement selon les précipitations (CNES, 04/2006).

A la fin des années 90, des scientifiques ont mis en évidence la présence d'un nuage de pollution qui s'étend sur près de 10 millions de km² au-dessus de l'océan Indien ! Il s'agit en fait d'un nuage de pollution de 3 kilomètres d'épaisseur comprenant particules en suspension, suies, aérosols et composés chimiques qui ne persistent qu'à cause des activités humaines (feux de forêts, combustion des déchets agricoles, des carburants fossiles des véhicules, des industries et des centrales électriques, rejets des millions de fourneaux brûlant du bois notamment).

Ce type de pollution anthropique sur un espace aussi étendu est un élément relativement nouveau dans les pollutions globales comparativement au "trou" dans la couche d'ozone et l'effet de serre. Ces émissions peu contrôlées et très polluantes des pays en voie de développement sont susceptibles d'engendrer à l'échelle planétaire des menaces très sérieuses.

[<https://www.notre-planete.info>]

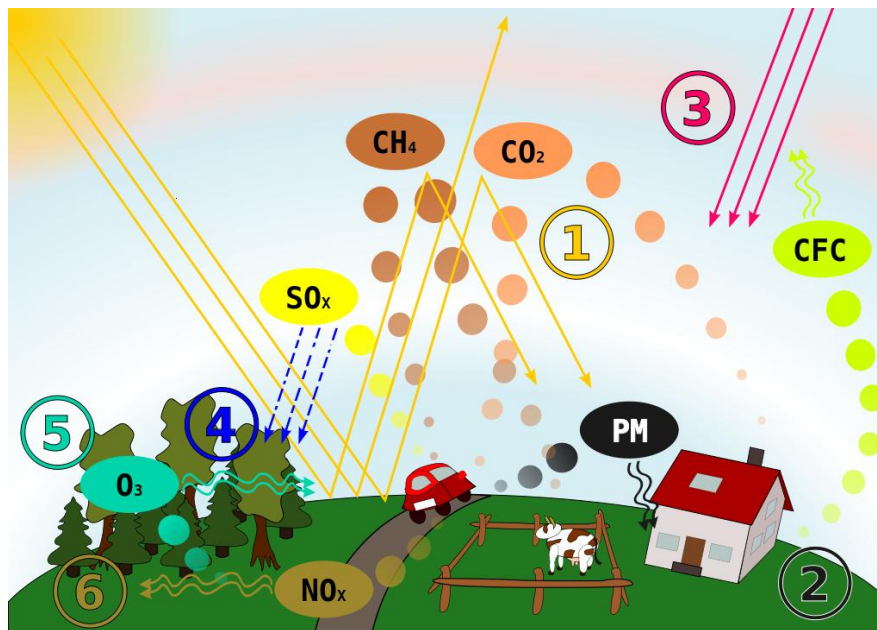


Figure I.4. Causes et effets de la pollution atmosphérique: (1) effet de serre, (2) contamination particulaire, (3) rayonnement UV accru, (4) pluies acides, (5) augmentation de la concentration d'ozone au niveau du sol, (6)

I.4.1. Les composés organiques volatils (COV)

L'environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis propose la définition suivante : "On appelle composé organique volatil (COV) tout composé organique qui, une fois libéré dans l'atmosphère, peut y demeurer pendant un temps suffisamment long pour participer à des réactions photochimiques. Bien qu'il n'y ait pas de démarcation nette entre les composés

volatils et non volatils, les composés qui s'évaporent rapidement aux températures ambiantes constituent la part principale des COV. La quasi-totalité des composés organiques qui peuvent être considérés comme des COV ont une tension de vapeur $> 0,1$ mm de Hg à 20 °C sous une atmosphère." En fait, les composés organiques volatils regroupent une multitude de substances appartenant à différentes familles chimiques :

- des composés aromatiques monocycliques (HAM), qui représentent jusqu'à 30 % des hydrocarbures non méthaniques dans la plupart des milieux urbains et concourent avec les oxydes d'azote à la formation des photo-oxydants dans l'air ambiant. Ils comprennent notamment le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes et le 1,2,4 triméthylbenzène (124 TMB)
- des hydrocarbures volatils (alcanes, alcènes, aromatiques)
- des composés carbonylés (aldéhydes et cétones)

Il est fréquent de distinguer séparément le méthane (CH_4) qui est un COV particulier, naturellement présent dans l'air. On parle alors de COV méthaniques et de COV non méthaniques.

De manière simplifiée, les COV sont des gaz émis par la combustion de carburants ou l'évaporation de solvants contenus dans certains matériaux et produits. Leur point commun est de s'évaporer plus ou moins rapidement à température ambiante et de se retrouver dans l'air. On compte aujourd'hui plus de 300 types de COV dans l'air et entre 50 et 100 COV peuvent être rencontrés dans l'air intérieur (Observatoire régional de la santé, Rhône-Alpes).

En milieu urbain, les COV émis proviennent des gaz d'échappement des véhicules, de l'évaporation des carburants automobiles dans les garages et les stations essence mais aussi des combustibles liquides (gaz naturel, carburants industriels et activités industrielles variées : usages de solvants...)

Ces substances ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient d'un composé ou d'une famille à l'autre. Les effets sur la santé vont de la simple gêne olfactive, à l'irritation (aldéhydes), à une diminution de la capacité respiratoire jusqu'aux effets mutagènes et cancérigènes (comme le benzène et benzopyrène)

En Classe les COV selon leur température d'ébullition Tableau I.2 [<https://www.notre-planete.info>]:

Volatilité	Température d'ébullition [°C]
Très volatils	< [50-100]
Volatils	[50-100] à [240-260]
Semi-volatils	[240-260] à [380-400]

Tableau I.2: Classement des COV selon leur température d'ébullition.

I.4.1.1. Sources des composés organiques volatils (COV)

Les composés organiques volatils émis directement par des sources naturelles (type végétation, océan, sol, volcans,.....) et par des sources anthropiques (trafic routier, industrie, agriculture, ...) – dit COV primaire – sont généralement des produits réduites ou incomplètement oxydées. La végétation constitue une source naturelle importante d'émission de COV, appelés alors COV biogéniques (COVB) [Padhy et Varshney 2005]. Par ailleurs, les émissions de COVB à partir de la végétation dépendent de la température [Owen et al. 2002]. A l'échelle globale, les COV émis (Tg/an) dans l'atmosphère sont essentiellement d'origine naturelle (à environ 90%), le reste – environ 10% - sont d'origine anthropique [Guenther et al. 1995]. A l'échelle de la France, cette répartition est d'environ 50-50. Une fois émis, ces composés primaires peuvent être transportés ou déposés par dépôt sec ou humide. Au cours de leur transport, ils peuvent être transformés et conduire à des composés secondaires comme l'ozone troposphérique, les nitrates organiques et d'autres composés organiques volatils multifonctionnels ou encore former les aérosols organiques secondaires (AOS).

De nombreuses sources des constituants mineurs atmosphériques sont situées à la surface de la terre (Figure I-5); cependant, les composés secondaires comme l'azote et les aérosols secondaires sont produit majoritairement au sein du réservoir atmosphérique.

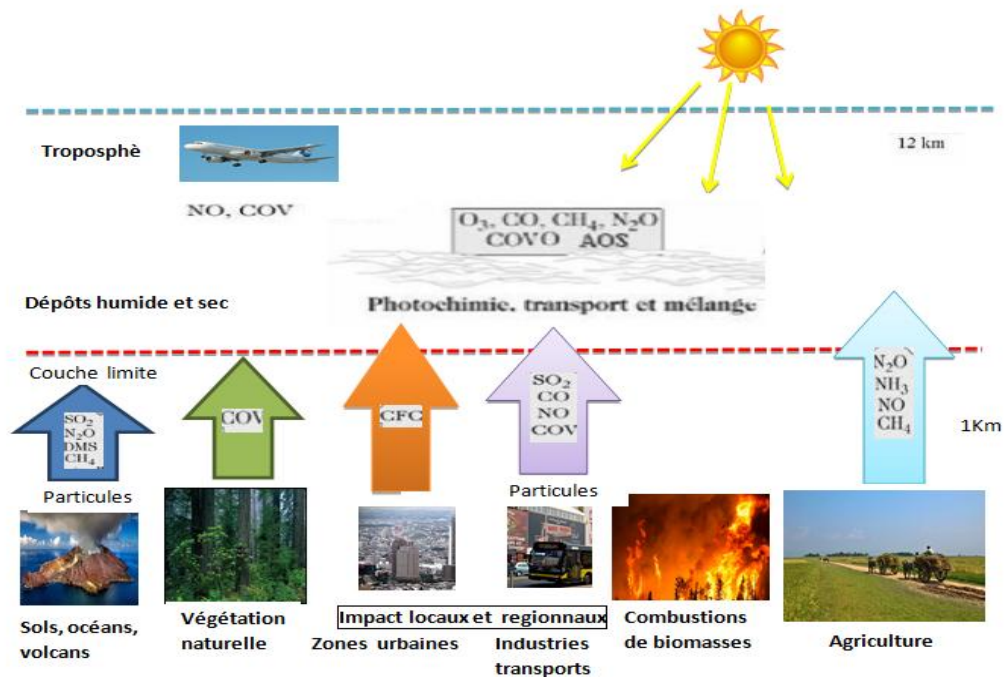


Figure I.5 : Représentation schématique des principaux processus de chimie atmosphérique (COVO : Composé Organique Volatil Oxygéné)

I.4.1.2. Les principaux risques des Composés Organiques Volatils

• Les risques de toxicité des COV

Du fait de leur volatilité et de leurs sources d'émission très nombreuses dans l'industrie et le bâtiment, des vapeurs de composés organiques volatils (solvants, carburants...) se retrouvent en concentration plus ou moins élevée à de nombreux postes de travail, induisant une exposition respiratoire et parfois cutanée à de très nombreux travailleurs. Lors de l'inhalation de COV (particulièrement les solvants), ceux-ci pénètrent dans les poumons et passent directement dans le sang, puis dans le cœur et le cerveau.

Certains COV traversent le tissu lipo-cutané et, par voie sanguine, se diffuse dans le corps entier.

La gravité de l'exposition aux risques d'émanations toxiques des COV dépend :

- de la toxicité de la molécule chimique concernée,
- de la concentration, de la fréquence et de la durée d'exposition,
- de la voie d'exposition (respiratoire, cutanée, oculaire, digestive),

- des combinaisons entre les produits,
- de la sensibilité individuelle (notamment aux allergènes). L'exposition aux solvants est tout particulièrement dangereuse chez la femme enceinte car ceux-ci peuvent entraîner des malformations congénitales ou perturber la grossesse et le développement du fœtus (risque tératogène et d'intoxication fœtale) en franchissant la barrière placentaire.

On distingue les effets aigus (dus à des concentrations élevées) et chroniques (dus à de faibles concentrations, mais à des expositions répétées). Les effets aigus s'observent lors de fuites ou de déversements importants, suite à des rejets accidentels massifs de COV dans des milieux confinés (caves, galeries souterraines...), ce qui peut induire de sérieuses conséquences respiratoires, pouvant aller jusqu'au coma.

Les informations relatives à la toxicité de chaque solvant font partie des indications répertoriées dans la fiche de données de sécurité (FDS), obligatoirement fournie par le fabricant du produit et figurant sur les étiquettes des emballages sous forme de symboles et d'informations écrites (phrases de risque R et conseils de prudence S).

Les COV affectent des organes cibles divers: irritations des yeux et de la gorge, des organes respiratoires (asthme...), troubles cardiaques, digestifs (nausées...), du système nerveux, maux de tête, effets cancérigène et mutagène...

Les vapeurs de solvants agissent principalement par inhalation, mais quelques COV très fluides parviennent à traverser la peau en provoquant des irritations cutanées (Ethers de glycol...).

• **Les risques d'incendie et d'explosion des COV**

La plupart des COV (à l'exception de solvants chlorés tels que les trichloroéthane, chlorure de méthylène, perchloréthylène, trichloréthylène) dégagent à leur surface, avant même d'avoir atteint leur température d'ébullition, des vapeurs combustibles qui s'enflamment et/ou explosent au contact d'une source de chaleur importante (étincelle, flamme, surface brûlante...) au-delà d'une certaine concentration. Ce risque grave d'incendie/explosion est d'autant plus grand que ces vapeurs sont généralement plus lourdes que l'air et circulent donc près du sol, et peuvent former avec l'air des mélanges explosifs en présence d'une étincelle provoquée par une prise électrique défectueuse ou un court-circuit (cas des vapeurs d'hydrocarbures aromatiques par exemple).

L'énergie électrique, du fait des étincelles et échauffements dus aux fonctionnements des moteurs, des arcs dus aux coupures, ... est potentiellement dangereuse dans tous les locaux industriels où sont fabriqués, transformés ou stockés un grand nombre de COV tels que les carburants, peintures, vernis, colles, résines, produits d'entretien.

Les étincelles dues à l'électricité statique (par exemple lors du transvasement de liquides peu conducteurs : hexane, toluène, xylène) peuvent suffire pour permettre l'inflammation.

Par ailleurs, en cas d'incendie, les vapeurs de certains COV (hydrocarbures halogénés chlorés par exemple) peuvent se décomposer en émettant des gaz toxiques tels que le chlore, le phosgène, l'acide chlorhydrique gazeux...

Les risques d'incendie et d'explosion dépendent des caractéristiques physico-chimiques de chaque COV, identifiées notamment par les critères suivants :

- La température d'auto-inflammation est la température minimale pour laquelle il y a une inflammation spontanée au contact d'une surface, ou partie de surface portée à une température suffisante (dans un moteur électrique, un transformateur, une plaque de cuisson, un appareil de chauffage défectueux ...), sans nécessité de la présence d'une flamme.
- Le point d'éclair est la température minimale à laquelle le produit émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme momentanément sous l'effet d'une source d'ignition (flamme), mais pas suffisamment pour que la combustion s'auto entretienne.

Un produit qui a un point éclair :

- inférieur à 0°C est " extrêmement inflammable " (exemples : éther, essence, acétone),
- compris entre 0°C et 21°C est " très inflammable " (exemple : alcool éthylique, toluène),
- compris entre 21°C et 55°C est " facilement inflammable " (exemple : térébenthine, gasoil).
- compris entre 55°C et 100°C est " inflammable ".

• Les risques environnementaux des COV

Sur le plan de l'environnement, les COV sont, à des degrés divers, à l'origine de graves problèmes de pollution, depuis le brouillard photochimique et l'ozone troposphérique irritant, jusqu'à la constitution d'un effet de serre.

Les composés organiques volatils ont des effets néfastes sur l'environnement non seulement lors de leur utilisation bien sur, mais aussi en continu selon les conditions de stockage. Sur près de 20 millions de tonnes de solvants utilisés tous les ans dans le monde, on peut considérer qu'environ les trois quarts disparaissent par évaporation. La vaporisation des COV dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère par réaction photochimique, sous l'effet des rayons ultra-violet du soleil. L'ozone est un gaz hautement agressif pour les organismes vivants. Celui-ci peut entraîner des irritations des yeux et de la gorge, des insuffisances respiratoires, voire, dans le cas des groupes à risque, une surmortalité pour les personnes affaiblies. Ce gaz est également nuisible pour les végétaux et provoque des baisses de rendement pour les cultures agricoles.

En cas de rejet de COV dans un milieu aquatique, une faible partie se dissout dans l'eau, le reste surnageant à la surface. Leur biodégradabilité est faible et, par exemple, les hydrocarbures aromatiques et généralement les boues de solvants sont toxiques pour les organismes aquatiques.

1.4.1.3. La réglementation concernant les Composés Organiques Volatils

Les textes législatifs forment un ensemble complexe de mesures, échéances strictes et méthodes de réduction des émissions de COV précises, ayant une portée considérable pour de très nombreuses entreprises, qui doivent adopter des procédés et des produits pour répondre aux normes (valeurs limites).

La réduction des émissions de COV et la limitation des risques pour la santé des opérateurs (décret CMR 2001-97) est prévue par l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux émissions de toute nature des installations classées soumises à Autorisation (modifié par les arrêtés des 29 mai 2000 et 2 mai 2002), ainsi que par l'arrêté de prescriptions générales (rubrique 2564) pour les installations soumises à Déclaration. Ainsi la réduction des émissions de COV s'applique aux installations existantes soumises à Autorisation à compter

du 30 octobre 2005 (sauf dérogation) et du 30 octobre 2007 pour les installations soumises à Déclaration.

La directive communautaire 99/13/CE du 11 mars 1999 vise la réduction des émissions de COV dues à l'utilisation de solvants dans certaines activités industrielles. La réduction des émissions de COV fait l'objet depuis 2001 d'une action nationale de l'inspection des installations classées.

Les installations doivent respecter les Valeurs Limites d'Emissions (VLE) selon les différents COV. Le schéma de maîtrise des émissions (SME), basé sur un flux annuel total d'émission, concourt au respect des valeurs limites des émissions (VLE) de COV canalisées et diffuses tout en permettant des dépassements ponctuels des VLE (sauf dans le cas des COV à phrases de risque R45, 46, 49, 60, 61 et halogénés R40). Il s'agit donc d'une souplesse puisque, au lieu de respecter les valeurs limites fixées pour chaque point d'émission canalisée et pour les émissions diffuses, on peut se conformer à une valeur limite équivalente fixée sur le flux total de COV émis. Les principales réglementations relatives aux COV ne s'appliquent pas seulement à la limitation des émissions d'installations industrielles mais aussi à celles relatives à la limitation des concentrations dans des compositions de produits de grande consommation. Pour ce dernier cas, le décret n°2006-623 du 29 mai 2006, complété par un arrêté, précise les valeurs limites de concentrations en COV à respecter dans certains produits liquides (peintures, vernis, produits de retouches de véhicules).

En ce qui concerne les évictions professionnelles, les femmes enceintes ou allaitantes ne peuvent être maintenues à des postes de travail les exposant par exemple au benzène et à certains dérivés des hydrocarbures aromatiques (hors appareils clos).

1.4.1.4. La quantification des émissions des composés organiques volatils

Pour mesurer leur capacité de toxicité, la mesure des émissions des composés organiques volatils est une étape importante pour la mise en œuvre de plans de réduction et de retrait éventuel de l'exposition. La valeur limite correspond à sa concentration dans l'atmosphère dans laquelle une personne peut travailler pendant un temps donné sans risque d'altération pour sa santé. La Valeur Limite d'Exposition (VLE) est la concentration maximum à laquelle un travailleur peut être exposé au plus pendant 15 mn sans altérations physiologiques : ce critère a pour but d'éviter les effets immédiats sur l'organisme. La Valeur Limite Moyenne d'exposition (VME) est la limite d'exposition d'un travailleur pour

une exposition régulière de 8h par jour et de 40h par semaine: ce critère a pour objectif d'éviter les effets à long terme sur l'organisme. Ces valeurs limite s'expriment en "ppm" (partie par million) ou en mg par m³ (par exemple : la VLE du trichloréthylène est de 200 ppm soit 1080 mg/m³ ; la VME du trichloréthylène est de 75 ppm soit 405 mg/m³).

La VLE totale s'applique à la somme massique des COV.

Les COV présents dans l'air sont mesurés individuellement. Ils sont adsorbés à l'aide d'une cartouche de charbon actif qui retient les molécules en surface, puis recueillis et analysés par chromatographie en phase gazeuse avec double détection par spectrométrie de masse et ionisation de flamme.

1.4.1.5. Les mesures préventives des risques des Composés Organiques Volatils

La prévention la plus efficace est la prévention primaire avec la mise en place de technologies qui permettent des actions sur les produits (suppression ou emploi de produits de substitution de moindre impact potentiel sur l'homme et l'environnement) et/ou des actions sur les procédés (emploi de matériels ou de machines supprimant ou limitant au maximum les impacts sur l'environnement : très faibles rejets atmosphériques et volumes de déchets et d'effluents générés les plus faibles possibles).

La suppression des COV et leur remplacement par une technologie propre (nouveaux procédés ou produits) ou leur substitution par des COV beaucoup moins toxiques apparaissent comme des solutions prioritaires.

De même, pour limiter le risque d'incendie, il convient de travailler si possible avec des produits dont le point éclair est supérieur à 40° voire 55°C. Par exemple,

- pour des applications particulières de nettoyage des pièces mécaniques, le nettoyage cryogénique, le dégraissage plasma ou laser permettent de s'affranchir de produits solvantés.

- le chlorure de méthylène, solvant utilisé comme décapant à peinture et vernis, peut être remplacé par des procédés à chaud sans solvant ou d'autres procédés chimiques à cause de ses effets nocifs.

- le CO₂ supercritique sert de solvant pour des extractions de composés aromatiques, alcools, esters ... dans les industries alimentaires et la parfumerie et a un grand avantage de revenir à pression et température ambiantes à l'état gazeux sans résidus toxiques.

- pour le perchloréthylène largement utilisé dans le nettoyage à sec des vêtements (pressing), trois procédés alternatifs sont possibles: le nettoyage aux hydrocarbures aliphatiques (KWL, ACTREL ...), au siloxane (un solvant du type silicone), moins toxiques mais inflammables, le nettoyage à l'eau.

- pour les peintures et vernis ou encres, développement de l'usage de produits en phase aqueuse,

- utiliser les produits les moins volatils et privilégier les formes en poudre compacte, en granulés...

- de nouveaux systèmes de nettoyage manuels, telles les fontaines utilisant un produit lessiviel riche en tensio-actifs, permettent de limiter les risques de toxicité des produits utilisés ou de diminuer leur impact sur l'environnement.

1.4.1.6. Durée de vie des COV dans l'atmosphère

Les COV ont un temps de vie très variable, allant de quelques heures pour les espèces les plus réactives (par exemple, l'isoprène émis par la végétation) à plusieurs années (par exemple, le méthane) pour les COV les moins réactifs. Leurs concentrations varient typiquement de l'ordre de quelques dizaines de ppbC (rapport de mélange exprimé en équivalent atome de carbone) en milieu éloigné de sources intenses d'émission à plusieurs centaines de ppbC en milieu urbain.

La durée de vie d'une espèce dans l'atmosphère est fonction de la vitesse des différentes réactions conduisant à la dégradation, désignée par une constante de vitesse k , dans le cas de la majorité des COV anthropiques, seule la dégradation par HO^\cdot est significative, dans le cas des composés biogéniques, il faut également avoir les actions de l'ozone et du radical NO_3^\cdot .

Le tableau I-3 présente les durées de vie calculées pour différentes espèces pour une température standard de 20°C . Elle est de l'ordre de quelques minutes pour les espèces les plus réactives (limonène), à quelques jours pour les plus stables (méthanol). On remarque, dans le cas des composés carbonylés, les phénomènes de photodissociation doivent également être pris en compte.

Tableau I.3 : Temps de vie de quelques COV vis-à-vis des réactions avec différents oxydants atmosphériques et de photolyse (d'après Atkinson2000).

COV	Temps de vie lié à			Photolyse
	OH^a	NO_3^b	O_3^c	
Propane	10jr	7 ans	4500ans	
n-Butane	4,7jr	2,8 ans	4500ans	
n-Octane	1,3jr	240jr		
Ethène	1,4jr	225jr	10jr	
Propène	5,3 h	4,9jr	1,6jr	
Isoprène	1,4 h	50min	1,3jr	
a-Pinène	2,6h	5min	4,6h	
Limonène	50min	3min	2h	
Pinonaldhyde	2,9 h	2,3jr	2,2ans	
Benzène	9,4 jr	4ans	4,5ans	
Toluène	1,9 jr	1,9ans	4,5ans	
Xylènes	5,9 h	200jr	4,5ans	
Formaldéhyde	1,2 jr	80jr	4,5ans	4h
Acétaldéhyde	8,8 h	17jr	4,5ans	6h
Acétone	53 jr	11ans	60jr	
Méthacrolein	4,1 h	11jr	15jr	1jr
Glyoxal	1,1 jr	5h		
Methylglyoxal	9,3 h	4,5ans	2h	
Méthanol	12 jr	1an		
Ethanol	3,5 jr	26jr		
2-Butanol	1,3 jr	17jr		
Méthyle tert-butyle-éther	3,9 jr	72jr		

a : Niveau diurne moyen de OH de $2,00 \times 10^6$ molecule.cm⁻³ pendant 12 h.

b : Niveau nocturne moyen en NO₃ de 5×10^8 molecule.cm⁻³ pendant 12h.

c : Niveau moyen d'O₃ de 7×10^8 molécule .cm⁻³ pendant 24h.

CHAPITRE II

ETUDE THÉORIQUE ET

MÉTHODE DE CALCUL

II. Introduction

La chimie quantique est l'application de la mécanique quantique aux problèmes de la chimie. La description du comportement électronique des atomes et des molécules pour expliquer leurs réactivités est une application de la chimie quantique [*Thecno-science. net 2018*].

Comme les études sur la mécanique quantique sont considérées comme étant à la frontière entre la chimie et la physique, elles ne font donc généralement pas partie de la chimie quantique, mais ce que l'on considère comme le premier calcul de chimie quantique fut fait par les scientifiques allemands Walter Heitler et Fritz London sur la molécule hydrogène en 1927 [*Walter et al. 1927*]. La méthode de Heitler et London fut étendue aux États-Unis par les chimistes John C. Slater et Linus Pauling pour devenir la méthode « Valence-Bond (VB) » (ou Heitler-London-Slater-Pauling (HLSP)). Dans cette méthode, l'attention est surtout portée sur l'interaction des paires électroniques, et elle corrèle assez bien avec la manière classique de représentation des liaisons chimiques par les chimistes.

Les équations de la chimie quantique devenant très rapidement trop complexes pour être résolues exactement, il est courant d'en faire une résolution numérique approchée à l'aide de supercalculateurs [*Thecno-science. net 2018*].

Modèles et approximations utilisés en chimie quantique

- L'approximation de Born-Oppenheimer
- L'approximation orbitale
- L'approximation de Slater
- L'approximation LCAO-MO et les équations de HF-Roothaan
- L'approximation locale LDA
- L'approximation des gradients généralisés GGA

Les méthodes de résolution sont classées en:

- Méthode Hückel
- Méthode Hartree-Fock
- Méthode post-Hartree-Fock
- Méthodes Monte Carlo Quantiques
- Méthodes semi-empiriques
- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour de petites molécules, la certitude des solutions de l'équation de Schrödinger concurrence l'exactitude des résultats expérimentaux. Mais, ces calculs précis *ab-initio* ou DFT demandent un énorme temps de calcul et sont donc exclusivement appropriés aux systèmes moléculaires qui ont une petite ou moyenne taille.

Dans ce chapitre nous présentons, les méthodes de la chimie théorique qui ont été adaptées à l'étude du mécanisme et de la cinétique des réactions des hydroxycétones avec des oxydants atmosphériques.

II.1. Méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En chimie quantique, un des objectifs est de connaître la structure électronique et l'énergie d'un édifice moléculaire, molécule, ion, etc. Les méthodes DFT (Density Functional Theory), sont basées sur des équations différentielles dans lesquelles l'énergie est calculée en fonction de la densité électronique totale (En DFT, l'énergie totale est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde.). La densité totale est exprimée à partir d'un déterminant de Slater, ce qui nécessite une base convenable d'orbitales atomiques. Les électrons sont considérés comme un gaz homogène (LDA: Local Density Approximation). Des corrections de gradient, ainsi que des améliorations des méthodes d'évaluations de l'énergie d'échange et de corrélation sont attribuées à plusieurs formes. Les méthodes DFT peuvent être extrêmement définies pour un coût de calcul faible. Le défaut important est, contrairement aux méthodes *ab-initio* classiques, qu'il n'existe pas de procédé systématique d'amélioration des méthodes par correction de la forme de la fonctionnelle.

Dans les méthodes mixtes, l'énergie d'échange d'HF est utilisée. Ces méthodes sont souvent liés aux paramètres empiriques dans l'expression de l'hamiltonien. Suivant le package Gaussian (G03-G09) plusieurs fonctionnelles sont disponibles: BP86, BP91 et aussi B3LYP. La B3LYP est principalement considérée comme une fonctionnelle hybride très utile pour les calculs des chimistes. en effet l'énergie d'échange est calculée par la " méthode de Becke à 3 paramètres" et la corrélation par la méthode de *Lee, Yang et Parr* [Lee et al. 1988].

La performance des calculs DFT est voisine de celle de MP2 avec une durée de calcul plus courte, cependant, ils décrivent mal quelques interactions à longue distance telle que la liaison hydrogène. Leurs aptitudes évoluent avec la dimension de la base d'OA

mais arrivent plus vite à une valeur similaire aux méthodes HF et post HF classique [patrick chaquin ellipses, 2000].

Le formalisme de la méthode DFT est basé sur le théorème de *Hohenberg et Kohn* [Hohenberg et al. 1964]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$

Donc il est clair que l'énergie se présente comme une fonctionnelle de la densité, (fonctionnelle inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre précisément un problème à plusieurs électrons).

Kohn et Sham [Kohn et al. 1965] ont ajouté à la densité le principe variationnel, en considérant que la fonction $\rho(\vec{r})$ exacte coïncide au minimum de l'énergie, ce qui permet la recherche d'évaluer l'énergie, et avoir des résultats approchés, une analyse de celle-ci selon un terme d'énergie cinétique, un terme d'interaction coulombienne des électrons entre eux et avec les noyaux et un terme supplémentaire combinant les contributions liées aux effets d'échange et de corrélation, la difficulté entraîne à la recherche d'une expression approchée pour évaluer le terme d'échange-corrélation à partir de la densité qui transforme en une fonctionnelle de la densité [Malick, D et al. 1998, Rival et al. 1999].

II.1.1. L'approximation de la densité locale

Dans l'approche de la densité locale LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r^{\rightarrow}) \varepsilon_{xc}(\rho(r^{\rightarrow})) dv \quad (\text{II.1})$$

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

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho(r^{\rightarrow}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\alpha}(r^{\rightarrow}), \rho_{\beta}(r^{\rightarrow})) dv \quad (\text{II.2})$$

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

II.1.2. Méthode de Kohn-sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.3})$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément: la charge d'un volume élémentaire de coordonnée r_1 étant $\rho(r_1)dV_1$, on a:

$$V_{Ne}[\rho] = \int \sum_{i,k} \frac{Z_{i,k} \rho(\vec{r}_1) dV_1}{R_{iK}} \quad (\text{II.4})$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdV placées en deux points distant de r_{12} , soit:

$$J[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \quad (\text{II.5})$$

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

permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est mono électronique est:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i / \Delta / \varphi_i \rangle \quad (\text{II.6})$$

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

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i / \Delta / \varphi_i \rangle + \sum_i \int \sum_{i,k} \frac{z_k |\varphi_i(r_1^{\rightarrow})|^2}{R_{ik}} d\nu_1 + \sum_{i,j>i} \iint \left(|\varphi_i(r_1^{\rightarrow})|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(r_2^{\rightarrow})|^2 \right) d\nu_1 d\nu_2 + E_{xc}[\rho(r^{\rightarrow})] \quad (\text{II.7})$$

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

II.1.3. Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même. L'approximation du gradient generalize considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv \quad (\text{II.8})$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Enfin, dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison

empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3); ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

II.2. Méthodes composites G3B3

G3B3 (ou G3 // B3LYP) est une variante de la méthode G3. Cette méthode comprend également une correction empirique basée sur le nombre d'électrons de valence α et β . Cependant, comme les paires d'électrons sont conservées dans les processus de conservation des liaisons, cette dernière correction est annulée dans le calcul de l'énergie de réaction. Les fréquences sont obtenues au niveau B3LYP / 6-311++ G (2d,pd). L'écart absolu moyen pour l'ensemble neutre de la molécule est de ~ 1 kcal / mol [Baboul *et al.* 1999].

II.3. Méthodes composites CBS-QB3

Les méthodes composites de chimie quantique CBS étendues par Petersson [Petersson *et al.* 1991], dont l'objectif est d'avoir une précision par combinaison des résultats de plusieurs calculs. Cette combinaison est formée de méthodes d'un haut niveau théorique avec une base rétrécie, et de méthodes d'un niveau théorique plus bas avec une base plus étendue. Habituellement elles servent à calculer des quantités thermodynamiques comme, les enthalpies de formation $\Delta_f H$, les énergies d'atomisation D_0 , les énergies d'ionisation E_i et les affinités électroniques A_p . Les méthodes composites CBS disposent des ressemblances avec les méthodes G2 et G3 toutefois elles renferment une étape d'extrapolation MP_n [Petersson *et al.* 1991].

II.3.1. Description de la méthode CBS-QB3

Le but des méthodes composites est d'atteindre «la précision chimique» ($\sim 1-2$ kcal/mol) nécessaire aux calculs quantitatifs. En fait, l'erreur principale dans le calcul ab-initio des grandeurs thermodynamiques provient de l'approximation consistant à tronquer la base. Les méthodes CBS (Complete Basis Set) tirent leur principe de cette observation. Lorsque l'on augmente l'ordre de développement dans le calcul de la corrélation électronique (successivement HF, MP2, MP4, etc.) les contributions individuelles à l'énergie totale diminuent pour chaque ordre, tandis que, parallèlement, le coût de calcul augmente très rapidement. Basée sur ce comportement, la théorie CBS utilise des bases de plus en plus petites au fur et à mesure que le niveau de théorie augmente. Les modèles CBS tirent parti

également du comportement convergeant asymptotique des orbitales naturelles de paire pour extrapoler les résultats obtenus avec une base finie à une base complète infinie [Ochterski et al. 1996]. La méthode CBS-QB3 combine donc plusieurs niveaux de calculs, avec une optimisation de géométrie et un calcul de fréquences obtenus au niveau de calcul DFT avec une base large, un calcul d'énergie au niveau MP2 avec une base de taille moyenne (c'est également au niveau de calcul MP2 que la base est extrapolée à la limite d'une base complète infinie) et des calculs d'ordres supérieurs (CCSD(T) et MP4SDQ) avec des bases de tailles inférieures. Les différentes étapes de la méthode CBS-QB3 ont été optimisées pour représenter le mieux possible des propriétés expérimentales de molécules connues, le détail de ces étapes de calcul est présenté ici:

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

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

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

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

$$E(\text{CBS-QB3}) = E(\text{MP2}) + \Delta E(\text{CBS}) + \Delta E(\text{MP4}) + \Delta E(\text{CCSD(T)}) + \Delta E(\text{ZPE}) + \Delta E(\text{emp}) + \Delta E(\text{CBS-int}) + \Delta E(\text{spin}) \quad (\text{II.9})$$

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

$$\Delta E(\text{MP4}) = E[\text{MP4}/6-31^+G(d(f), p)] - E[\text{MP2}/6-31^+G(d(f), p)] \quad (\text{II.10})$$

Et

$$\Delta E(\text{CCSD(T)}) = E[\text{CCSD(T)}/6-31^+G^*] - E[\text{MP4SDQ}/6-31^+G^*] \quad (\text{II.11})$$

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

$$\Delta E(emp) = -5,79mE_H \sum_{i=1}^{n_\alpha} \left[\sum_{\mu=0}^{N_{virtuelles}} \Gamma_{\mu ii} \right] |S|_{ii}^2 \quad (\text{II.12})$$

où

- $5,79mEH$ (mEH signifie milihartree, avec 1 Hartree = 627,5095 kcal/mol) est un paramètre empirique déterminé par [Montgomery et al. 1999].

- $|S|_{ii}^2$ est la valeur absolue de l'intégrale de recouvrement entre les orbitales de type α et β similaires :

$$|S|_{ii} = \int |\psi_i^\alpha \psi_i^\beta| d\tau \quad (\text{II.13})$$

et la quantité $\left[\sum_{\mu=0}^{N_{virtuelles}} \Gamma_{\mu ii} \right]^2$ est appelé facteur d'interférence, il est défini comme le carré de la

trace de la fonction d'onde de premier ordre. Le terme de correction empirique d'ordre supérieur est introduit pour compenser les erreurs induites par l'utilisation de petites bases dans les équations (II.10) et (II.11).

Le terme $\Delta E(\text{CBS-int})$ est une correction à $\Delta E(\text{MP4})$ et $\Delta E(\text{CCSD(T)})$. Ce terme est obtenu à partir d'une correction d'interférence pour les énergies de paire dans l'étape de calcul MP2/6-311+G(d) / extrapolation CBS. Il corrige les termes d'ordre supérieur dans la théorie des perturbations pour des états quasi dégénérés. Le dernier terme de l'équation (II.9) est:

$$\Delta E(\text{spin}) = -9,54mE_H \Delta \langle S^2 \rangle_{\text{UHF}} \quad (\text{II.14})$$

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

Toutes les grandeurs thermo-cinétiques présentées dans ce travail sont issues de calculs au niveau CBS-QB3 standard à partir du logiciel Gaussian 03 [Frisch et al. 2003].

Les fréquences de vibrations ont été calculées pour s'assurer de la nature (minimas, complexes, états de transitions) de l'espèce chimique optimisée.

Des calculs IRC (intrinsèque reaction coordinate) ont été entrepris sur les états de transition (TS) au niveau B3LYP/6-311++G(2d, pd) pour vérifier que les TS reliaient bien les réactifs et produits désirés. Le formalisme « spin non-restreint » des systèmes à couche ouverte entraîne une contamination de spin. En conséquence, la valeur de $\langle S^2 \rangle$ associée a été systématiquement calculée et la densité de spin analysée afin de vérifier la validité des résultats. Les corrections spin (en mh) pour les atomes proviennent des tables de [Moore et al., 1952] : C (-0,14) ; O (-0,36); Cl (-1,34), et pour le radical OH (-0,32) [Huber et Herzberg, 1997].

II.4. Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques

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

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i(N, V) / K_B T} \quad (\text{II.15})$$

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

Dans l'hypothèse du gaz idéal, on peut prendre en compte uniquement les niveaux énergétiques moléculaires, dont la fonction de partition Q est calculée comme le produit des fonctions de partition électronique, translationnelle, rotationnelle, et vibrationnelle, soit :

$$Q = Q_{elec} Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} \quad (\text{II.16})$$

Ces termes doivent être calculés pour obtenir la fonction de partition totale. Pour Q_{vib} , un calcul des fréquences de vibration est réalisé avec des corrections nécessaires afin d'obtenir des grandeurs thermodynamiques précises.

II.4.1. Corrections apportées à la fonction de partition

II.4.1.1. Facteur d'échelle

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

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

II.4.2. Calcul des enthalpies de formation

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



Où

A, B, C et D sont des espèces chimiques,

α , β , δ et χ sont les coefficients stœchiométriques.

L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ est définie comme la différence entre l'enthalpie standard de formation des produits et l'enthalpie standard de formation des réactifs. Pour la réaction de l'équation (3), $\Delta_r H^\circ$ (à 298 K) est donc:

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\delta \Delta_f H_{298}^0(C) + \chi \Delta_f H_{298}^0(D)] - [\alpha \Delta_f H_{298}^0(A) + \beta \Delta_f H_{298}^0(B)] \quad (\text{II.18})$$

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

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\delta H_{298}(C) + \alpha H_{298}(D)] - [\alpha H_{298}(A) + \beta H_{298}(C)] \quad (\text{II.19})$$

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

Dès lors, on peut identifier les équations (II.18) et (II.19), et si les enthalpies de formation sont connues (expérimentalement) pour toutes les espèces sauf une (par exemple B), son enthalpie de formation peut être déterminée par:

$$\Delta_f H_{298}^0(B) = -\frac{1}{\beta} \left(\begin{aligned} & [\delta H_{298}(C) + \chi H_{298}(D)] - [\alpha H_{298}(A) + \beta H_{298}(B)] - [\delta \Delta_f H_{298}^0(C)] \\ & + \chi \Delta_f H_{298}^0(D) + \alpha \Delta_f H_{298}^0(A) \end{aligned} \right) \quad (\text{II.20})$$

Cette méthode permet d'obtenir des résultats d'une grande précision car la réaction équilibrée est construite de telle sorte que le nombre et le type de liaisons soient identiques pour les réactifs et les produits (d'où le nom isodesmique), dans ce cas une grande partie des erreurs systématiques dues à la méthode de calcul quantique s'annulent.

Dans ce travail l'enthalpie de formation pour toutes les espèces gazeuses impliquées dans la réaction a été calculée suivant la base décrite par [Curtiss L.A., Raghavachari Ket al. (1997), Stipa P(2001)].

Les enthalpies théoriques de formation à 0 K sont calculées en soustrayant les énergies d'atomisation non relativistes calculées ΣD_0 de enthalpies connus de formation des atomes isolés. Pour chaque molécule, tel que $A_x B_y H_z$, l'enthalpie de formation à 0 K est donnée par

$$\Delta H_f^0(A_x B_y H_z, 0K) = [x \Delta H_f^0(A, 0K) + y \Delta H_f^0(B, 0K) + z \Delta H_f^0(H, 0K) - \sum D_0]$$

Les enthalpies théoriques de formation à 298 K sont calculées comme suit

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(A_x B_y H_z, 298K) &= \Delta H_f^0(A_x B_y H_z, 0K) \\ &+ [H^0(A_x B_y H_z, 298K) - H^0(A_x B_y H_z, 0K)] \\ &- x[H^0(A, 298K) - H^0(A, 0K)] - y[H^0(B, 298K) - H^0(B, 0K)] \\ &- z[H^0(H, 298K) - H^0(H, 0K)] \end{aligned}$$

II.5. Etude cinétique

Cette dernière partie décrit comment les constantes de vitesse ont été calculées à partir d'une démarche systématique. Le calcul des constantes de vitesse est effectué à plusieurs températures à partir de la Théorie de l'Etat de Transition (TST). Une loi d'Arrhenius à trois paramètres sur ces données est alors déduite. Les constantes élémentaires calculées à partir de la TST sont corrigées de deux façons:

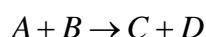
- ❖ de façon empirique, en prenant en compte les enthalpies de réaction isodesmiques dans le calcul des énergies d'activation (E_a),
- ❖ de façon théorique en prenant en compte l'effet tunnel (caractéristique des particules quantiques) pour les réactions impliquant un atome d'hydrogène.

II.5.1. Théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition (en anglais *transition state theory* - TST) a pour objectif d'expliquer les cinétiques de réaction pour des réactions chimiques élémentaires. Cette théorie postule l'existence d'un genre spécial d'équilibre chimique, le quasi-équilibre, entre les réactifs et un complexe de transition active.

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

Pour un processus chimique élémentaire du type



La vitesse instantanée de réaction peut être écrite comme suit:

$$V = k[A][B] \quad (\text{II.21})$$

où k est la constante de vitesse, la théorie de l'état de transition permet de calculer cette constante de vitesse.

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

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

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

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

$$k = \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{II.22})$$

où

ΔS^\ddagger : est l'entropie d'activation définie par $(S_{TS} - S_{\text{réactif}})$

ΔH^\ddagger : est l'enthalpie d'activation définie par $(H_{TS} - H_{\text{réactif}})$.

II.5.2. Effet tunnel sur la constante de vitesse

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

$$k = \chi(T) \frac{K_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{II.23})$$

Le coefficient de transmission $\chi(T)$ dépend de

- la temperature
- la masse de la particule
- la forme de la barrière énergétique entre réactif et produits.

Si l'effet tunnel est négligé, $\chi(T) = 1$, une approximation simple consiste à considérer l'effet tunnel uniquement pour le degré de liberté correspondant à la coordonnée de réaction (donc pour un TS, possédant une fréquence imaginaire).

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

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

Où v^\ddagger est la fréquence imaginaire associée à la coordonnée de réaction.

L'approximation de Wigner fonctionne bien si, $h \operatorname{Im}(v^\ddagger) \ll K_B T$. Ou Im est la fréquence imaginaire et h la constante de Planck

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

- Pour $\beta \leq \alpha$

$$\chi(T) = \frac{\beta \pi / \alpha}{\sin(\beta \pi / \alpha)} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} \exp[(\beta - \alpha)(\Delta V^* - V)] \quad (\text{II.25})$$

- Pour $\alpha \leq \beta$

$$\chi(T) = \frac{\beta}{\beta - \alpha} [e^{[(\beta - \alpha)(\Delta V^* - V)]} - 1] \quad (\text{II.26})$$

Avec:

- $\alpha = \frac{2\pi}{h \operatorname{Im}(v^\ddagger)}, \beta = \frac{1}{K_B T}$ et

- V est la fréquence imaginaire associée à la coordonnée de réaction.

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

II.5.3. Constantes de vitesse: loi d'Arrhenius

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

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

Les données cinétiques ont été obtenues en considérant la loi d'Arrhénius modifiée de la forme:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.27})$$

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

II.5.4. Influence de la température sur les vitesses de réaction

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

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{II.28})$$

Où

A et E_a sont des paramètres caractéristiques de la relation

R est la constante des gaz parfaits

E_a est l'énergie d'activation d'Arrhenius.

A la dimension de K (temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 1), (concentration. temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 2...) appelé le facteur pré-exponentiels d'Arrhenius (ou facteur de fréquence).

Dans l'équation (II.29), A et E_a sont définis comme des constantes empiriques indépendantes de T . Les approches théoriques aboutissent, elle, à une expression similaire à l'expression d'Arrhenius, mais avec A et E_a fonction de T . Lorsque $E_a \gg RT$ (ce qui est généralement le cas), l'approximation $A = \text{constante}$ est une approximation satisfaisante. Néanmoins, lorsque la réaction est étudiée sur une plage de températures importante (ou lorsque E_a est faible), la dépendance de A avec T doit être prise en compte. On utilise alors généralement la forme:

$$k = BT^n e^{-E_a/RT} \quad (\text{II.29})$$

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

II.5.5. Influence de la pression sur les vitesses de réaction

Des corps tiers (habituellement notés M) sont parfois impliqués dans le mécanisme de certaines réactions, par exemple:



ces corps tiers ne participent à la réaction que par transfert d'énergie lors des collisions. Pour les études atmosphériques, M représente essentiellement N_2 , O_2 ou Ar , sa concentration C_M et directement liée à la pression selon la loi des gaz parfaits:

$$C_M = P/RT \quad [\text{Robert Delmas et al. 2005}].$$

II.6. Les outils de calculs

II.6.1 Logiciel Gaussian [Frisch et al. 2003]

Basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, le logiciel **GAUSSIAN** [Frisch et al. 2003] nous a permis de calculer les énergies, les structures moléculaires et les fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'en anticiper leurs propriétés chimiques.

Les molécules et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition.

- ✓ Gaussian offre la possibilité de modéliser la réactivité et les spectres de grosses molécules (en particulier grâce à la méthode ONIOM en calcul multicouche),

les propriétés magnétiques (déplacements chimiques, constantes de couplage RMN, ...) et les rotations optiques de molécules chirales.

- ✓ Gaussian permet également de modéliser les énergies par des méthodes simples Hartree-Fock et Coupled Cluster, les couplages vibration/rotation et les spectres de vibration (Raman pré et non résonantes NR) en s'appuyant sur des méthodes d'analyse de haute précision telles que G3 et CBS -QB3.
- ✓ Gaussian permet d'étudier des composants et des réactions en phase gazeuse, en solution, et en phase solide (PCB). Par ailleurs les états excités peuvent être également analysés au travers d'un ensemble de méthodes éprouvées et largement reconnues (CASSCF, RASSCF, TDDFT, SAC-CI...).
- ✓ Gaussian propose aussi de réaliser des simulations de dynamique moléculaire basées sur la méthode ACMP (Atome Centered Matrix Propagation) afin d'explorer les hypothèses de chemins réactionnels et de distributions d'états.

II.6.2. Logiciel ChemRate [Mokrushin 2006]

Le logiciel ChemRate permet de calculer les propriétés thermodynamique et de constantes de vitesse en fonction du temps et en régime permanent d'une réaction à différentes températures et pressions. Des systèmes de haute complexité impliquant une isomérisation réversible, une décomposition et une activation thermique et chimique peuvent être envisagés. La densité et la somme des états sont calculées en utilisant des algorithmes de comptage direct ou de Whitten-Rabinovitch avec des fréquences de vibration et des moments d'inertie comme paramètres d'entrée. Les coefficients de vitesse microscopiques sont calculés en utilisant:

- La théorie RRKM (du nom de ses auteurs: Rice, Ramsperger, Kassel et Marcus).
- Les probabilités de transfert d'énergie de collision sont prises sous la forme standard d'un modèle.
- Les théorie statistiques
- L' équations de Master
- Calcul des fonctions de partition

II.7. Les travaux publiés sur les hydroxycétones étudiés

Les études théoriques trouvées sont :

✓ **Kinetic study of the reaction of chlorine atoms with hydroxyacetone in gas-phase**

Received 4 July 2013 ; In final form 24 October 2013 ; Available online 1 November 2013

Clara Stoeffler^a *, Lilian Joly^a, Georges Durry^a, Julien Cousin^a, Nicolas Dumelié^a, Aurélien Bruyant^b, Estelle Roth^a, Abdelkhaleq Chakir^a

^a Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR 7331, CNRS, Université de Reims Champagne Ardenne, Moulin de la Housse, BP 1039, FR-51687 Reims Cedex 2, France

^b Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, UMR 6279, CNRS, Université de Technologie de Troyes, 12 Rue Marie Curie, CS 42060, 100 10 Troyes Cedex, France

✓ **An experimental and theoretical study of the kinetics of the reaction between 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone and OH radicals**

Received 2nd December 2014 ; Accepted 5th March 2015

Angappan Mano Priya,^a Gisele El Dib,^{*b} Lakshmipathi Senthilkumar,^a Chantal Sleiman,^b Alexandre Tomas,^c André Canosa^b and Abdelkhaleq Chakir^d

^a Department of Physics, Bharathiar University, Coimbatore-641046, Tamil Nadu, India

^b Institut de Physique de Rennes, (IPR), UMR 6251 du CNRS - Université de Rennes 1, Bat. 11C, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France.

^c Mines Douai, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, F-59508 Douai, France

^d Université de Reims, Laboratoire GSMA-UMR 6089 CNRS, Campus Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex 02, France

✓ **Gas-phase rate coefficients for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH and Cl**

L. Messaadia^{a,b}, G. El Dib^c, M. Lendar^d, M. Cazaunaud, E. Roth^a, A. Ferhati^b, A. Mellouki^d, A. Chakir^{a,*}

Received 6 April 2013 ; Received in revised form 6 June 2013 ; Accepted 11 June 2013

^a Université de Reims, Laboratoire GSMA-UMR 6089 CNRS, Campus Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex 02, France

^b Laboratoire LCCE, Faculté des Sciences, Université de Batna, rue Boukhrouf El Hadi, 05000 Batna, Algeria

^c 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

^d ICARE-CNRS/OSUC, 1C Avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans Cedex 02, France

✓ **The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone**

Received 8 July 1998; accepted 14 October 1998

John J. Orlando, Geoffrey S. Tyndall, Jean-Marc Fracheboud, Edgar G. Estupinan¹, Sylviane Haberkorn², Audrey Zimmer²

¹ Now at School of Earth and Atmospheric Sciences, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA.

² Visitor from Louis Pasteur University, Strasbourg France.

✓ **Theoretical Study on the Reaction of Tropospheric Interest: Hydroxyacetone + OH. Mechanism and Kinetics**

Annia Galano

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central La Zaro Cárdenas 152, 007730 México DF, México

Received: March 19, 2006; In Final Form: May 31, 2006

Galano a réalisé une étude théorique en utilisant logiciel Gaussian 98 de l'abstraction -H de l'hydroxyacétone (HAC) par le radical OH au niveau DFT avec la fonction hybride BHandHlyp/6-311++G (d, p). la réaction d'abstraction se réalise par un mécanisme impliquant la formation d'un complexe réactif dans la voie d'entrée et un complexe de produit dans la voie de sortie, pour tous les chemins modélisés. Les constantes de vitesse ont été obtenues dans une gamme de températures variant de 280 à 500 K. utilisant la théorie conventionnelle d'état de transition (TST), y compris les corrections de tunnel.

La constante de vitesse, obtenue de l'expression d'Arrhenius, s'écrit sous la forme :

$$K = 1.37 \times 10^{-14} (T/298)^{3.14} e^{-13.49 [KJ/mol]/RT} (\text{Cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1})$$

Les différents mécanismes qui peuvent être impliqués dans une réaction chimique en fonction de l'enthalpie et l'énergie libre; ΔG et ΔH sont:

- ✚ 1^{er} cas: $\Delta G < 0$ la réaction est exergonique, $\Delta H < 0$ elle est exothermique plus une barrière énergétique ce qui implique l'intérêt de l'étude cinétique.

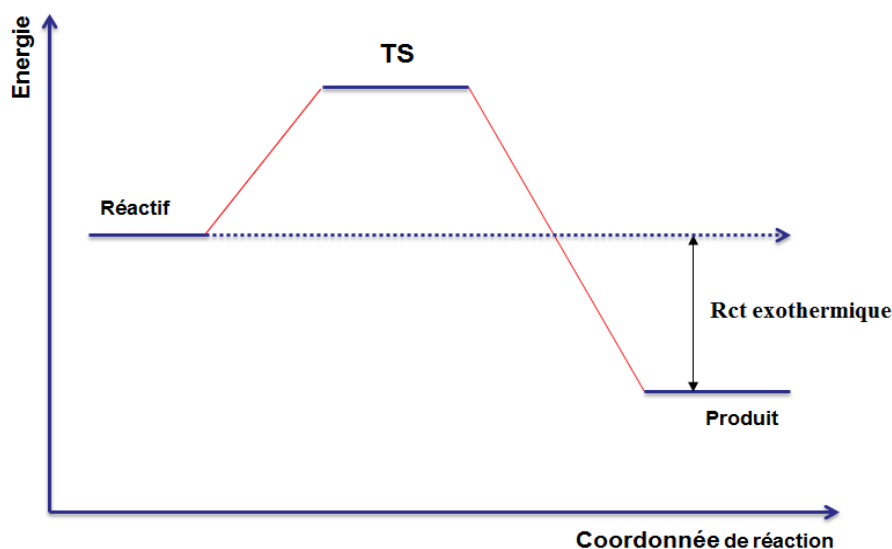


Figure II.1: Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$

- ✚ 2^{ème} cas: $\Delta G > 0$ la réaction est endergonique, $\Delta H > 0$ elle est endothermique ce qui entraîne que le mécanisme est défavorable et nécessite un apport d'énergie pour que cette réaction puisse avoir lieu

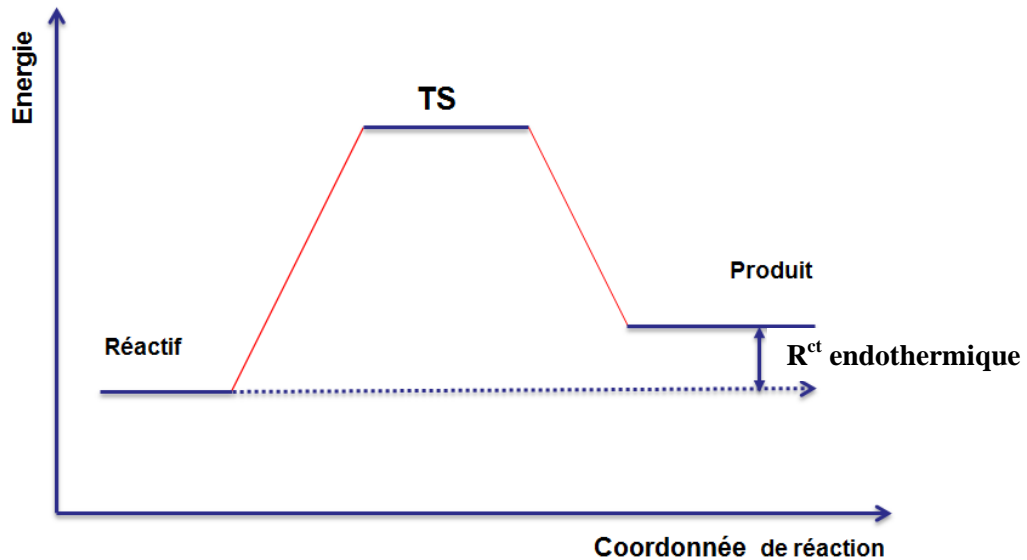


Figure II.2: Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G > 0$, $\Delta H > 0$

- ✚ 3^{ème} cas: $\Delta G < 0$ la réaction est exergonique, $\Delta H < 0$ elle est exothermique donc pas de barrière énergétique ce qui entraîne que la réaction est spontanée.

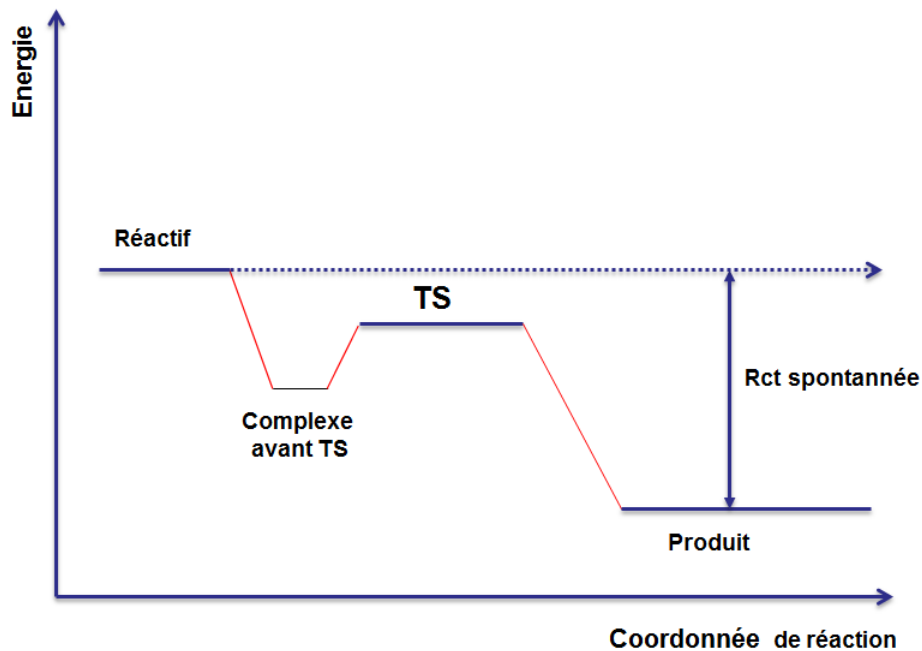


Figure II.3: Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$

4^{ème} cas : $\Delta G > 0$ la réaction est endergonique, $\Delta H < 0$ elle est exothermique

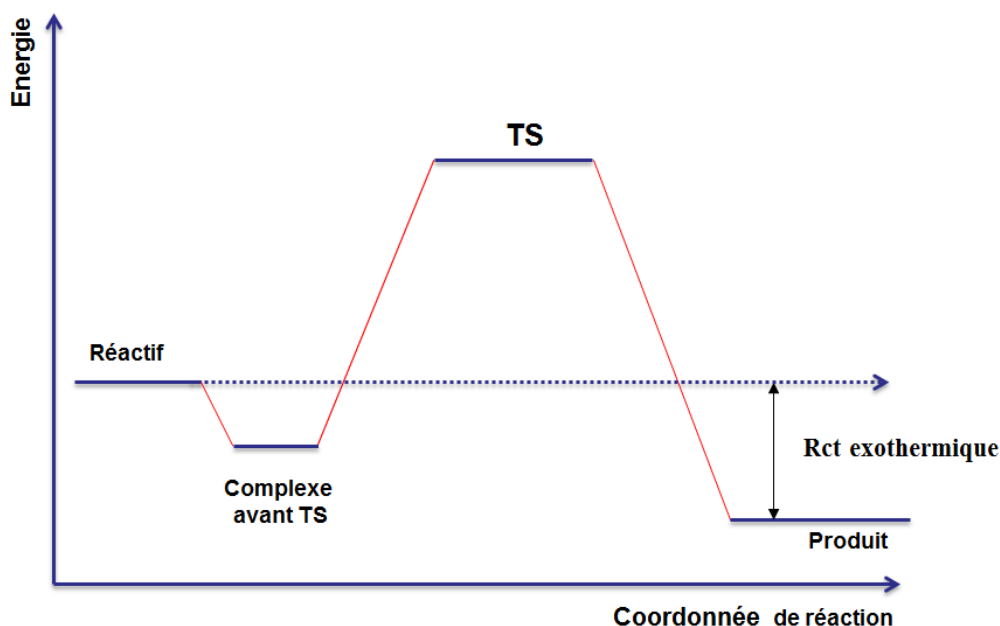


Figure II.4: Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G > 0$, $\Delta H < 0$

II.8. les coordonnées de réaction intrinsèque (IRC) :

Pour certaines réactions, la surface énergétique peut être assez compliquée. La structure de l'état de transition ou l'orientation du vecteur de transition ne permettent pas toujours de savoir si l'état de transition connecte les réactifs et les produits souhaités. Dans de tels cas, il peut être nécessaire de suivre le chemin de réaction en passant de l'état de transition aux réactifs et / ou aux produits. Pour d'autres réactions, il peut être souhaitable de calculer une partie de la surface d'énergie le long du trajet de réaction près de la structure de transition, de sorte que la cinétique puisse être traitée par théorie de variation de l'état de transition [Truhlar et al. 1980] ou par le chemin de réaction de la méthode hamiltonien [Miller et al. 1980] Dans les deux cas, une méthode efficace et précise est nécessaire pour suivre le chemin de la réaction.

Dans n'importe quel système de coordonnées, un chemin de réaction peut être défini comme le chemin d'énergie minimale (MEP) de l'état de transition jusqu'aux réactifs et produits. Si des coordonnées cartésiennes pondérées en masse sont utilisées, cette trajectoire est la coordonnée de réaction intrinsèque (IRC) discutée par [Fukui. 198]. Plusieurs approches ont été développées pour suivre les voies de réaction [Ishida et al.1977, Garret et al. 1988], mais

la plupart des algorithmes trouvent qu'il est difficile de suivre des voies de réaction fortement incurvées et nécessitent l'utilisation de petites tailles de pas.

Dans le présent travail, la coordonnée de réaction intrinsèque (IRC) en coordonnées internes est testée sur les réactions suivantes :



Avec (X: Cl, OH ou NO₃)

Dans nos calculs, nous avons obtenu:

- ✚ Un bon IRC qui connecte les états de transitions voir Annexes (14-18).
- ✚ Les états de transition correspondent à une valeur du gradient appréciable (RMS proche de 0) et par conséquent ces voies sont prises en compte dans le calcul cinétique.

**PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES DEUX HYDROXYCÉTONES
ETUDIÉS**

✓ Bibliographie sur les hydroxycétones \geq C4

Les hydroxycétones jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique et dans la dégradation de la qualité de l'air. En effet l'hydroxycétone est connu comme étant un produit de second génération qui se forme lors de la photooxydation de l'isoprène [Carter et al. 1996 ; Tuazon et al. 1989, 1990].

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 [Rivas et al. 2003] et la synthèse des produits chimiques et pharmaceutiques [Ichikawa et al. 2005]. Ils peuvent être également émis lors de l'utilisation des peintures, de solvants et de désinfectants [Ichikawa et al. 2005].
- Polluants secondaires: ils peuvent être formés dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des alcanes, des alcènes, des alcynes, des composés oxygénés et carbonylés [Aschmann et al. 2000]. Par exemple, les 1,4-hydroxycarbonylés peuvent être formés lors de la photo-oxydation des alcanes [Aschmann et al. 2000; Baker et al. 2005] et les β -hydroxycarbonylés sont principalement formés à partir de l'oxydation des alcènes par le radical OH [Aschmann et al. 2000; Atkinson et al. 1997].

Les hydroxycétones peuvent être éliminés de l'atmosphère par réaction chimique avec les principaux photo-oxydants atmosphériques OH, NO₃, l'atome Cl et l'ozone (O₃) [Aschmann et al. 2000] ce qui conduit à la formation d'espèces chimiques parfois plus toxiques que leurs précurseurs.

Les études cinétiques et mécanistiques de la réaction de l'hydroxycétone avec le radical OH ont été réalisées en fonction de la température par Dillon et al. 2006, Orlando et al. 1999, Baasandorj et al. 2009, et Vu et al. 2013. Cependant, la réactivité des composés C \geq 4-hydroxycétones avec le radical OH et leur dégradation dans l'atmosphère est limitée à

quelques études [Aschmann et al. 2000, Magneron et al. 2003, Yu et al. 2014, Atkinson et al. 1995]. Par contre les études de la réaction de l'hydroxycétone avec le radical NO_3 relativement faible ou négligeable à ma connaissance.

✓ Sources atmosphériques

Les composés hydroxycarbonylés $\geq \text{C}_4$ constituent une catégorie importante de la famille de COVO. Les sources de ces COV sont très variées. Ces composés sont utilisés dans un certain nombre de secteurs industriels comme l'agroalimentaire et dans la synthèse de composés chimiques et pharmaceutiques et par la suite, ils peuvent être émis directement dans l'atmosphère. Par exemple la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P) est utilisée comme solvant pour la peinture, les revêtements, les adhésifs, les pesticides et aussi comme intermédiaire en synthèse organique [www.scorecard.org]. Ce composé est produit aux USA avec une production annuelle de 500 t par an. L'agence fédérale NIOSH mentionne dans son rapport en 2003 sur l'évaluation des risques d'utilisation de divers arômes et colorants sur la santé des employés d'une usine agroalimentaire la présence de 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) et 1-hydroxy-2-butanone dans l'air ambiant. De plus, les α -hydroxycétones entrent dans la fabrication des produits pharmaceutiques [Calam et al. 2013].

En plus de leurs émissions primaires, les hydroxycétones sont des polluants secondaires présents dans l'atmosphère suite à la photo-oxydation des COV primaires. En effet, quelques études des produits de réactivité des alcanes avec une longue chaîne carbonée avec le radical $\cdot\text{OH}$ [Reisen et al. 2005; Atkinson et al. 2008; Aschmann et al. 2012] indiquent la formation des composés 1,4-hydroxycarbonylés comme produits majeurs en présence et en absence de NO. Cette formation est attribuée à un mécanisme impliquant l'isomérisation des radicaux alcoxy à travers la formation d'un complexe à 6 atomes (passage par un 1-5-H), qui conduit par la suite à la formation des composés 1,4-hydroxycarbonylés. A titre d'exemple, les rendements molaires de formation de 1,4-hydroxycarbonylés sont de l'ordre de 11% pour le 2,3-diéthylhexane et de 54% pour le n-pentane [Atkinson et al. 2008]. Les composés β -hydroxycarbonylés sont produits principalement à partir de la photo-oxydation des alcènes suite à la réaction de radicaux hydroxyalkoxy avec O_2 [Tuazon et al. 1998; Aschmann et al. 2000b], radicaux qui ne peuvent pas subir d'isomérisation impliquant la formation d'un complexe à 6 atomes. Par ailleurs, la dégradation de certains composés oxygénés tel que les diols par le radical $\cdot\text{OH}$ forme des hydroxycétones avec des rendements molaires entre 50 et

90% [Bethel et al. 2001, 2003]. Un exemple de mécanisme de formation de 1-hydroxy-2-butanone à partir de l'oxydation du 1,2-butanediol par $\cdot\text{OH}$ est présenté dans la Figure II.1.

Un mécanisme analogue mène à la formation de 3-hydroxy-2-butanone à partir de la réaction $\cdot\text{OH}$ avec le 2,3-butanediol [Bethel et al. 2003].

On constate la grande variété des sources d'émissions primaires et secondaires des hydroxycétones, soulignant ainsi l'importance de connaître leur chimie dans l'atmosphère.

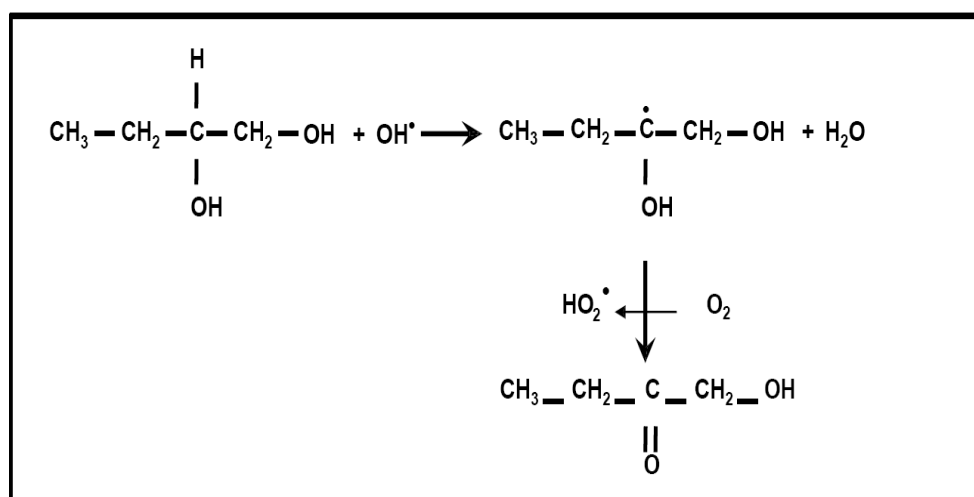


Figure.1 : mécanisme de formation de 1-hydroxy-2-butanone à partir de la réaction $\cdot\text{OH}$ + 1,2-butanediol, d'après [Bethel et al. 2003].

✓ Mesures atmosphériques

Des campagnes de terrain ont mis en évidence la présence d'hydroxycétones dont la chaîne carbonée est supérieure à 4 carbones. A titre d'exemple, la 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) a été identifiée lors d'une campagne de terrain à Davis en Californie [Spaulding et al. 2002], alors que la 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P) et la 3H3M2B ont été identifiées à San Francisco [Destailats et al. 2002]. La présence d'un groupement carbonyle et d'une fonction -OH confère à ces composés une solubilité élevée dans l'eau. La présence de ces composés a aussi pu être mise en évidence dans la neige et les précipitations avec des concentrations comparables à celle des acides carboxyliques, composés très solubles dans les gouttelettes d'eau [Matsunaga et al. 2000].

Il est important de noter que la difficulté d'observer les hydroxycarbonylés avec une longue chaîne carbonée pendant les campagnes de terrain ne veut pas forcément dire absence dans l'atmosphère, mais peut être liée à la difficulté d'analyse en utilisant des techniques conventionnelles sans passer par une étape de dérivation. En effet,

- les hydroxycétones sont peu volatiles, ce qui peut poser problème en particulier à basse température. Une utilisation de cellules à réflexion multiple de type White peut être nécessaire dans les études de réactivité en laboratoire permettant de détecter ces espèces à l'état de trace.
- les hydroxycétones présentent très souvent des caractères d'instabilité thermique et de sensibilité à l'humidité relative;
- les techniques conventionnelles du type GC-FID ne sont pas toujours bien adaptées à leur analyse. L'utilisation des agents de dérivation comme la O - (2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBHA) et le PFBHA / bis(triméthylsilyl) trifluoroacétamide (BSTFA) suivie d'analyse avec HRGC/ITMS (High-Resolution Gas Chromatography/Ion Trap Mass spectroscopy) peut être une solution pour analyser ces composés [Destailats et al. 2002].

✓ Absorption dans l'UV et photolyse

Il est bien connu que la présence d'une ou plusieurs fonctions carbonyles (C=O) confère aux COV des propriétés d'absorption du rayonnement proche UV particulières dans le domaine spectral 180-350 nm suite à une transition de type $n \rightarrow \pi^*$. Ainsi, le devenir atmosphérique de ces composés peut être grandement affecté par le processus de photolyse. La Figure 4-2 présente les spectres d'absorption de quelques hydroxycétones et mono-carbonylés. Les spectres de ces composés sont semblables dans la forme et présentent une bande d'absorption continue qui s'étend jusqu'à 340 nm avec un maximum d'absorption entre 265–290 nm. Les valeurs des sections efficaces indiquées sont issues de Messaadia et al. (2012) et des valeurs recommandées de IUPAC (2013) pour l'acétone et l'acétaldéhyde (Figure.2). La position de l'absorption maximale est légèrement influencée par l'emplacement du groupement hydroxyle par rapport à la fonction carbonyle, ce qui pourrait avoir une incidence sur l'importance de la photolyse pour chaque hydroxycétone. Quelques articles de la littérature ont calculé des limites supérieures des fréquences de photolyse de quelques hydroxycétones (en utilisant des rendements quantiques de l'unité sur toute la plage spectrale)

et suggèrent que ces composés ont un caractère photolabile et peuvent par la suite subir une photolyse dans l'atmosphère similaire à d'autres composés hydroxycarbonylés tel que l'hydroxyacétone [Orlando et al. 1999] et le glycolaldéhyde [Bacher et al. 2001; Magneron et al. 2005]. Ce processus de perte par photolyse pourrait être important dans l'atmosphère pour ces espèces entre 290 nm et 340 nm, ce qui pourrait rendre leur photolyse compétitive par rapport à leur réaction avec les oxydants atmosphériques ou les pertes par des processus physiques. Au-delà de 340 nm, la photolyse devient négligeable en raison de la faible absorption des composés.

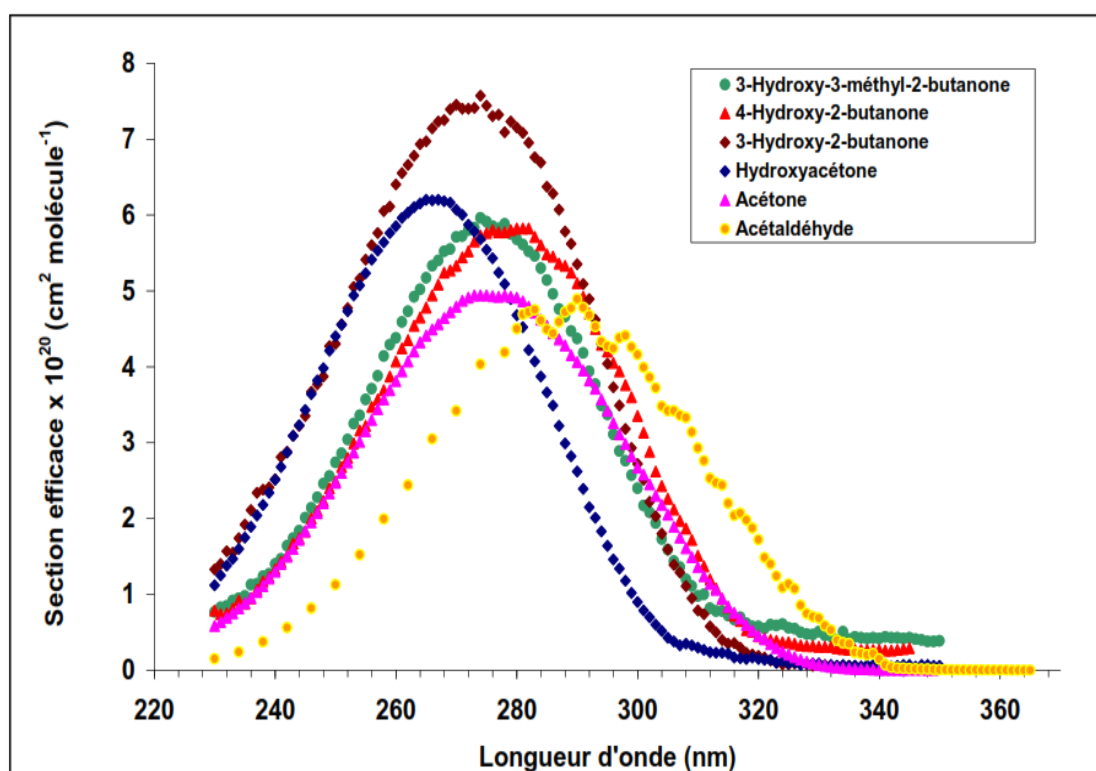


Figure.2 : Spectres d'absorption de quelques hydroxycétones [Messaadia et al. 2012] et de monocarbonylés (IUPAC 2013).

✓ Intérêt de l'étude théorique

Notre objectif est d'étudier le mécanisme de la réaction des hydroxycétones avec les radicaux atmosphériques OH et NO₃. De façon générale la compréhension du mécanisme d'une réaction passe par la détermination du chemin réactionnel. Connaître la surface d'énergie potentielle nécessite en premier lieu l'obtention de géométries optimisées de point stationnaires qui correspondent soit à des états de transition, soit à des structures stables. Nous pouvons alors en déduire que la barrière d'énergie de chaque processus est le mécanisme le plus favorable.

L'utilisation des méthodes de la chimie quantique constitue donc un moyen très efficace pour étudier les hydroxycétones et leurs réactions avec X (OH, NO₃). Elles devraient permettre, d'une part, de déterminer de façon précise les données thermodynamiques et cinétiques associées à ces espèces et à leurs réactions et d'autre part, de mieux comprendre la réactivité de ces systèmes.

La méthodologie employée dans le présent travail a été utilisée pour d'écrire les cinétiques et les mécanismes des réactions d'abstraction-H en phase gazeuse à partir de plusieurs composés organique volatils. [Galano et al. 2005; Galano et al. 2004; Mora-Diez et al. 2001; Alvarez-Idaboy et al. 2001; Bravo-Perez et al. 2006; Alvarez-Idaboy et al. 2004].

Des études théorique récentes [Alvarez-Idaboy et al. 2001; Alvarez-Idaboy et al. 2000; Aloisio et al. 2000; Vasvári et al. 2001; Smith et al. 2002] proposent que les composés oxygénés et les composés insaturés réagissent avec OH où il a été établi que la présence d'un puit attractive entre les réactifs sur la surface d'énergie potentielle (SEP) influence la dynamique et ainsi le cours de la réaction. Le but de ce travail est d'étudier en détail les réactions de X (OH, NO₃) avec l'hydroxyacétone (4H2P), 4-hydroxy-2-pentanone.

Les calculs théoriques ont été effectués avec deux programmes différents:

- ✓ Avec logiciel Gaussian 09 [Frisch et al. 2003] nous avons réalisé une optimisation de la géométrie des minima, complexes et états de transition au niveau DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP sans restriction (unrestricted) [Becke, 1993]. Les méthodes composites de haut niveau CBS-QB3 [Montgomery et al. 1999] et G3B3 sont utilisés. L'analyse des fréquences de vibration a confirmé que toutes les structures de transition (TS) ont une fréquence imaginaire.
- ✓ Et avec le logiciel ChemRate [Mokrushin et al. 2006] pour les calculs cinétique, et la détermination des constantes de vitesse en phase gazeuse des réaction étudiée en fonction de la température. L'utilisation de logiciel ChemRate nécessite l'utilisation, au préalable logiciel Gaussian pour obtenir les paramètres cinétiques.

Dans tous les cas, l'étude d'une réaction chimique nécessite l'usage de méthodes d'évaluation de l'énergie du système prenant en compte la nature quantique de la liaison chimique. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, dans la recherche de géométries, notamment d'état de transition (TS) comme un bon accord entre

précision et temps de calcul. Dans le cas des calculs des différents états de transition, nous avons utilisé la méthode QST2, QST3 par défaut qui se fonde sur l'algorithme de Berny [Bernhard et al.1982]. Les structures moléculaires des composés hydroxycétones étudiés sont regroupées (Figure.3) :

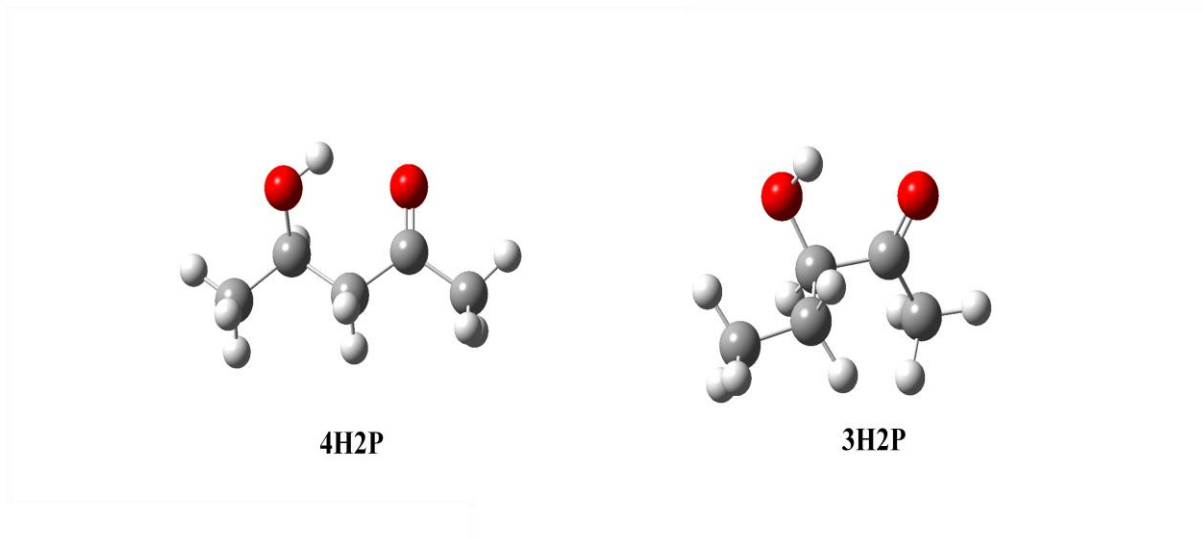


Figure.3: Structures moléculaires des composés étudiés. 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P), 3-hydroxy-2-pentanone (3H2P).

CHAPITRE III

ETUDE THÉORIQUE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION DE 4- HYDROXY- 2-PENTANONE (4H2P) AVEC CL, OH, NO₃, HO₂ ET O₃

PART I
LA RÉACTION ATMOSPHÉRIQUE DE CL
AVEC LA 4- HYDROXY-2-PENTANONE
(4H2P)

**ATMOSPHERIC REACTION OF CL WITH
4-HYDROXY-2-PENTANONE (4H2P):
THEORETICAL STUDY**

1. Introduction

Carbonyl compounds play an important role in atmospheric chemistry and in urban air pollution. Ketones, widespread atmospheric key molecular species emitted from both anthropogenic and biogenic sources, are produced in the oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs). They constitute a major class of organics emitted directly into the Earth's troposphere. They are worldwide used, in chemistry, in medicine and in industry as solvents, for resins, lacquers, dyes, flavorings, chloroform, plastics and for making perfumes and as fuel tracers for monitoring fuel properties. The atmospheric photo-oxidation of these compounds lead to the formation of organic nitrates and oxygenated products [Matsunaga, S. N et al. (2005), Thornton, J. A et al. (2010)].

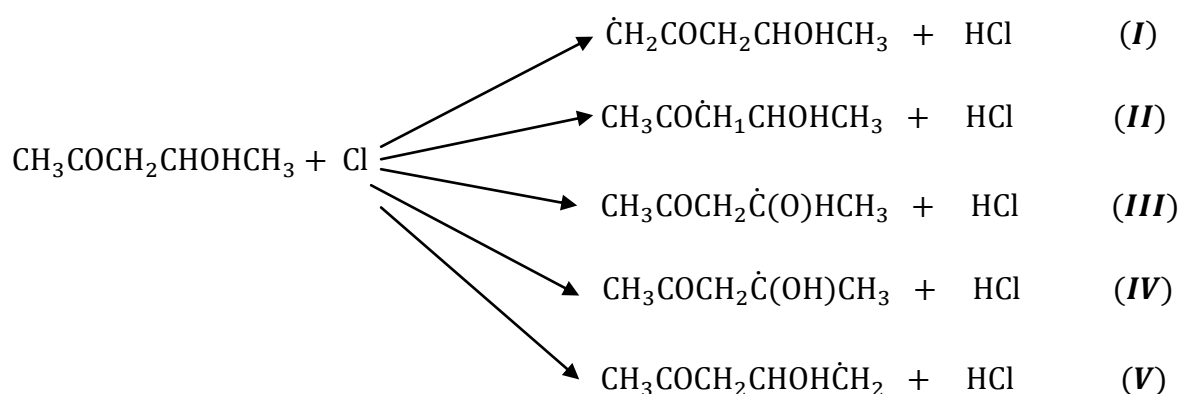
Hydroxyketones (HK), secondary products of the reaction of ketones with atmospheric photo-oxidants in the gas-phase, are expected to be removed by chemical reactions with the atmospheric photo-oxidants (OH, Cl, NO₃ and O₃) and by photolysis. Despite the importance of hydroxyketones in atmospheric chemistry, very little information exists concerning their atmospheric fate in particular regarding their reaction with Cl atoms [Messaadia, L (2013)]. Few information's are available in the literature covering the atmospheric fate of longer chain C4-C5 hydroxyketones [Aschmann, S. M et al. (2000), Messaadia, L et al. (2012)]. Three experimental studies report rate constants for chemical reactions of C4-C5 hydroxyketones with atmospheric photo-oxidants [Cavender, A. E et al. (2008), Lawrence, M. G et al. (2001)] by using a relative rate technique [Priya, A. M et al. (2015)].

Our work is motivated by the fact that the kinetic studies of the reaction of HK with chlorine radicals are rare in comparison with the kinetic studies of their reaction with OH radicals. So far, it has been carried out by Orlando et al., Stoeffler et al. and Messaadia et al. [Orlando, J. J et al. (1999), Stoeffler, C et al. (2013)].

The chemistry of Cl atoms plays an important role in the troposphere chemistry particularly in the early morning in sea marsh, continental regions and in the Arctic troposphere during springtime. Although the peak of Cl atom concentrations (10^3 - 10^4 atoms cm^{-3}) is much lower than that of OH radicals (10^6 atoms. cm^{-3}) [Thornton, J. A et al. (2010), Atkinson, R. (1989)], 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 with organics are generally a 10 times higher than the corresponding OH rate constants [Sleiman.C et al. (2014)].

However, very little information exists concerning the atmospheric fate of longer linear chain C4-hydroxyketones toward Cl. Only the gas phase reactions of 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) and 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) with Cl investigated in 2013 by Messaadia et al. [Messaadia, L et al. (2012)] can be found in the literature. As many hydroxyketones (HK), used as flavors, 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P) was mentioned as a biomass-derived compound produced with a significant amount through different mechanism [Chia, M et al. (2012)].

To the best of our knowledge, there are no theoretical studies concerning the reaction of 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P) with Cl up to now. The present work reports the first theoretical study regarding the kinetics of the reactions of Cl with 4H2P. The purpose of this work is to provide kinetic data for reactions **I** to **V** and to estimate the branching ratios for the different paths contributing to the overall reactions.



2. Theoretical methods

2.1-Quantum Chemistry Calculations

Calculations were carried out using Gaussian 09 package [Frisch, M et al. (2010)] available in the CLOVIS platform at the University of Champagne-Ardenne in France. The Optimized geometries and electronic structure for all minima and transitions states have been performed with DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd) level of theory. [Lee, C et al. (1988)].

The nature of each stationary point was defined by calculating harmonic vibrational frequencies. Every minimum has real frequencies, and the reaction transition states (TS's) are localized by using the procedure 'synchronous transit-guided quasi-Newton' for the saddle point search (QST3 in GAUSSIAN-09). The presence of a single negative frequency in the hessian matrix of TS's is always controlled. Animation of the imaginary frequency, often combined with intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations [Gonzalez, C et al. (1989, 1990)], enabled us to correlate a certain transition structure explicitly with its reactants and products.

The B3LYP method overestimates Hydrogen abstraction reactions energies [Montgomery, J. A et al. (1999), Malick, D. K et al. (1998)] and hence gives unreliable thermochemical predictions. Therefore, in this work, B3LYP method was used only to optimize neutrals, radicals and transitions states geometries, whereas the CBS-QB3 model of Peterson and co-workers [Malick, D. K et al. (1998)] was used to compute the energies of the different systems studied here. In fact recent studies indicate that the CBS-QB3 method often provides good agreement with experimental reaction energies and barriers for molecules having similar size as those studied in this work [Stipa, P (2001), Robinson, P. J et al. (1972)]. It should be noted that the energies of all structures were obtained using the CBS-QB3 method and corrected for differences in zero-point vibrational energies scaled by 0.99 [Montgomery, J. A et al. (1999)]. Moreover, the study by Dybala-Defratyka et al. [Dybala-

Defratyka, A et al. (2004)] suggests that errors in CBS-QB3 atomization energies are less than 4 kcal/mol.

Radom and co-workers [*Wood, G. P. F et al. (2003)*] have revealed that for the standard CBS-QB3 method, a correction for spin-contamination in open-shell species must be added to the total energy. Heat of formation for all gaseous species involved in the reaction was calculated based on the procedure described in the literature [*Stipa, P (2003), Curtiss, L. A et al. (1997)*].

As a variant of G3 method, G3B3 (or G3//B3LYP) in which structures and zero point vibrational energies are calculated at the B3LYP/6-31G (d) level. This is advantageous for larger open shell systems showing spin contamination. The mean absolute deviation for the neutral set of molecule is about 1 kcal/mol [*Baboul, A. G et al. (1999)*].

The CBS-QB3 and G3B3 two methods that utilize B3LYP geometries instead of UMP2 ones and as mentioned above the B3LYP geometries have been shown to be accurate [*Xiu-Juan, Q et al. (2005)*].

Theoretical enthalpies of formation at 0 K and Theoretical enthalpies of formation at 298 K are calculated as described in our previous work [*Samai, S et al. (2016), Roth, E et al. (2010)*]

2.2-Rate Theory Calculations

The rate constants reaction were obtained using RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) theory [*Mokrushin, V et al. (2002), Knyazev, V. D et al. (1999)*] with the required sums, density of states, frequencies, zero-point energies, moments of inertia, and symmetries. Kinetic behavior of the reaction were obtained from optimized reactants, transition states, and products at B3LYP/6-311++G (2d, pd) level of theory. Theoretical enthalpies obtained from both CBS-QB3//B3LYP/6-311++G(2d, pd) and G3B3//B3LYP/6-311++G(2d,pd) calculations for all gaseous species involved in the reaction were introduced in the CHEMRATE database.

The calculations were done to determine the temperature dependence of each reaction involved in the mechanism. Further details about of the time-dependent Master Equation (ME) analysis in CHEMRATE are accessible in the literatures [Mokrushin, V *et al.* (2002), Knyazev, V. D *et al.* (1999)]. The precision of the method implemented in CHEMRATE was found to be sufficient through wide comparison with experimental and theoretical data [Tokmakov, I. V *et al.* (2003), da Silva, G *et al.* (2009)]. We did not take into account the low frequency internal rotations as hindered rotors; our simulations take only the most stable conformer. These simplifications will have small influence on numerical accuracy but should not deviate from the validity of rates values.

3. Structural calculations

The calculation involves an examination of the H- abstraction from (4H2P) 4-hydroxy-2-pentanone. The reaction is expected to proceed via H-abstraction from either the (CH₃C(O)-), -CH₂-, CH(OH)- and -CH₃ groups. The transition states (TS's) are characterized by a near linear alignment of the Cl atom, the hydrogen to be abstracted, and the central atom of abstraction. The different H-abstraction paths proceed via three-steps. In the first step, the radical approaches the H atom to be abstracted of the 4H2P, forming an intermediate complex (CR: complex-reactant) more energetically stable than the reactants. In the second step of the reaction the intermediate complex dissociates to form an intermediate complex (CP: complex-product) through a transition state (TS) **Fig 1-4**. The H-abstractions, from (CH₃C(O)-), -CH₂-, CH(OH)- and -CH₃ groups, were found to be exothermic and exoergonic for 4H2P with Cl at the CBS-QB3//B3LYP/6-311++G(2d, pd) level of theory. At the G3B3//B3LYP/6-311++G(2d, pd) level, the H-abstractions, from -CH₃ group adjacent to the -CH(OH) group is endothermic and endoergonic. The energies of all species involved in the H-abstraction reaction are reported in **Table 1-2**, for 4H2P+Cl.

3.1 Path 1 abstraction from group CH₃CO-

This path starts from the reactant complex CR1 toward the complex product CP1 which includes a strong intermolecular hydrogen interaction between the carbon radical site of the CH₃CO group and H-Cl with a bond distance of 1.667 Å. The bond distance C-H in the reactant complex CR1 is ~1.100 Å, the like bond H...Cl distance is ~2.247 Å, while in the transition TS1, the same bonds distances are respectively ~1.420 and ~1.443 Å. The product complex CP1 gives rise to radical P1 and HCl. The reaction process is exothermic and exoergonic involves an energy barrier of ~12.06 (***14.68***) kcal/mol with reaction enthalpy of ~-7.83 (***6.51***) kcal/mol and Gibbs free energy of ~-9.59 (***8.25***) kcal/mol. (*italic in parenthesis the energy barrier at G3B3//B3LYP/6-311++G(2d, pd) level*).

3.2 Path 2 abstraction from group -CH₂-

The H-abstraction process in this path, concern one hydrogen of the C-H bonds of the -CH₂- group adjacent to the carbonyl of the 4H2P. The product complex CP2 includes an intermediate intermolecular hydrogen bond between the carbon radical site of the -CH₂- group and HCl with a bond distance of ~1.968 Å. The bond distance C-H in the reactant complex CR2 is ~1.145 Å, the like bond H...Cl distance is ~1.891 Å, while in the transition TS2, the same bonds distances are respectively ~1.668 and ~1.667 Å. The product complex CP2 by dissociation of the hydrogen intermolecular bond gives rise to product P2 and HCl. The reaction process is also exothermic and exergonic. This reaction involves a transition state TS2 with energy barrier of ~18.53 (***20.80***) kcal/mol with reaction enthalpy of ~-9.62 (***8.02***) kcal/mol and gibbs free energy of ~-12.20 (***10.57***) kcal/mol.

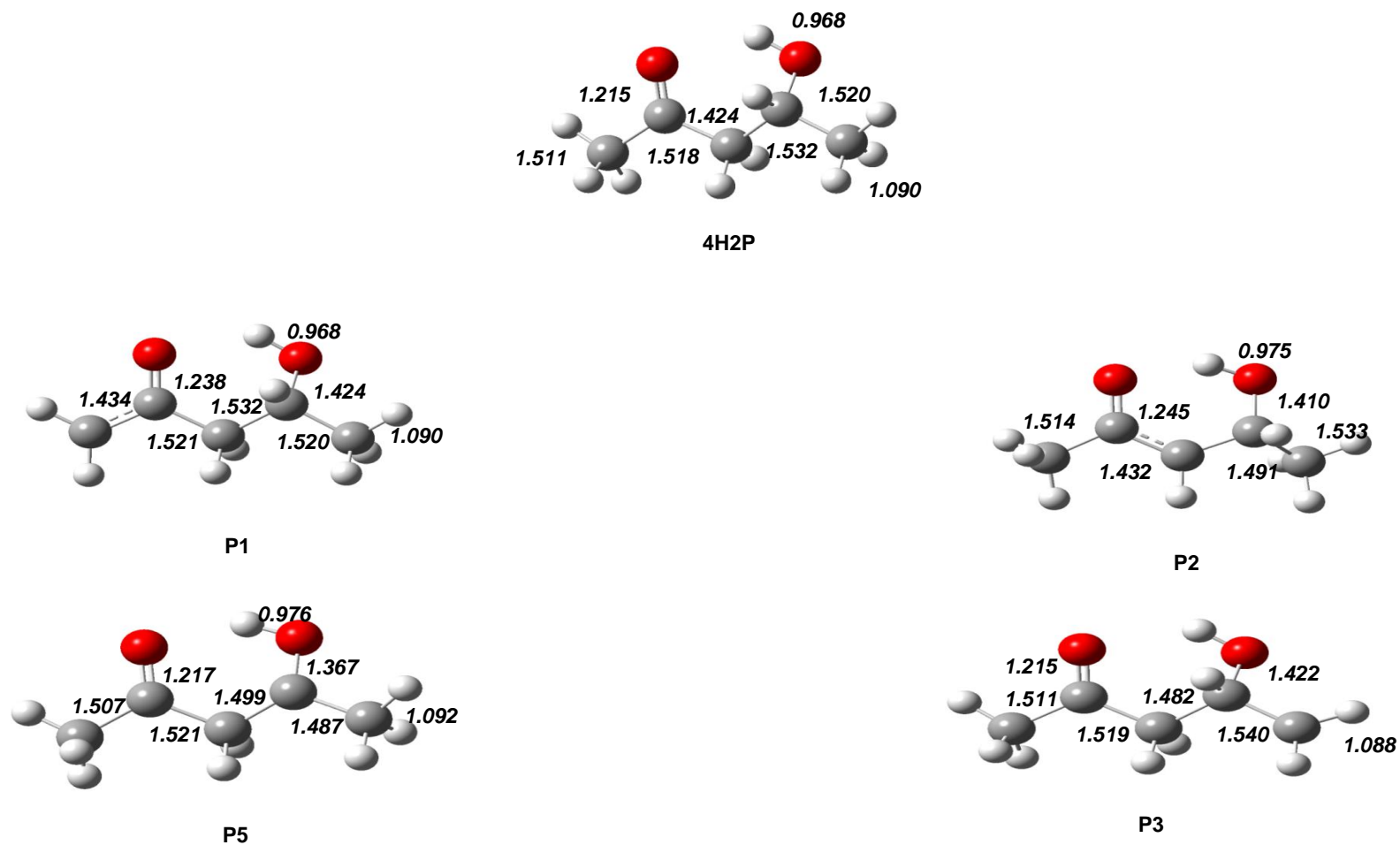


Fig. 1: Structures of key species (4H2P (4-hydroxy-2-pentanone), P1-P5 (radicals obtained via channel I to V) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom

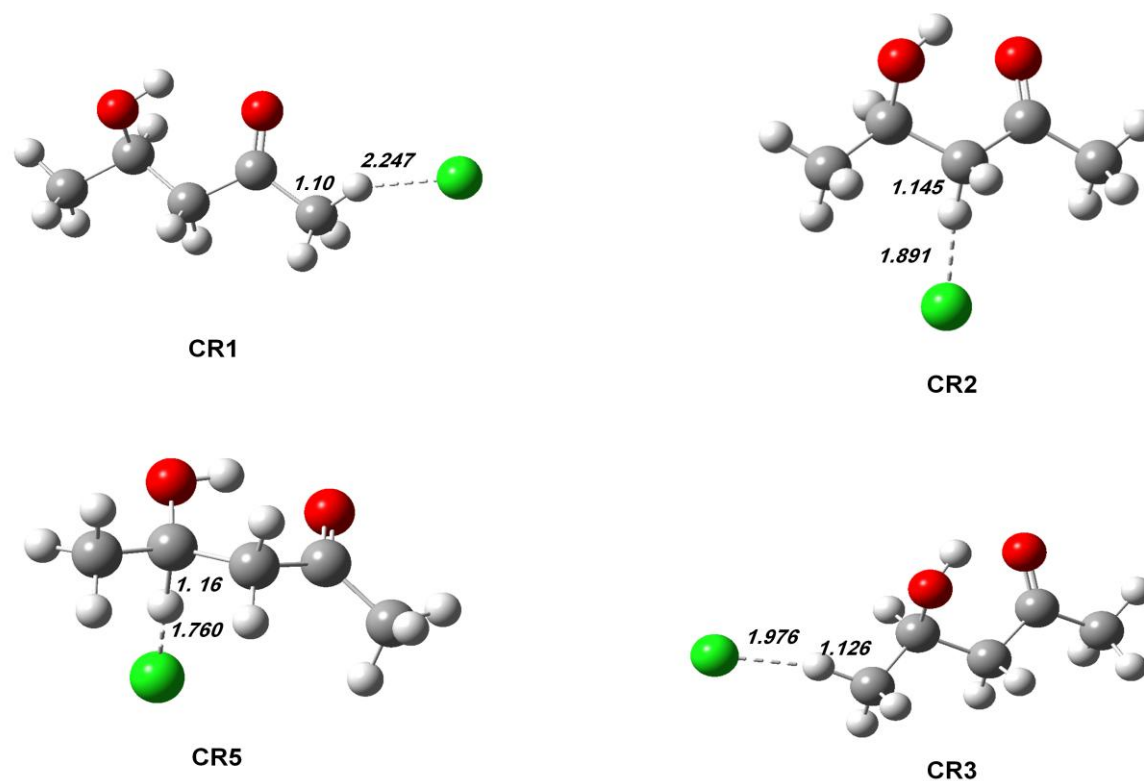


Fig. 2: Structures of key species CR1-CR5 (radicals obtained via channel I to V) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.

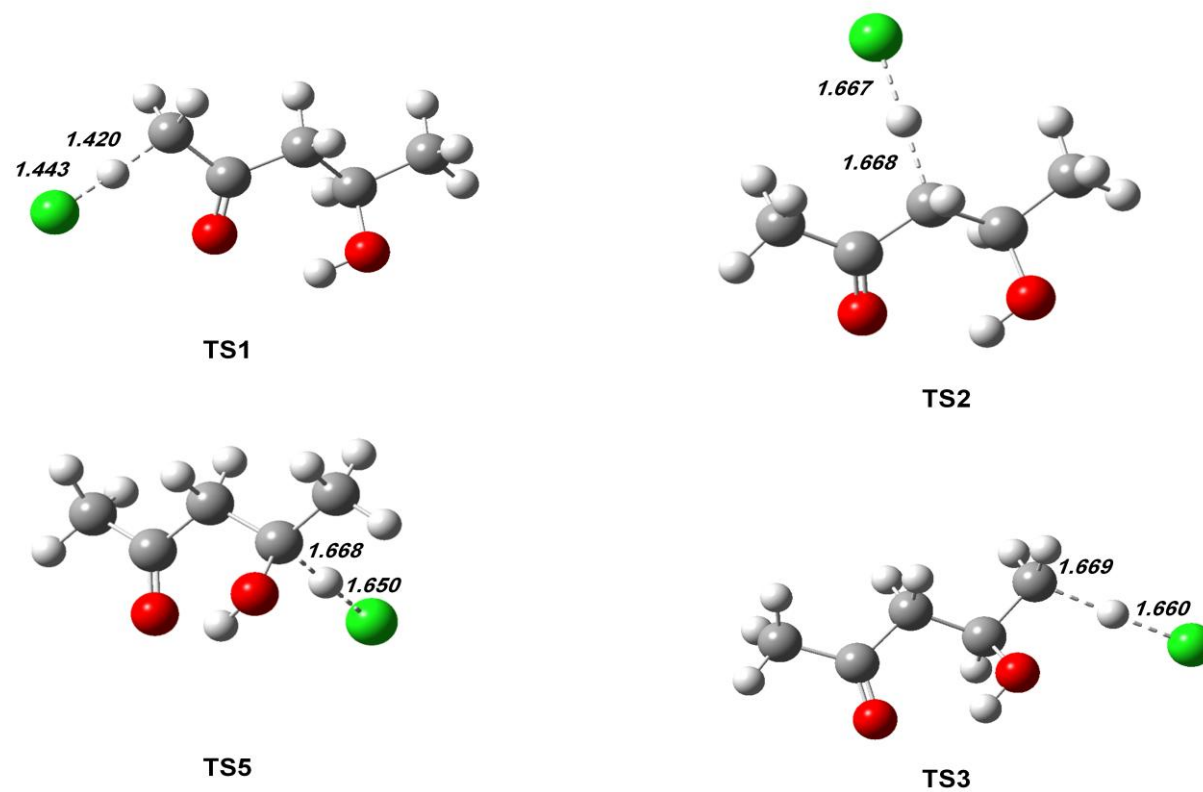


Fig. 3: Structures of key species TS1-TS5 (radicals obtained via channel I to V) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.

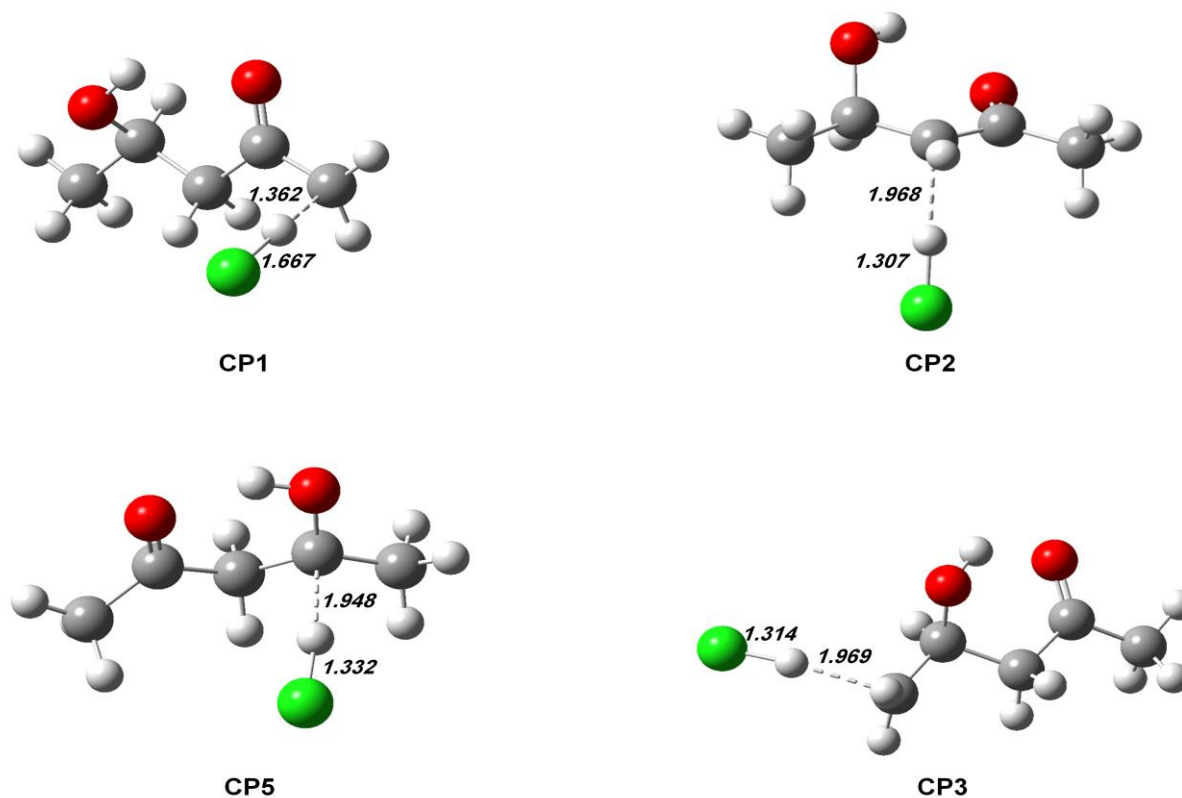


Fig. 4: Structures of key species CP1-CP5 (radicals obtained via channel I to V) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.

3.3 Path 3 abstraction from group $-CH_3$

The H-abstraction initiated in this path, involve one hydrogen of the C-H bonds of the $-CH_3$ group adjacent to the $-CH(OH)$ group. The bond distance C-H in the reactant complex CR3 is 1.126 Å and C-H...Cl intermediate hydrogen bond about ~ 1.976 Å, while for the transition TS3, the same bonds distances are respectively ~ 1.669 and ~ 1.660 Å. The product complex CP3 includes an intermolecular H-bond between the carbon radical site and HCl with a bond distance of ~ 1.969 Å. The product complex CP3 gives rise to product P3 and HCl. This reaction involves an energy barrier of ~ 22.43 (**25.12**) kcal/mol with reaction enthalpy of ~ 0.70 (**-0.22**) kcal/mol and Gibbs free energy of ~ 3.65 (**2.65**) kcal/mol. The reaction process is slightly exothermic and exoergonic.

3.4 Path 4 a abstraction from group $-CH(OH)-$

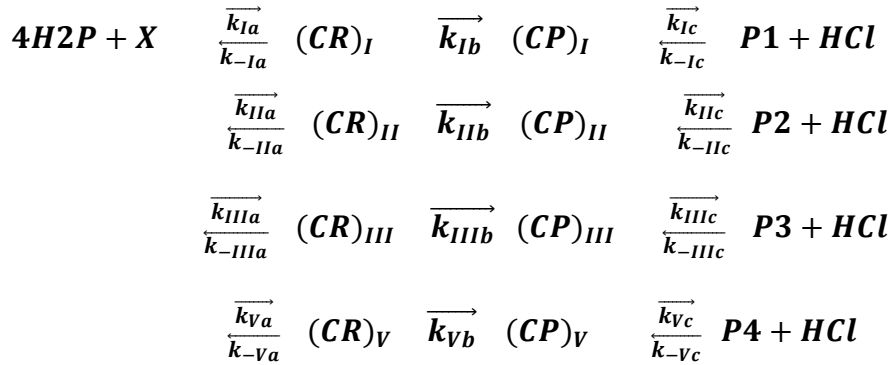
The path involving abstraction of the hydrogen of the hydroxyl from group CH(OH), calculation gives very high barrier TS4 ~ 47.5 kcal/mol (*for the G3B3 level calculation optimization of the TS encountered a convergence problems.*), compared to the other paths was not considered in the kinetic calculations. The H-abstractions, is endothermic ~ 5.51 (**6.54**) kcal/mol and endoergonic ~ 2.73 (**3.79**) kcal/mol. It is important to note that all species optimized in this study, involve a six member like cycle with an H-bond between the hydrogen of the hydroxyl and the carbonyl group (~ 1.820 Å). In the study of Priya and coworkers [*Priya, A et al. (2015)*], same difficulties although at low level theory, were encountered to optimize structures for abstraction from hydroxyl group path, probably to high barriers energies unreachable TS's and convergence calculations problems.

3.5 Path 5 a abstraction from group $-CH(OH)-$

In this path the unique hydrogen involved in the process of H-abstraction is the H atom in C-H bond of the $-CH(OH)-$ group of 4H2P. The bond distance C-H in the reactant complex CR5 is ~ 1.116 Å and C-H...Cl strong hydrogen bond about ~ 1.760 Å, while for the transition TS5, the same bonds distances are respectively ~ 1.668 and ~ 1.650 Å. This reaction involve an energy barrier of ~ 6.52 (**9.57**) kcal/mol with reaction enthalpy of ~ 10.24 (**8.72**) kcal/mol and Gibbs free energy of ~ 12.70 (**11.15**) kcal/mol. The product complex CP5, that gives rise to product P3 and HCl, includes an intermolecular bond between the carbon radical site of the $-CH(OH)-$ group and HCl with a like bond distance of ~ 1.942 Å.

4. Kinetics

The mechanism of H-abstraction reaction of 4H2P with Cl is examined as a competition between, four H-abstraction as follows:



According to the reaction profiles, the rate constant (k) resultant to all the studied reaction channels can be analyzed in terms of conventional TST or RKM/master equation calculations. k_{Ia} , k_{IIa} , k_{IIIa} , k_{Va} are the forward rates and k_{-Ia} , k_{-IIa} , k_{-IIIa} , k_{-Va} reverse ones for the first step and k_{Ib} , k_{IIb} , k_{IIIb} , k_{Vb} corresponds to the second steps respectively for channel I to channel IV. k_{Ic} , k_{IIc} , k_{IIIc} , k_{Vc} are the forward rates and k_{-Ic} , k_{-IIc} , k_{-IIIc} , k_{-Vc} reverse ones for the last step. On the basis of this hypothesis, rate constants of the channel I to IV (k_I , k_{II} , k_{III} and k_V) can be expressed as:

$$k_I = k_{eqIa} \times k_{Ib} \times k_{eqIc} \quad (\text{a})$$

$$k_{II} = k_{eqIIa} \times k_{IIb} \times k_{eqIIc} \quad (\text{b})$$

$$k_{III} = k_{eqIIIa} \times k_{IIIb} \times k_{eqIIIc} \quad (\text{c})$$

$$k_V = k_{eqVa} \times k_{Vb} \times k_{eqVc} \quad (\text{d})$$

Where k_{eq} (equation (a) to (d)) are the equilibrium constants between the isolated reactants and the products for channel I to channel V respectively. All rates constants involved in the H-abstraction reaction mechanism were calculated with ChemRate program [Coote, M. L et al. (2002)]. Simulations were performed at pressure 1 atm and temperatures range 278-400 K. Collisional energy transfer was described using an exponential-down model, with $\Delta E_{\text{down}} = 300 \text{ cm}^{-1}$, Ar as a bath gas with lennard-jones parameters of $\sigma=4.4$ and $\xi=216$ K [Miyoshi, A (2010), Galano, A (2006)]. All rate constants quoted in this study are in s^{-1} or $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ units.

In this case, the overall rate constant (e), the branching ratios (f) obtained from theoretical kinetic simulation are calculated as follow:

$$k = k_I + k_{II} + k_{III} + k_V \quad (\text{e})$$

$$\beta_I = \frac{k_I}{k_I + k_{II} + k_{III} + k_V} \quad \text{and} \quad \beta_I = 1 - (\beta_{II} + \beta_{III} + \beta_V) \quad (\text{f})$$

5. Results and discussion

The dominant mechanistic channel of the reaction of 4H2P with Cl involves the abstraction of H-atom from the CH(OH)- group (as attended) which proceeds through the TS₃ transition state with branching ratio β_I of ~ 99 % in the temperature range 278-400 K . The H-abstraction from the CH₂, CH₃CO and CH₃ groups, rates constants values are negligible relative to k_V (Table 3-4). Significant positive temperature dependence is observed for k. The linear least square fit of all the data points provided by the calculation at different temperatures leads, with a correlation coefficient about 0.999, to the following Arrhenius expressions in cm³molecule⁻¹s⁻¹ at CBS-QB3 (g) and G3B3 (h) level of theory respectively:

$$k(T) = 7.29 \cdot 10^{-09} \cdot \exp(-1166/T) \quad (\text{g})$$

$$k(T) = 5.77 \cdot 10^{-09} \cdot \exp(-3137/T) \quad (\text{h})$$

The calculations of the transmission coefficients, using the formalisms of Wigner, Skodje and Truhler [*Wigner, E. P (1932), Skodje, R. T et al. (1981)*] were obtained in the temperature range 278-400K. Small tunneling effect was observed with a transmission coefficient ranging from 1,001 to 1,040 which imply no effect on the rate constant values calculated in this study. Difference between rate constants obtained at CBS-QB3 and G3B3 level of theory, in absence of other studies, can't be explained and remain a subject of theoretical research see Fig 5.

The previous studies concerning the reactivity of hydroxyketones with chlorine atoms have been focused on Hydroxyacetone HOCH₂COCH₃. Kinetic and mechanistic studies of the

reaction of Hydroxyacetone with Cl atoms have been carried out by Orlando et al. [Orlando, J. J et al. (1999)] at room temperature using an environmental chamber coupled to a FTIR spectrometry. An average rate constant of $5.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was obtained using three different reference compounds (CH_2O , CH_3OH and C_2H_4). Stoeffler et al. [Stoeffler, C et al. (2013)] recently studied the same reaction using a relative rate technique over a range of temperature of 281 K to 350K. This study was carried out using a multipass simulation chamber coupled to a FTIR spectrometer. Rate constants of $4.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $6.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were obtained at 298K using CH_3OH and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ as reference compounds, respectively. However, only the gas phase reactions of 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) and 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) with Cl atoms were investigated by [Messaadia et al. [Messaadia, L et al. (2013)]. Sleiman et al. [Sleiman, C et al. (2014)] studied the reaction of 3-hydroxy-3-Methyl-2-butanone (3H3M2B) with Cl using the relative method that gives a rate constant of $1.13 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

In a recent paper El dib and coworkers have taken the reaction of 4H4M2P ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) with Chlorine, the results gives up to an experimental rate constant of $7.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The H-atom abstracted on the $-\text{CH}_2$ group appeared to be the dominant channel with a small barrier height [Aslan, L et al. (2017)]. The later reactivity can be compared with the one of 4H2P where the rate constant obtained with the CBS-QB3//B3LYP (6-311G++(2d,pd)) at the same temperature is $1.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The difference may be explained by the fact that 4H2P is a linear Hydroxyketone compared to the ramified structure of 4H4M2P. Compared to the 3H3M2B reaction with OH, the ramified structure implies three reaction paths. The path, involving the Hydrogen of the methyl adjacent to the hydroxyl group, represents the majoritary issue with branching ratio equal to $\sim 52\%$. The preferred hydrogen in the $\text{CH}(\text{OH})$ group in this study, H- abstraction yield a branching ratio of $\sim 99.99\%$. It's important to note that hydrogen abstracted is

substituted by the methyl in the 3H3M2B and 4H4M2P. In the later the theoretical rate obtained gives up to $4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ with a branching ratio of 92% in favor of the H-abstraction from CH₂ group [Aslan, L et al. (2017)].

Positive temperature dependence is observed for the reaction of 4H2P with Cl over the temperature range explored where a significant effect of the temperature on the reactivity may be clearly observed.

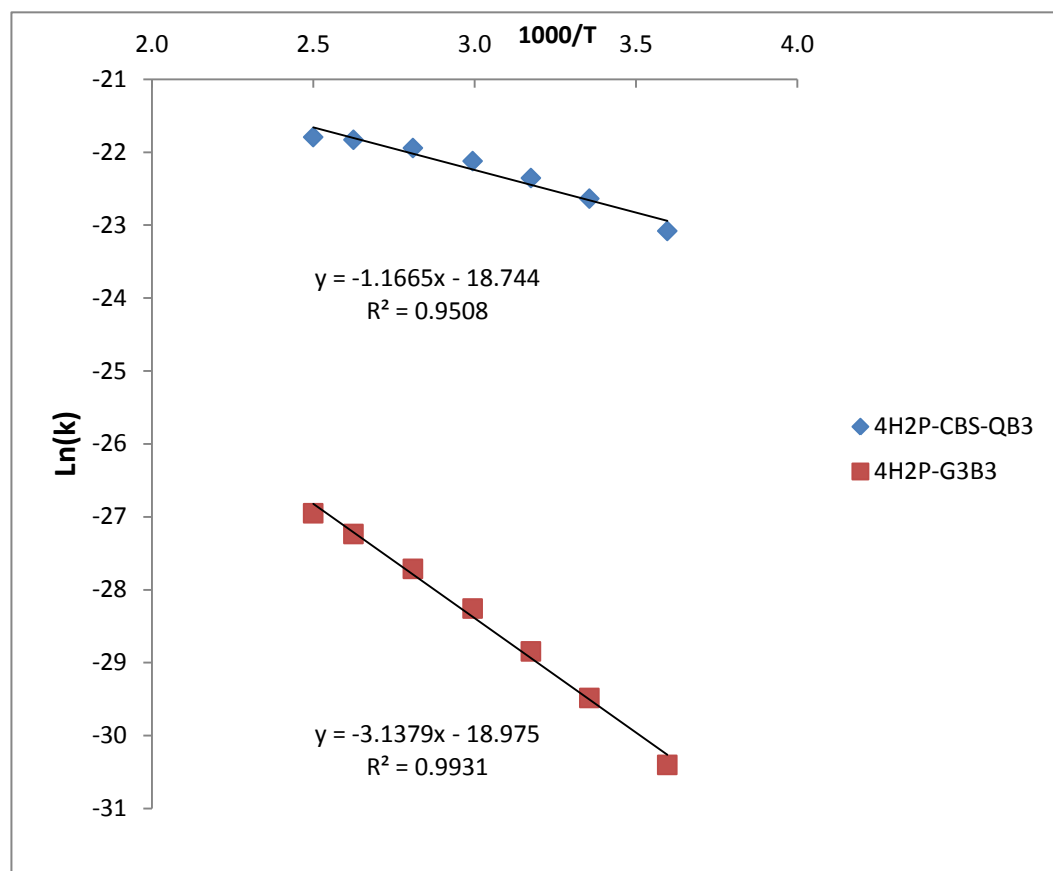


Fig. 5: Arrhenius plot $\ln(k)$ versus $1000/T$ for 4H2P + Cl reaction at CBS-QB3 (blue \blacklozenge) and G3B3 (red \blacksquare).

	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0K)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	D_0 ^{ob}	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298K)$ ^d	$\Delta G_r(298K)$ ^e	img freq ^f
4H2P+CL	-806.093445	-806.154282	-806.095334	-806.105352	-323.23	1836.00	-330.28	0.00	0.00	
CR1	-806.093613	-806.144258	-806.094557	-806.105288	-323.18	1835.95	-330.39	-0.11	6.29	
CR2	-806.097605	-806.148516	-806.098549	-806.109497	-325.83	1838.60	-332.89	-2.61	3.62	
CR3	-806.095216	-806.147282	-806.096160	-806.107225	-324.40	1837.17	-331.39	-1.11	4.39	
CR4	-806.099755	-806.149388	-806.100699	-806.111516	-327.09	1839.86	-334.24	-3.96	3.07	
CR5	-806.118296	-806.167182	-806.119240	-806.129687	-338.50	1851.27	-345.88	-15.59	-8.09	
TS1	-806.085777	-806.135066	-806.086721	-806.096925	-317.94	1830.71	-325.47	4.81	12.06	-1108.13
TS2	-806.075320	-806.124752	-806.076265	-806.086904	-311.65	1824.42	-318.91	11.37	18.53	-1781.9
TS3	-806.069538	-806.118543	-806.070482	-806.080893	-307.88	1820.65	-315.28	15.00	22.43	-1839.37
TS4	-806.032456	-806.078640	-806.033400	-806.042991	-284.09	1796.86	-292.01	38.27	47.47	-723.0
TS5	-806.094881	-806.143888	-806.095825	-806.106393	-323.88	1836.65	-331.18	-0.90	6.52	-1511.24
CP1	-806.099467	-806.140423	-806.099469	-806.110328	-326.35	1839.12	-334.06	-3.78	8.70	
CP2	-806.114374	-806.154512	-806.114373	-806.126980	-336.80	1849.57	-343.42	-13.13	-0.14	
CP3	-806.104532	-806.145596	-806.104532	-806.116427	-330.17	1842.94	-337.24	-6.96	5.45	
CP4	-806.066057	-806.112797	-806.067001	-806.076879	-305.36	1818.13	-313.10	17.19	26.03	
CP5	-806.133946	-806.172031	-806.133945	-806.145337	-348.32	1861.09	-355.70	-25.41	-11.14	
P1	-806.105920	-806.169564	-806.107808	-806.118395	-331.41	1844.18	-338.11	-7.83	-9.59	
P2	-806.108775	-806.173719	-806.107808	-806.118395	-331.41	1844.18	-339.90	-9.62	-12.20	
P3	-806.094685	-806.160097	-806.096573	-806.107900	-324.82	1837.59	-331.06	-0.78	-3.65	
P4	-806.084667	-806.149925	-806.086556	-806.097519	-318.31	1831.08	-324.78	5.51	2.73	
P5	-806.109771	-806.174514	-806.111660	-806.122634	-334.07	1846.84	-340.53	-10.24	-12.70	

Table 1: Energies of reactants and products species involved in the mechanism obtained at CBS-QB3//B3LYP/6-311G++(2d,pd) level: CBS-H enthalpy at 298.15 K. CBS-G Gibbs free energy at 298.15 K. CBS-E energy. CBS (0 K) energy at 0 K. ^a Heat of formation at 0 K in kcal mol⁻¹. ^b Atomization energy in kcal mol⁻¹ at 0 K. ^c Heat of formation at 298.15 K in kcal mol⁻¹. ^d enthalpy of reaction at 298.15 K in kcal mol⁻¹. ^e Gibbs energy of reaction at 298.15 K in kcal mol⁻¹. ^fThe imaginary frequencies for TS's.

	G3B3-H	G3B3-G	G3B3-E	G3B3 (0K)	$\Delta_f H_{0K}^a$	D_0^{ob}	$\Delta_f H_{298K}^c$	$\Delta H_r(298K)^d$	$\Delta G_r(298K)^e$	img freq ^f
4H2P+CL	-806.721303	-806.782531	-806.723192	-806.733398	-316.31	1829.08	-323.26	0.00	0.00	
CR1	-806.721281	-806.772373	-806.722225	-806.733156	-316.16	1828.93	-323.24	0.01	6.37	
CR2	-806.723682	-806.775046	-806.724627	-806.735774	-317.81	1830.58	-324.75	-1.49	4.70	
CR3	-806.721782	-806.774300	-806.722726	-806.733986	-316.68	1829.45	-323.56	-0.30	5.17	
CR4	-806.726818	-806.776903	-806.727762	-806.738781	-319.69	1832.46	-326.72	-3.46	3.53	
CR5	-806.740482	-806.789817	-806.741427	-806.752084	-328.04	1840.81	-335.29	-12.04	-4.57	
TS1	-806.709395	-806.759129	-806.710339	-806.720758	-308.38	1821.15	-315.78	7.47	14.68	-1108.13
TS2	-806.699506	-806.749390	-806.700450	-806.711298	-302.45	1815.22	-309.58	13.68	20.80	-1781.9
TS3	-806.693043	-806.742495	-806.693987	-806.704608	-298.25	1811.02	-305.52	17.73	25.12	-1839.37
TS4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-723.0
TS5	-806.717818	-806.767277	-806.718762	-806.729540	-313.89	1826.66	-321.07	2.19	9.57	-1511.24
CP1	-806.725284	-806.778050	-806.726228	-806.737172	-318.68	1831.45	-325.75	-2.50	2.81	
CP2	-806.734875	-806.787908	-806.735820	-806.747759	-325.33	1838.10	-331.77	-8.52	-3.37	
CP3	-806.723412	-806.777142	-806.724356	-806.736186	-318.06	1830.83	-324.58	-1.32	3.38	
CP4	-806.726818	-806.776903	-806.727762	-806.738781	-319.69	1832.46	-326.72	-3.46	3.53	
CP5	-806.744881	-806.796762	-806.745826	-806.757215	-331.26	1844.03	-338.05	-14.80	-8.93	
P1	-806.731684	-806.795685	-806.733572	-806.744346	-323.18	1835.95	-329.77	-6.51	-8.25	
P2	-806.734084	-806.799380	-806.735972	-806.746989	-324.84	1837.61	-331.28	-8.02	-10.57	
P3	-806.720960	-806.786750	-806.722849	-806.734360	-316.92	1829.69	-323.04	0.22	-2.65	
P4	-806.710883	-806.776493	-806.712771	-806.723907	-310.36	1823.13	-316.72	6.54	3.79	
P5	-806.735202	-806.800301	-806.737090	-806.748238	-325.63	1838.40	-331.98	-8.72	-11.15	

Table 2: Energies of reactants and products species involved in the mechanism obtained at G3B3//B3LYP/6-311G++(2d,pd) level : CBS-H enthalpy at 298.15 K. CBS-G Gibbs free energy at 298.15 K. CBS-E energy. CBS (0 K) energy at 0 K. ^a Heat of formation at 0 K in kcal mol⁻¹. ^b Atomization energy in kcal mol⁻¹ at 0 K. ^c Heat of formation at 298.15 K in kcal mol⁻¹. ^d enthalpy of reaction at 298.15 K in kcal mol⁻¹. Gibbs energy of reaction at 298.15 K in kcal mol⁻¹. ^fThe imaginary frequencies for TS's. *for G3B3, TS4 calculation encountered convergence problems

T	k_I	k_{II}	k_{III}	k_V	k	β_V
278	3.53×10^{-32}	1.73×10^{-18}	3.54×10^{-27}	9.46×10^{-11}	9.46×10^{-11}	0.999
298	9.02×10^{-31}	8.61×10^{-18}	7.68×10^{-26}	1.47×10^{-10}	1.47×10^{-10}	0.999
315	1.02×10^{-29}	2.73×10^{-17}	7.33×10^{-25}	1.96×10^{-10}	1.96×10^{-10}	0.999
334	1.13×10^{-28}	8.20×10^{-17}	6.60×10^{-24}	2.47×10^{-10}	2.47×10^{-10}	0.999
356	1.32×10^{-27}	2.39×10^{-16}	5.89×10^{-23}	2.95×10^{-10}	2.95×10^{-10}	0.999
381	1.51×10^{-26}	6.53×10^{-16}	4.86×10^{-22}	3.30×10^{-10}	3.30×10^{-10}	0.999
400	7.86×10^{-26}	1.24×10^{-15}	1.94×10^{-21}	3.43×10^{-10}	3.43×10^{-10}	0.999

Table 3: Rate constants ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) and branching ratio (β_4) within the temperature range 278–400 for reaction $4\text{H}2\text{P} + \text{Cl}$ at CBS-QB3//B3LYP/6-311G++(2d,pd) level. β_V is the branching ratio of the majoritary channel

T	k_I	k_{II}	k_{III}	k_V	k	β_V
278	3.23×10^{-27}	8.57×10^{-20}	3.19×10^{-26}	6.25×10^{-14}	6.25×10^{-14}	0.999
298	4.22×10^{-26}	5.58×10^{-19}	6.65×10^{-25}	1.57×10^{-13}	1.57×10^{-13}	0.999
315	2.82×10^{-25}	2.16×10^{-18}	6.17×10^{-24}	2.97×10^{-13}	2.97×10^{-13}	0.999
334	1.84×10^{-24}	7.93×10^{-18}	5.39×10^{-23}	5.34×10^{-13}	5.34×10^{-13}	0.999
356	1.23×10^{-23}	2.83×10^{-17}	4.67×10^{-22}	9.20×10^{-13}	9.20×10^{-13}	0.999
381	8.06×10^{-23}	9.39×10^{-17}	3.72×10^{-21}	1.48×10^{-12}	1.48×10^{-12}	0.999
400	2.84×10^{-22}	2.03×10^{-16}	1.44×10^{-20}	1.97×10^{-12}	1.97×10^{-12}	0.999

Table 4: Rate constants ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) and branching ratio (β_4) within the temperature range 278–400 for reaction $4\text{H}2\text{P} + \text{Cl}$ at G3B3//B3LYP/6-311G++(2d,pd) level. β_V is the branching ratio of the majoritary channel

6. Conclusion

This study represents the first theoretical determination of the rate coefficient and detailed mechanism for the reaction of Cl atom with 4H2P (4-hydroxy-2-pentanone) over the temperature range 278-400 K. This contribution has been carried out using DFT and complete basis set methods (CBS-QB3 and G3B3), exposed as the most efficient and accurate computational methods. The reaction of 4H2P with Cl are exothermic exoergonic and the mechanism is preferentially the H-abstraction of the C-H bond from the group -CH(OH) with a branching ratio approaching 100%. The proposed mechanism is comforted with the results of El dib and coworkers for reactions of 3H3M2B and 4H4M2P with chlorine. The rate constant obtained in this study is in the order of those obtained by El Dib and coworkers. The same conclusion can be drawn concerning the 4H2P compared to the 4H4M2P for which theoretical and experimental value is obtained. Positive temperature dependence is observed for the reaction of 4H2P with Cl over the range explored whereas in the case of 4H4M2P slight negative temperature effect was observed. The rate constants determined in this study gives a troposphere lifetime of ~ 5 to 15 days. This reaction could have a role in the chemistry of the troposphere at local and regional scale.

PARTIE II

LA RÉACTION ATMOSPHERIQUE DU

4-HYDROXY-2-PENTANONE (4H2P)

AVEC LES RADICAUX: OH, NO₃, HO₂ ET

O₃

III.1. Réaction de 4-hydroxy-2-pentanone avec les radicaux OH et NO₃

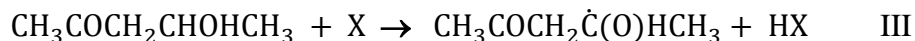
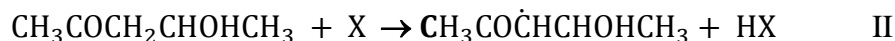
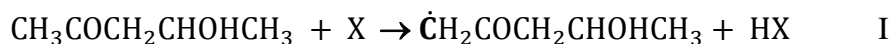
A notre connaissance et jusqu'à présent, aucune étude théorique n'a été effectuée concernant les réactions du 4H2P avec le radical OH et avec NO₃. Le présent travail rapporte la première étude théorique concernant la cinétique des réactions d'OH et NO₃ avec 4H2P. Le but de ce travail est de fournir des données cinétiques et d'estimer les rapports de ramification pour les différentes voies contribuant aux réactions globales et d'établir une étude thermochimique de la réaction des hydroxycétone étudiés afin d'enrichir la base de données thermodynamiques et cinétiques. Cette hydroxycétone est sous forme liquide incolore à faible pression de vapeur qui rend son étude difficile en phase gazeuse. Peu d'information existe sur les caractéristiques de ce composé. Ce qui justifie l'entreprise de cette étude théorique. Il s'agit d'étudier les réactions impliquant la molécule dont la structure est la suivante :



4-hydroxy-2-pentanone

Le calcul effectué montre une compétition entre cinq voies d'abstraction-H (Réaction I-V) :

- ✓ C-H du groupe CH₃C(O)- adjacent à la fonction cétone (-C(O)-) du 4H2P [H2].
- ✓ C-H du groupe -CH₂- de 4H2P [H6].
- ✓ C-H du -CH₃ adjacent au groupe CH(OH) [H9].
- ✓ H de l'hydroxyle du groupe CH (OH) [H16].
- ✓ C-H du groupe CH(OH) de 4H2P [H17] (Figure III.1).



Avec (X : OH, NO₃, HO₂ et O₃)

Les TS impliqués sont caractérisés par un alignement quasi linéaire du carbone portant l'hydrogène à abstraire, l'oxygène du radical OH et de NO₃. Les différentes voies d'abstraction-H passent par trois étapes. Dans la première étape, le radical se rapproche de l'atome H à extraire, formant un complexe intermédiaire (CR: réactif complexe) plus stable énergétiquement que les réactifs. Dans la deuxième étape de la réaction, le complexe intermédiaire se dissocie pour former un complexe intermédiaire (CP: product complex).

Les valeurs des énergies des réactants et produits impliquées dans la réaction 4H2P avec OH et NO₃ sont calculées en utilisant les annexes (1-4).

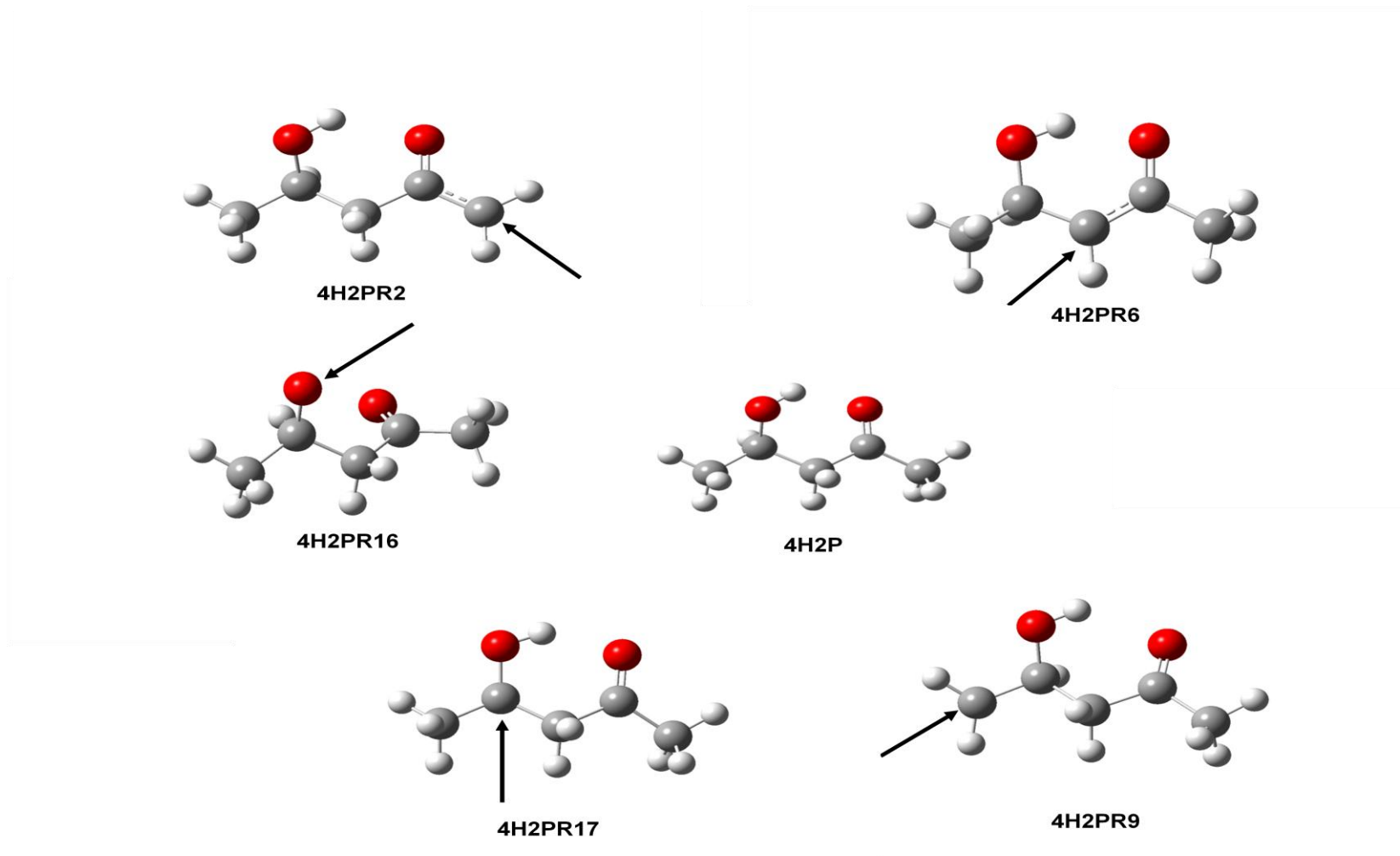


Figure III.1: Les différents voies d'abstraction-H des groupes (CH₃C(O)-), -CH₂-, CH(OH)- et -CH₃ pour 4H2P

III.1.1. La réaction avec OH

Les valeurs des énergies sont résumées dans (Tableaux III.1-2). Ces tableaux ont été obtenus en utilisant les annexes (1-4) pour la réaction de 4H2P avec OH.

La réaction est globalement spontanée (Figure II.5) d'après les valeurs des tableaux (III.1-2), ce qui justifie que le calcul cinétique est sans intérêt pour la réaction de 4H2P avec OH pour les deux méthodes CBS-QB3 et G3B3.

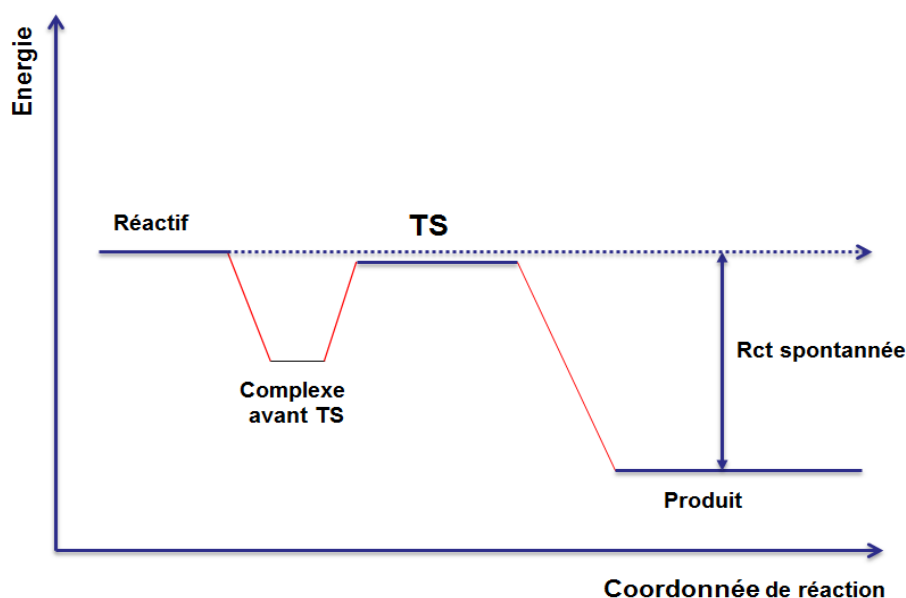


Figure II.5: Profil énergétique dans ce cas ; $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$

III.1.1.1. Chemin1 : Abstraction du groupe CH₃CO-

L'abstraction H dans ce chemin concerne un atome d'hydrogène des liaisons C-H du groupe CH₃CO- adjacent à la fonction cétone (-C(O)-) de 4H2P, les distances dans cet état de transition TS2 sont, respectivement, ~ 1.219 et ~ 1.308 Å. Le processus de réaction est exothermique et exergonique et implique une barrière énergétique de ~ 0.71 (**2.41**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction de ~ 22.69 (**21.86**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs de ~ 23.20 (**22.37**) kcal / mol (les italiques entre parenthèses représentent la barrière d'énergie au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd)) [Tab (III.1-2), Fig (III.2)].

III.1.1.2. Chemin2 : Abstraction du groupe -CH₂-

Dans ce chemin, l'hydrogène dans le processus d'abstraction H est l'atome H dans la liaison C-H du groupe -CH₂- de 4H2P. Les distances dans l'état de transition TS6 sont, respectivement, ~ 1.258 et ~ 1.254 Å. Le processus de réaction est également exothermique et exergonique.

Cette réaction implique un état de transition TS6 avec une barrière d'énergie d'environ 2.67 (**0.73**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ 24.48 (**23.36**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ 25.81 (**24.69**) kcal / mol (les italiques entre parenthèses représentent la barrière d'énergie au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G++ (2d, pd)) [Tab (III.1-2), Fig (III.2)].

III.1.1.3. Chemin3 : Abstraction du groupe -CH₃

L'abstraction H dans ce chemin implique un hydrogène des liaisons C-H du groupe -CH₃ adjacent au groupe -CH(OH). Pour l'état de transition TS9, les distances de liaison sont respectivement de ~ 1,216 et ~ 1,323 Å. Cette réaction implique une barrière énergétique de ~ 0,92 (**0,71**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction de ~ 15,13 (**15,64**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs de ~ 17.26 (**16.76**) kcal / mol. Le processus de réaction est exothermique et exergonique.

III.1.1.4. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

Pour le chemin concernant l'abstraction de l'hydrogène de l'hydroxyle du groupe CH (OH), les distances dans l'état de transition TS16 sont, respectivement, ~ 1.101 et ~1.248 Å. Le processus de réaction est également exothermique et exergonique. Cette réaction implique un état de transition TS16 avec une barrière d'énergie d'environ 3.24 (**6.22**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ 9.35 (**8.80**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ 10.88 (**10.33**) kcal / mol (les italiques entre parenthèses représentent la barrière d'énergie au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G++ (2d, pd)) [Tab (III.1-2), Fig (III.2)].

III.1.1.5. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

L'abstraction de l'hydrogène unique est l'atome H dans la liaison C-H du groupe CH(OH) de 4H2P, le TS à cette position ne correspond pas à une valeur du gradient appréciable (RMS≈0), ce TS n'est pas localisable à ce niveau de calcul et avec cette fonctionnelle (CBS-QB3 // B3LYP / 6-311G ++ (2d, pd) et Au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311G ++ (2d, pd)).

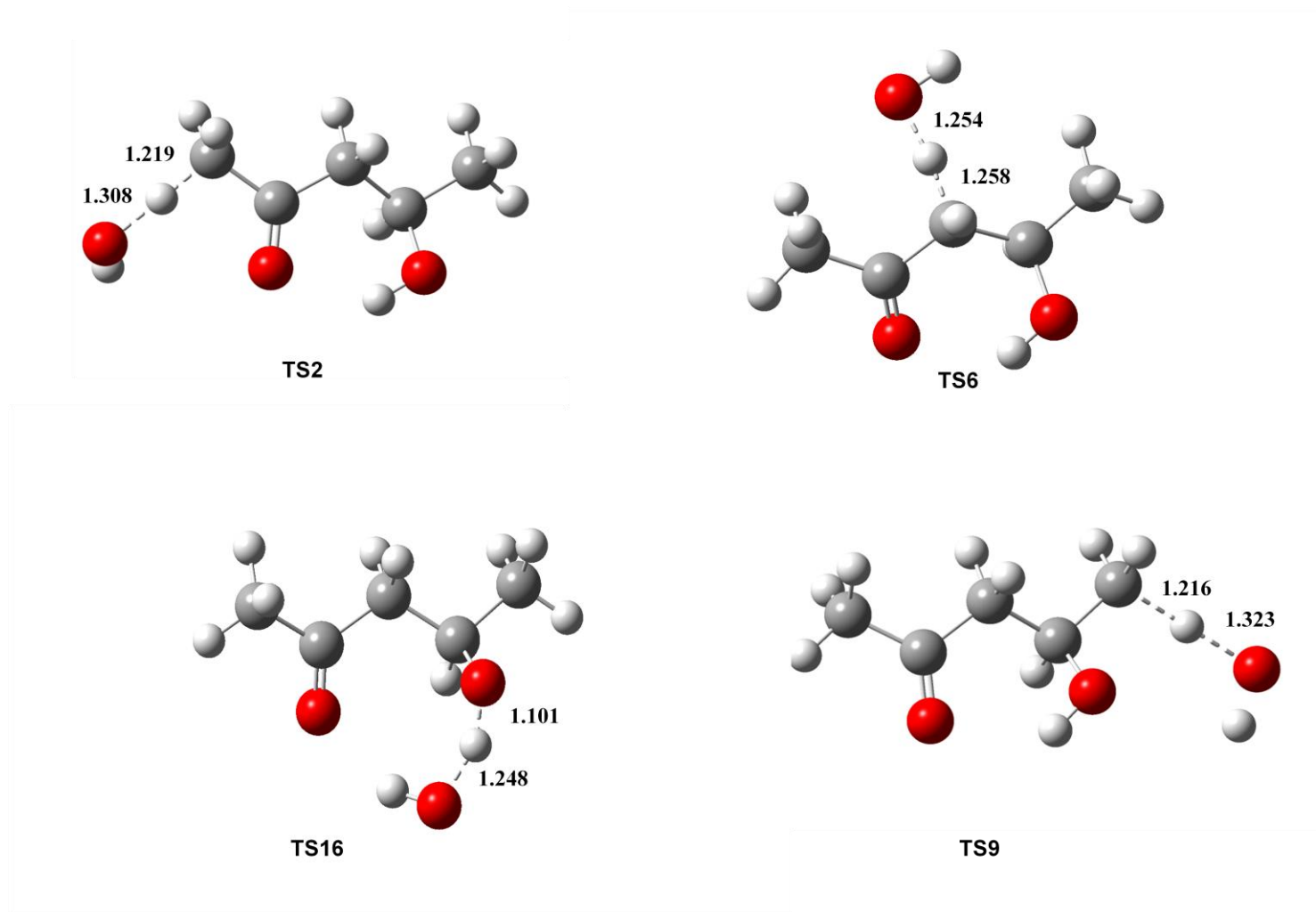


Figure III.2: Structures des TS (4H2P+OH) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom

Tableau III.1: Énergies des réactifs, TS et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (4H2P+OH) au Niveau CBS-QB3//B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 2 98,15 K (u.a). CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a). CBS-E Energy (u.a).CBS (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	CBS-H (ua)	CBS-G (ua)	CBS-E (ua)	CBS (0K) (ua)	$\Delta_f H^\circ 0 \text{ K}^a$	D0 ^{ob}	$\Delta_f H^\circ 298 \text{ K}^c$	$\Delta H_r(298\text{K})^d$	$\Delta G_r(298\text{K})^e$	Freq (cm-1) ^f
4H2P+OH	-422.058592	-422.121653	-422.06048	-422.071447	-89.23	1684.03	-96.65	0.00	0.00	
CR2	-422.059786	-422.106268	-422.06073	-422.070687	-88.76	1683.56	-97.40	-0.75	9.65	
CR 6	-422.063829	-422.111748	-422.064774	-422.075262	-91.63	1686.43	-99.93	-3.29	6.22	
CR 9	-422.063829	-422.111748	-422.064774	-422.075262	-91.63	1686.43	-99.93	-3.29	6.22	
CR16	-422.059786	-422.106268	-422.06073	-422.070687	-88.76	1683.56	-97.40	-0.75	9.65	
TS2	-422.057457	-422.106811	-422.058401	-422.068938	-87.66	1682.46	-95.94	0.71	9.31	-1069.3
TS6	-422.062849	-422.111025	-422.063793	-422.07444	-91.11	1685.91	-99.32	-2.67	6.67	-1348.15
TS9	-422.060058	-422.108234	-422.061002	-422.07140	-89.20	1684.00	-97.57	-0.92	8.42	-951.89
TS16	-422.053435	-422.10157	-422.054379	-422.064831	-85.08	1679.88	-93.41	3.24	12.60	-1328.95
TS17	/	/	/	/	/	/	/	/	/	ne converge pas
CP2	-422.084123	-422.131351	-422.085068	-422.09524	-104.16	1698.96	-112.67	-16.02	-6.09	
CP 6	-422.085281	-422.133576	-422.086225	-422.096964	-105.25	1700.05	-113.39	-16.75	-7.48	
CP 9	-422.071167	-422.118809	-422.072112	-422.082282	-96.03	1690.83	-104.54	-7.89	1.78	
CP 16	-422.064159	-422.110538	-422.065103	-422.075077	-91.51	1686.31	-100.14	-3.49	6.97	
P2	-422.094744	-422.158629	-422.096633	-422.107695	-111.98	1706.78	-119.33	-22.69	-23.20	
P6	-422.097599	-422.162784	-422.099489	-422.110805	-113.93	1708.73	-121.12	-24.48	-25.81	
P9	-422.083509	-422.149162	-422.085398	-422.097200	-105.39	1700.19	-112.28	-15.64	-17.26	
P16	-422.073491	-422.13899	-422.075381	-422.086819	-98.88	1693.68	-106.00	-9.35	-10.88	
P17	-422.098595	-422.163579	-422.100485	-422.111934	-114.64	1709.44	-121.75	-25.10	-26.31	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

Tableau III.2: Énergies des réactifs, TS et produits des espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (4H2P+OH) au Niveau G3B3 // B3LYP / 6-311G ++ (2d, pd): G3B3-H enthalpie à 298,15 K (u.a). G3B3-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a). G3B3-E Energie (u.a). G3B3(0 K)

Energie à 0 K (u.a) .

STRUCTURE	G3B3-H (ua)	G3B3-G (ua)	G3B3-E (ua)	G3B3 (0K) (ua)	$\Delta_f H^\circ 0 K^a$	$D0^{ob}$	$\Delta_f H^\circ 298 K^c$	$\Delta H_r(298K)^d$	$\Delta G_r(298K)^e$	Freq (cm-1) ^f
4H2P+OH	-422.423948	-422.487373	-422.425837	-422.436986	-90.62	1685.42	-97.92	0.00	0.00	
CR2	-422.424587	-422.471517	-422.425531	-422.435714	-89.82	1684.62	-98.32	-0.40	9.95	
CR6	-422.429161	-422.477545	-422.430106	-422.440819	-93.03	1687.83	-101.19	-3.27	6.17	
CR9	-422.429161	-422.477545	-422.430106	-422.440819	-93.03	1687.83	-101.19	-3.27	6.17	
CR16	-422.424587	-422.471517	-422.425531	-422.435714	-89.82	1684.62	-98.32	-0.40	9.95	
TS2	-422.420109	-422.469926	-422.421054	-422.431813	-87.38	1682.18	-95.51	2.41	10.95	-1069.3
TS6	-422.425115	-422.473762	-422.426059	-422.436933	-90.59	1685.39	-98.65	-0.73	8.54	-1348.15
TS9	-422.422824	-422.471457	-422.423768	-422.434386	-88.99	1683.79	-97.22	0.71	9.99	-951.89
TS16	-422.414036	-422.462626	-422.41498	-422.425649	-83.51	1678.31	-91.70	6.22	15.53	-1328.95
TS17	/	/	/	/	/	/	/	/	/	ne converge pas
CP2	-422.448109	-422.495807	-422.449053	-422.459467	-104.73	1699.53	-113.08	-15.16	-5.25	
CP6	-422.449456	-422.498228	-422.45040	-422.461369	-105.92	1700.72	-113.93	-16.01	-6.81	
CP9	-422.435117	-422.483216	-422.436061	-422.44646	-96.57	1691.37	-104.93	-7.01	2.61	
CP16	-422.428401	-422.475225	-422.429345	-422.439541	-92.23	1687.03	-100.72	-2.79	7.62	
P2	-422.45878	-422.523021	-422.460668	-422.471919	-112.54	1707.34	-119.78	-21.86	-22.37	
P6	-422.46118	-422.526716	-422.463068	-422.474562	-114.20	1709.00	-121.28	-23.36	-24.69	
P9	-422.448056	-422.514086	-422.449945	-422.461933	-106.28	1701.08	-113.05	-15.13	-16.76	
P16	-422.437979	-422.503829	-422.439867	-422.45148	-99.72	1694.52	-106.73	-8.80	-10.33	
P17	-422.462298	-422.527637	-422.464186	-422.475811	-114.99	1709.79	-121.99	-24.07	-25.27	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

III.1.2. La réaction avec NO₃

Les figures (Figures III.3-4) montrent les géométries optimisées des complexes après TS (CP) et les TS pour la réaction du 4H2P + NO₃ impliqués au mécanisme réactionnel.

Le Tableau III.4 rassemble les énergies des réactifs et des espèces de produits impliqués dans le mécanisme. La molécule 4H2P subit également un transfert d'hydrogène (H2 de la liaison C-H du groupe -CH₃CO- adjacent au groupe cétone, H6 dans la liaison C-H du groupe -CH₂- par la formation des complexes et des TS.

L'abstraction H de la liaison C-H du groupe CH(OH)- de 4H2P, le TS à cette position ne correspond pas à une valeur du gradient appréciable (RMS \approx 0), ce TS n'est pas localisable à ce niveau de calcul et avec cette fonctionnelle CBS-QB3 // B3LYP / 6- 311 ++ G (2d, pd), et par conséquent cette voie n'est pas prise en compte dans le calcul cinétique.

Pour les espèces de la réaction 4H2P avec NO₃ au Niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd) les calculs ne convergent pas.

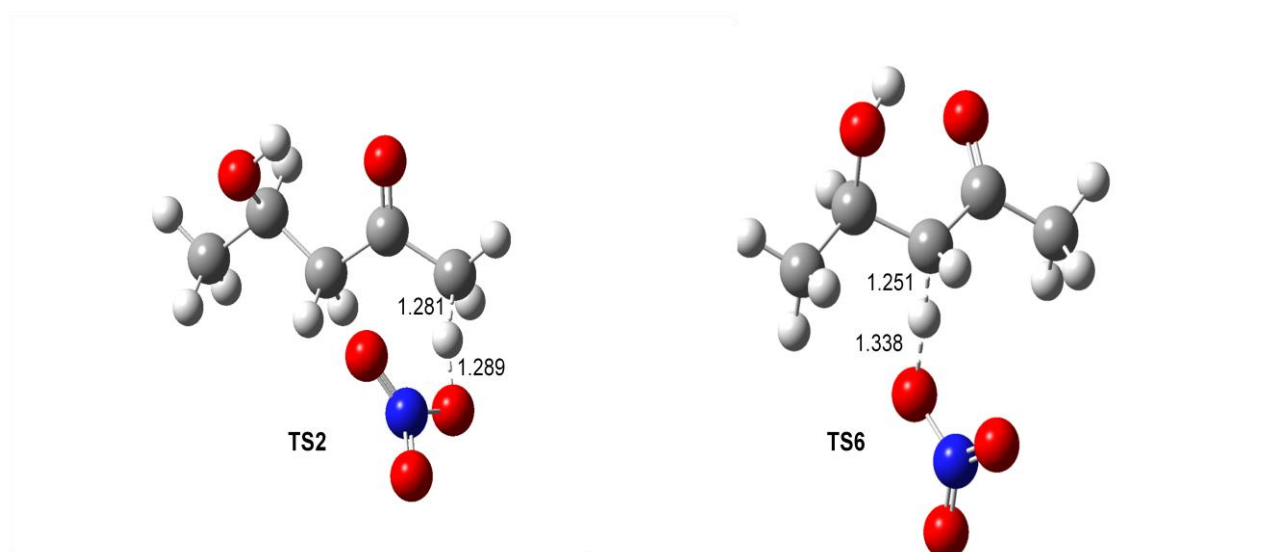


Figure III.3: Structures des TS (4H2P+NO₃) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom

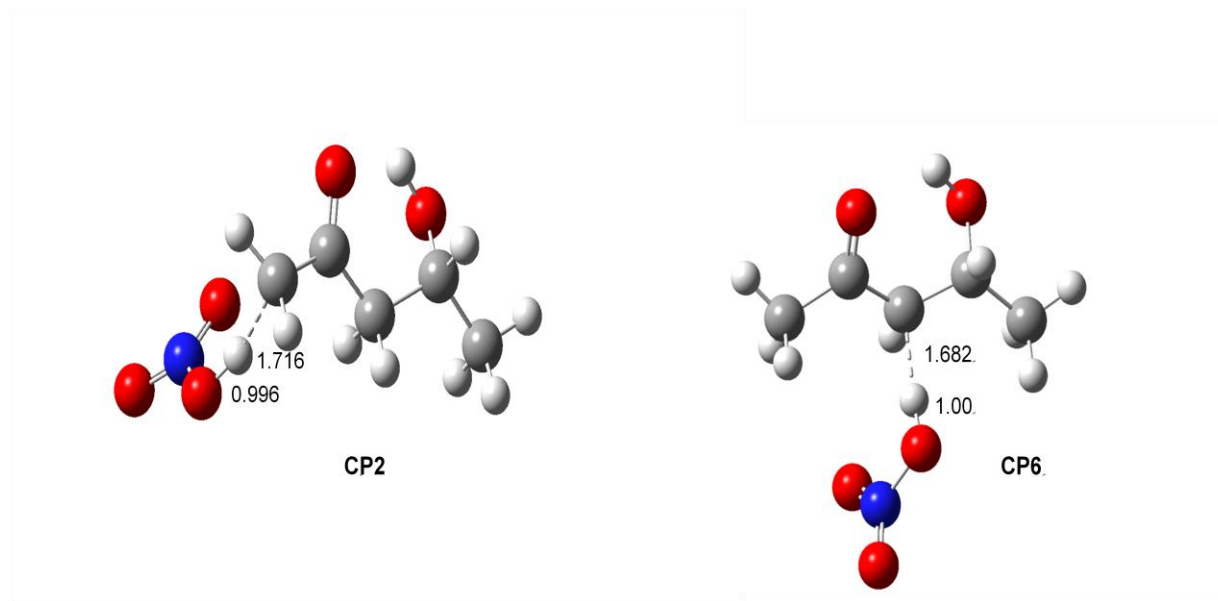


Figure III.4: Structures de complexes après TS (4H2P+NO₃) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.

III.1.2.1. Chemin1 : Abstraction du groupe CH₃CO-

L'abstraction H dans ce chemin concerne un atome d'hydrogène des liaisons C-H du groupe –CH₃CO- adjacent à la fonction cétone (-C(O)-) du 4H2P. Le complexe de produits CP2 comprend une liaison d'hydrogène intermoléculaire intermédiaire entre le site radical carbone du groupe CH₃CO- et HNO₃ avec une distance de liaison de ~ 1.716 Å, les distances dans l'état de transition TS2 sont respectivement, ~ 1.281 et ~ 1.289 Å. Le complexe de produit CP6 par dissociation de la liaison intermoléculaire hydrogène donne naissance au produit R2 et HNO₃. Le processus de réaction est exothermique et endergonique. Cette réaction implique un état de transition TS2 avec une barrière d'énergie d'environ 11.02 kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ ~ 0.57 kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ ~ 0.59 kcal / mol [Tab (III.3), Fig (III.3-4)].

Tableau III.3: Énergies des réactifs et produits des espèces impliquées dans le mécanisme obtenu 4H2P+NO₃ au Niveau CBS-QB3// B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K (u.a). CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a). CBS-E Energy (u.a).CBS (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	CBS-H (ua)	CBS-G (ua)	CBS-E (ua)	CBS (0K) (ua)	$\Delta_f H_{0K}^a$	D_0^{ob}	$\Delta_f H_{298K}^c$	$\Delta H_r(298K)^d$	$\Delta G_r(298K)^e$	Freq (cm-1) ^f
4H2P+NO ₃	-626.328198	-626.402558	-626.330086	-626.34263	-142.61	1916.29	-151.14	0.00	0.00	
CR2	-626.328198	-626.402558	-626.330086	-626.34263	-142.61	1916.29	-151.14	0.00	0.00	
CR6	-626.328198	-626.402558	-626.330086	-626.34263	-142.61	1916.29	-151.14	0.00	0.00	
TS2	-626.310631	-626.367269	-626.311576	-626.324439	-131.19	1904.87	-140.12	11.02	22.14	-1529.92
TS6	-626.315318	-626.372288	-626.316262	-626.329478	-134.35	1908.03	-143.06	8.08	18.99	-1132.22
TS17	/	/	/	/	/	/	/	/	/	ne converge pas
CP2	-626.327495	-626.383785	-626.328439	-626.341605	-141.96	1915.64	-150.70	0.44	11.78	
CP6	-626.333831	-626.391308	-626.334775	-626.348442	-146.25	1919.93	-154.68	-3.53	7.06	
P2	-626.329103	-626.401616	-626.330991	-626.342659	-142.63	1916.31	-151.71	-0.57	0.59	
P6	-626.331958	-626.405771	-626.333847	-626.345769	-144.58	1918.26	-153.50	-2.36	-2.02	
P9	-626.317868	-626.392149	-626.319756	-626.332164	-136.04	1909.72	-144.66	6.48	6.53	
P16	-626.30785	-626.381977	-626.309739	-626.321783	-129.53	1903.21	-138.37	12.8	12.9	
P17	-626.332954	-626.406566	-626.334843	-626.346898	-145.29	1918.97	-154.13	-3.0	-2.5	

^a chaleur de formation at 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

III.1.2.2. Chemin2 : Abstraction du groupe -CH₂-

Dans ce chemin, l'hydrogène dans le processus d'abstraction H est l'atome H dans la liaison C-H du groupe -CH₂- de 4H2P. Les distances de liaison de TS6 sont respectivement de ~ 1,251 et ~ 1,338 Å. Cette réaction implique une barrière énergétique d'environ 8,08 kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ 2,36 kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ 2,02 kcal / mol. Le processus de réaction est exothermique et exergonique. Le complexe de produit CP6, qui donne naissance au produit P6, comprend une liaison intermoléculaire entre le site radical carbone du groupe -CH₂- et H₂O avec une distance de liaison similaire de ~ 1,682 Å [Tab (III.3), Fig (III.3-4)].

III. 1.2.3. Chemin3 : Abstraction du groupe -CH₃

L'abstraction H dans ce chemin implique un hydrogène des liaisons C-H du -CH₃ adjacent au groupe CH(OH). Pour ce chemin, les abstractions H sont endothermiques et endergoniques. L'optimisation du calcul n'a pas été prise en compte dans les calculs cinétiques [Tab (III.3), Fig (III.3-4)].

III. 1.2.4. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

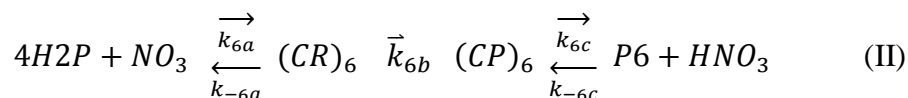
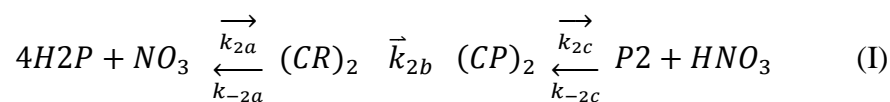
Pour le chemin concernant l'abstraction de l'hydrogène de l'hydroxyle du groupe CH (OH), les abstractions H sont endothermiques et endergoniques. L'optimisation du calcul n'a pas été prise en compte dans les calculs cinétiques [Tab (III.3), Fig (III.3-4)].

III. 1.2.5. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

Dans ce chemin, l'hydrogène unique impliqué dans le processus d'abstraction H est l'atome H dans la liaison C-H du groupe CH(OH) de 4H2P. Le processus de réaction est endothermique et endergonique, par conséquent cette voie n'a pas été prise en compte dans les calculs cinétiques [Tab (III.3), Fig (III.3-4)].

III. 1.2.6 Cinétique

Le mécanisme réactionnel d'abstraction d'hydrogène de l'hydroxycétone (4H2P) par le radical atmosphérique NO₃ est considéré comme une compétition entre deux abstractions-H comme suit:



k_{2a} , k_{6a} sont les constantes de vitesses et k_{-2a} , k_{-6a} sont les constantes de vitesses inverses pour la première étape, et k_{2b} , k_{6b} sont les constantes de vitesses correspondant à la deuxième étape respectivement pour la voie I, II. k_{2c} et k_{6c} sont les constantes de vitesses et k_{-2c} , k_{-6c} sont les constantes de vitesses inverses pour la dernière étape. Sur la base de ces hypothèses, les constantes de vitesse des voies I et II (k_I , k_{II}) peuvent être exprimées comme suit:

$$k_I = k_{eq2a} \times k_{2b} \times k_{eq2c} \quad (a)$$

$$k_{II} = k_{eq6a} \times k_{6b} \times k_{eq6c} \quad (b)$$

Où k_{eq} (eqs a et b) sont les constantes d'équilibre entre les réactifs et les produits pour la voie I vers la voie II, respectivement.

Dans ce cas, la constante de vitesse globale (eq c) et les rapports de branchement (eq d) obtenus à partir de la simulation cinétique théorique sont calculés comme suit :

$$k = k_I + k_{II} \quad (c)$$

$$\beta_I = \frac{k_I}{k_I + k_{II}} \quad \text{et} \quad \beta_{II} = 1 - \beta_I \quad (d)$$

III.1.2.7 Résultats et discussion

Les résultats obtenus selon la réaction 4H2P avec le radical NO₃ montrent que la voie mécanistique dominante implique l'abstraction d'un atome hydrogène des liaisons C-H du groupe CH₃CO- adjacent à la fonction cétone (-C(O)), qui passe par l'état de transition TS2 et correspondant aux valeurs du rapport de branchement β_I varient entre 0.999 et 1 dans la gamme de température 278-400 K. Pour l'atome H dans la liaison C-H du groupe -CH₂-, la valeur de constante de vitesse est négligeable par rapport à k_I (tableau III.4). Une dépendance positive significative à la température est observée pour k. L'ajustement linéaire des moindres carrés de tous les points de données est fourni par le calcul à différentes températures conduit à l'expression d'Arrhenius (éq e) et de Kooji (éq f) suivante en cm³ molécule⁻¹s⁻¹ à CBS-QB3.

$$k(T) = 1,27 \times 10^{-10} \exp(-226.4/T) \quad (e)$$

$$k(T) = 1,08 \times 10^{-11} \times T^{0.36} \exp(-106.23/T) \quad (f)$$

Tableau III.4: Les constantes de vitesse (cm³ molécule⁻¹s⁻¹) et le rapport de branchement (β_I) dans la gamme de température 278-400 pour la réaction 4H2P + NO₃ au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd): β_I est le rapport de branchement du voie majoritaire.

T	k _I	k _{II}	k _{overall}	β _I
278	5.65 x 10 ⁻¹¹	1.27 x 10 ⁻¹⁹	5.65 x 10 ⁻¹¹	0.999
298	5.95 x 10 ⁻¹¹	5.20 x 10 ⁻¹⁹	5.95 x 10 ⁻¹¹	0.999
315	6.19 x 10 ⁻¹¹	1.50 x 10 ⁻¹⁸	6.19 x 10 ⁻¹¹	0.999
334	6.44 x 10 ⁻¹¹	4.32 x 10 ⁻¹⁸	6.44 x 10 ⁻¹¹	0.999
356	6.72 x 10 ⁻¹¹	1.28 x 10 ⁻¹⁷	6.72 x 10 ⁻¹¹	0.999
381	7.02 x 10 ⁻¹¹	3.79 x 10 ⁻¹⁷	7.02 x 10 ⁻¹¹	0.999
400	7.25 x 10 ⁻¹¹	7.90 x 10 ⁻¹⁷	7.25 x 10 ⁻¹¹	0.999

Les calculs des coefficients de transmission utilisant les formalismes de Wigner, Skodje et Truhlar, ont été obtenus dans la gamme de température 278-400 K voir (annexes 10-11). Un faible effet tunnel a été observé avec un coefficient de transmission compris entre 1.006 et 1.027, ce qui implique effet sur les valeurs constantes de taux calculées dans cette étude (figure III.5).

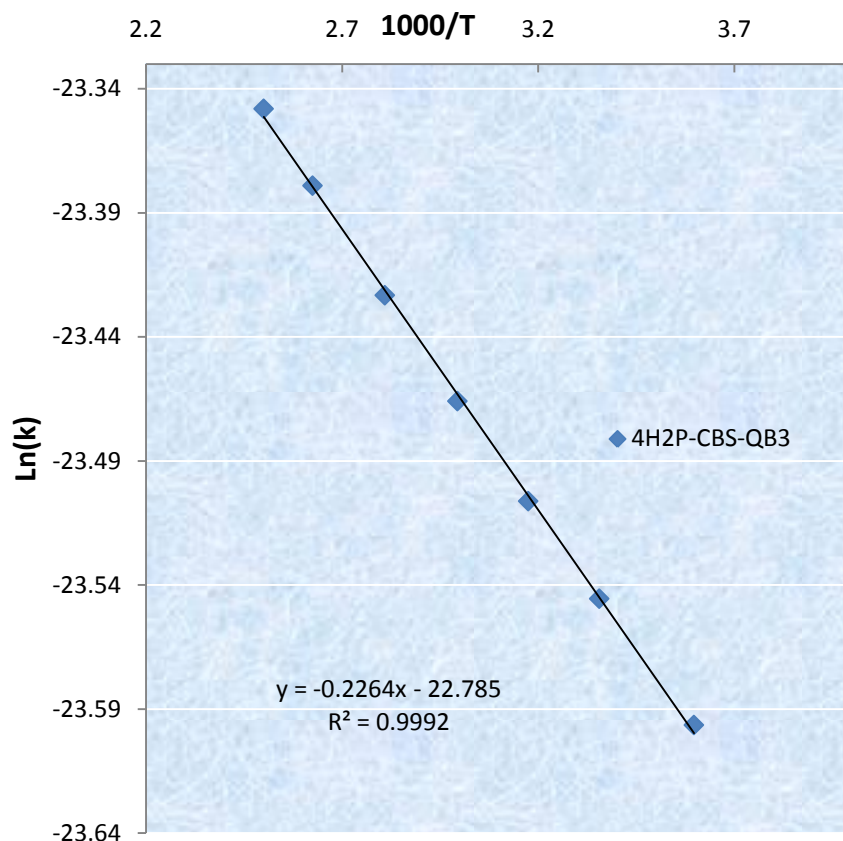


Figure III.5: fit d'Arrhenius; $\ln k$ en fonction de $1000/T$ à différentes températures 278-400 pour la réaction $4H2P + NO_3$ au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd).

Des études cinétiques et mécanistiques de la réaction de l'hydroxyacétone (CH_3COCH_2OH) avec des radicaux NO_3 ont été réalisées par [Messadia, 2013] à la température ambiante en utilisant une spectrométrie FTIR. Une constante de vitesse de $2,56 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été obtenue en utilisant un composé de référence (Heptyne).

[Aschmann et al. 2000] ont mesuré la constante de vitesse de la réaction du 4H2B ($CH_3C(O)CH_2CH_2(OH)$) avec NO_3 en phase gazeuse à une pression d'air 740 Torr et en fonction de la température (294 ± 2) K. Ils ont obtenu une valeur égale à $k_{NO_3} < 2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La réactivité ultérieure peut être comparée à celle de 4H2P ($CH_3C(O)CH_2CH(OH)CH_3$), où la constante de vitesse obtenue au niveau CBS-QB3 // B3LYP (6-311G ++ (2d, pd)) à 289 K est de $5,95 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La différence peut s'expliquer par le fait que 4H2P est un Hydroxycétone d'une chaîne carbonée linéaire plus grande par rapport à la structure de 4H2B.

La voie mécanistique dominante de la réaction du 4H2P avec le radical NO₃ implique l'abstraction de l'atome H des liaisons C-H du groupe CH₃C(O)- adjacent à la fonction cétone (-C(O)).

On observe une dépendance positive en température pour la réaction du 4H2P avec NO₃ sur la gamme de température explorée où un effet significatif de la température sur la réactivité peut être clairement observé.

III.2. Réaction de 4H2P avec les radicaux atmosphériques HO₂ et O₃.

L'un des objectifs principal de cette thèse est de déterminer la constante de vitesse de réactions entre 4H2P et les radicaux atmosphériques HO₂ et O₃ afin de mieux comprendre les processus de destruction et de formation de ces molécules dans les milieux naturels où elles sont présentes, les études théoriques sont nécessaires pour fournir une compréhension du mécanisme. Ce travail constitue la première étude sur la cinétique de la réaction de 4H2P avec les radicaux HO₂ et O₃, ces réactions montre que les cinq sites d'abstraction possible sont des mécanismes fortement endothermiques et endergoniques (voir tableaux III.5-8).

La dégradation atmosphérique de ces composés (hydroxycétones) avec HO₂ et O₃ en phase gazeuse n'est pas bien connue, elle est presque négligeable pour HO₂ et elle nécessite des études supplémentaires.

✚ $\Delta G_r \gg 0$ cela signifie que la réaction est fortement endergonique, aucun intérêts pour la cinétique atmosphérique.

✚ $\Delta H_r \gg 0$, la réaction est fortement endothermiques.

Cette réaction est coûteuse à mettre en œuvre car elle est fortement endothermique et endergonique demande par conséquent un apport d'énergie important.

Tableau III.5: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (4H2P+HO₂): CBS-H enthalpie à 298.15 K (u.a). CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). CBS-E énergie (u.a). CBS (0 K) énergie à 0 K (u.a).

	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	$D_0^{\circ b}$	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298 K)$ ^d	$\Delta G_r(298 K)$ ^f
4H2P+HO ₂	-497.14947	-497.218251	-497.151358	-497.162819	-95.34	1749.13	-103.49	0.00	0.00
P1	-497.074115	-497.142247	-497.076003	-497.087196	-47.89	1701.68	-56.20	47.29	47.69
P2	-497.07697	-497.146402	-497.078859	-497.090306	-49.84	1703.63	-57.99	45.49	45.09
P3	-497.06288	-497.13278	-497.064768	-497.076701	-41.30	1695.09	-49.15	54.34	53.63
P4	-497.052862	-497.122608	-497.054751	-497.06632	-34.79	1688.58	-42.86	60.62	60.02
P5	-497.077966	-497.147197	-497.079855	-497.091435	-50.55	1704.34	-58.62	44.87	44.59

^a chaleur de formation at 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'Atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

Tableau III.6: Energies des réactants et produits impliqués dans le mécanisme (4H2P+HO₂): G3B3-H enthalpie à 298.15 K (u.a). G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) énergie à 0 K (u.a).

	G3B3-H	G3B3-G	G3B3-E	G3B3 (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	D_0 ^b	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298 K)$ ^d	$\Delta G_r(298 K)$ ^f
4H2P+HO ₂	-497.557025	-497.626203	-497.558914	-497.570567	-95.19	1748.98	-103.49	0.00	0.00
P1	-497.481038	-497.549548	-497.482926	-497.494324	-47.35	1701.14	-56.20	47.68	48.10
P2	-497.483438	-497.553243	-497.485326	-497.496967	-49.01	1702.80	-57.99	46.18	45.78
P3	-497.470314	-497.540613	-497.472203	-497.484338	-41.08	1694.09	-49.15	54.41	53.71
P4	-497.460237	-497.530356	-497.462125	-497.473885	-34.52	1688.58	-42.86	60.74	60.14
P5	-497.484556	-497.554164	-497.486444	-497.498216	-49.79	1703.34	-58.62	45.48	45.21

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'Atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f l'énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

Tableau III.7: Energies des réactants et produits impliqués dans le mécanisme (4H2P+O₃): CBS-H enthalpie à 298.15 K (u.a). CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a) . CBS-E énergie (u.a). CBS (0 K) énergie à 0 K (u.a).

	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	D_0 ^{ob}	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298 K)$ ^d	$\Delta G_r(298 K)$ ^f
4H2P+O ₃	-571.598101	-571.667921	-571.599989	-571.611554	-461.64	2122.79	-469.75	0.00	0.00
P1	-571.573962	-571.64653	-571.57585	-571.587849	-446.76	2107.91	-454.60	15.15	13.42
P2	-571.576817	-571.650685	-571.578706	-571.590959	-448.71	2109.86	-456.39	13.36	10.82
P3	-571.562727	-571.637063	-571.564615	-571.577354	-440.18	2101.33	-447.55	22.20	19.36
P4	-571.552709	-571.626891	-571.554598	-571.566973	-433.66	2094.81	-441.26	28.48	25.75
P5	-571.577813	-571.65148	-571.579702	-571.592088	-449.42	2110.57	-457.01	12.73	10.32

^a chaleur de formation at 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'Atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f l'énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

Tableau III.8: Energies des réactants et produits impliqués dans le mécanisme (4H2P+O₃): G3-H enthalpie à 298.15 K (u.a). G3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). G3-E énergie (u.a). G3 (0 K) énergie à 0 K (u.a).

	G3B3-H	G3B3-G	G3B3-E	G3B3 (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	D_0° ^b	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298 K)$ ^d	$\Delta G_r(298 K)$ ^f
4H2P+O ₃	-572.049873	-572.120101	-572.051762	-572.063527	-451.32	2112.47	-459.30	0.00	0.00
P1	-572.021767	-572.094755	-572.023655	-572.035875	-433.96	2095.11	-441.66	17.64	15.90
P2	-572.024167	-572.09845	-572.026055	-572.038518	-435.62	2096.77	-443.17	16.13	1359
P3	-572.011043	-572.08582	-572.012932	-572.025889	-427.70	2088.85	-434.93	24.37	21.51
P4	-572.000966	-572.075563	-572.002854	-572.015436	-421.14	2082.29	-428.61	30.69	27.95
P5	-572.025285	-572.099371	-572.027173	-572.039767	-436.41	2097.56	-443.87	15.43	13.01

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'Atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f l'énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

III.3. Conclusion :

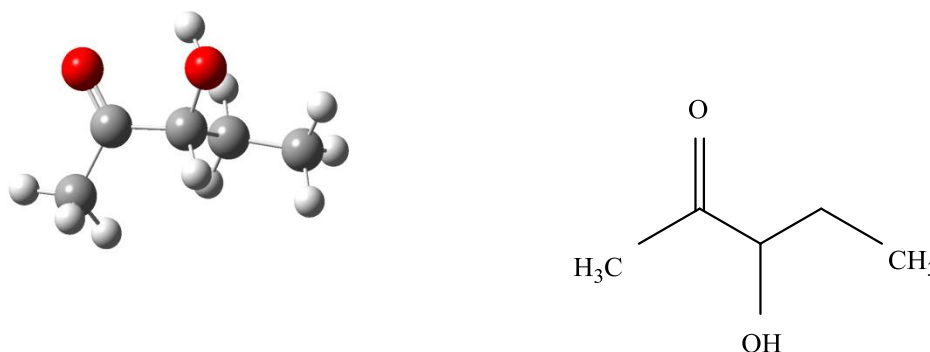
Cette étude représente la première détermination théorique du coefficient de vitesse et du mécanisme détaillé de la réaction des radicaux atmosphériques (Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃) avec 4H2P sur une gamme de température allant de 278 K à 400 K. Cette contribution a été réalisée à l'aide de la méthode DFT et des méthodes composites (CBS-QB3 et G3B3), présentés comme les méthodes de calcul les plus efficaces et les plus précises. La réaction de 4H2P avec (Cl, NO₃) est exergonique et exothermique. Pour les réactions de 4H2P avec OH, la réaction est spontanée, les réactions avec HO₂ et O₃ sont fortement endothermiques.

Les constantes de vitesse déterminées dans cette étude donnent une durée de vie de ~ 5 à 15 jours pour la réaction de 4H2P avec Cl dans la troposphère, Ces réactions pourraient jouer un rôle dans la chimie de la troposphère aux niveaux local et régional pour Cl. Par contre nos mesures pour les réactions de 4H2P avec NO₃ nous ont permis d'estimer la durée de vie atmosphérique de ces composés vis-à-vis de leur réaction atmosphérique. Ces calculs montrent que la durée de vie de ces composés est de ~ 15 à 21 jours, donc leur dégradation atmosphérique entraîne une pollution photochimique régional.

CHAPITRE IV
ETUDE THÉORIQUE DU MÉCANISME
DE LA RÉACTION DU 3-HYDROXY-2-
PENTANONE (3H2P) AVEC
Cl, OH, NO₃, HO₂ ET O₃

IV.1. Réaction de 3-hydroxy-2-pentanone avec les radicaux Cl, OH et NO₃

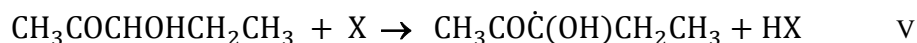
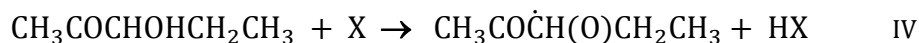
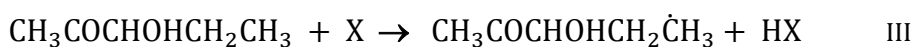
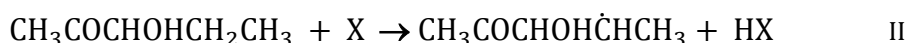
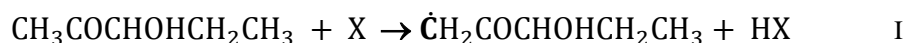
A ce jour il n'y a aucune étude théorique a été faite sur la cinétique de la réaction de 3H2P avec l'atome de chlore Cl, et avec les radicaux atmosphériques OH et NO₃, en assumant la méthodologie citée au chapitre III. La 3-hydroxy-2-pentanone, également connue sous le nom d'acétyléthylcarbinol ou de 2-oxo-3-pentanol, est un membre de la classe des composés connus sous le nom d'acyloïnes. Les acyloïnes sont des composés organiques contenant une alpha-hydroxy-cétone. Les acyloïnes sont formellement dérivés du couplage réducteur des groupes acyle carboxyliques. Ainsi, la 3-hydroxy-2-pentanone est considérée comme une molécule lipidique hydrocarbonée oxygénée. Il est soluble (dans l'eau) et un composé très faiblement acide (basé sur son pka), comme il est un agent aromatisant. On trouve du 3-hydroxy-2-pentanone dans le lait et les produits laitiers, comme il est présent dans le yaourt, ce qui fait que la 3-hydroxy-2-pentanone est un potentiel biomarqueur pour la consommation de ce produit alimentaire [*pubchem.ncbi.nlm.nih.gov*]. Il s'agit d'étudier les réactions impliquant la molécule dont la structure est la suivante :



3-hydroxy-2-pentanone

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 hydroxycétone 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 les mécanismes réactionnels de leur oxydation dans des conditions proches des conditions atmosphériques. La quantité d'hydroxycétone dans la troposphère est de quelques centaines de partie par trillion en volume.

Le but de ce travail est de fournir des données cinétiques pour les réactions du 3H2P avec (Cl, OH, NO₃), et d'estimer les rapports de branchement pour les différentes voies contribuant aux réactions globales et d'établir une étude thermochimique de la réaction afin d'enrichir la base de données thermodynamiques et cinétiques. Le calcul effectué montre une compétition entre cinq voies d'abstraction-H (Réaction I-V).



Avec (X: Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃)

Les radicaux X peuvent arracher l'atome d'hydrogène :

- ✓ C-H du groupe CH₃C(O)- adjacent à la fonction cétone (-C(O)-) du 3H2P [H2].
- ✓ C-H du groupe -CH₂- de 3H2P [H6].
- ✓ C-H du -CH₃ adjacent au groupe -CH₂- [H9].
- ✓ H de l'hydroxyle du groupe CH (OH) [H16].
- ✓ C-H du groupe CH(OH) de 3H2P [H17] (Figure IV.1).

Les valeurs des énergies des réactants et produits impliquées dans la réaction 3H2P avec Cl, OH et NO₃ sont calculées en utilisant les annexes (3-6).

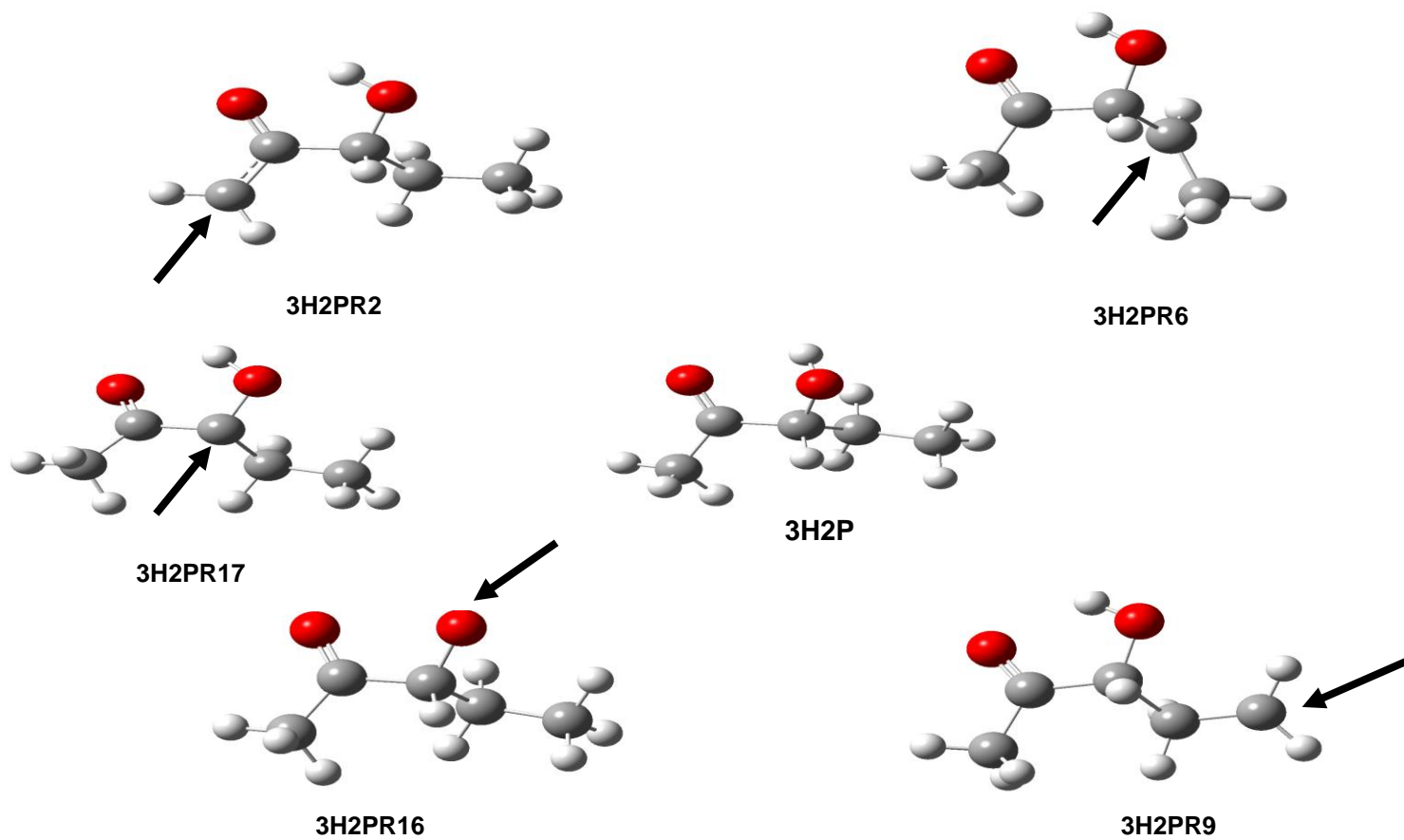


Figure IV.1 : Les différentes voies d'abstraction-H des groupes CH₃C(O) -, -CH₂-, -CH₃ et CH(OH) - pour 3H₂P

IV.1.1. La réaction de 3H2P avec Cl et OH

Les valeurs des énergies sont résumées dans (Tableaux IV.1-4), pour la réaction de 3H2P avec l'atome de chlore et avec le radical OH. Ces tableaux ont été obtenus en utilisant les annexes (3-6).

Les réactifs sont largement au dessus des TS et produits, donc la réaction est spontanée (Figure II.5) d'après les valeurs des tableaux (IV.1-4) ce qui justifier que le calcul cinétique est sans intérêt.

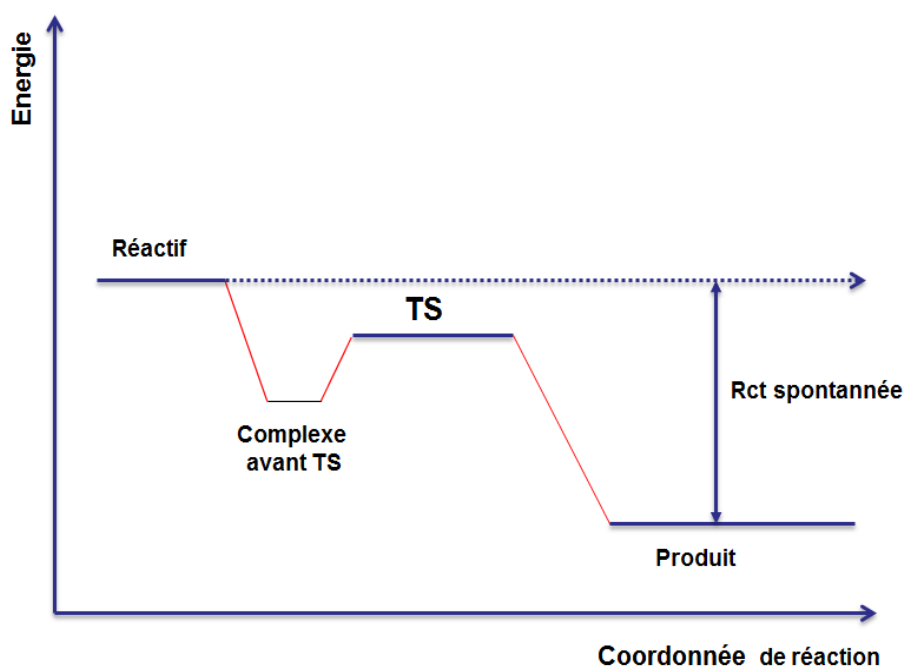


Figure II.5: Profil énergétique dans le cas ; $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$

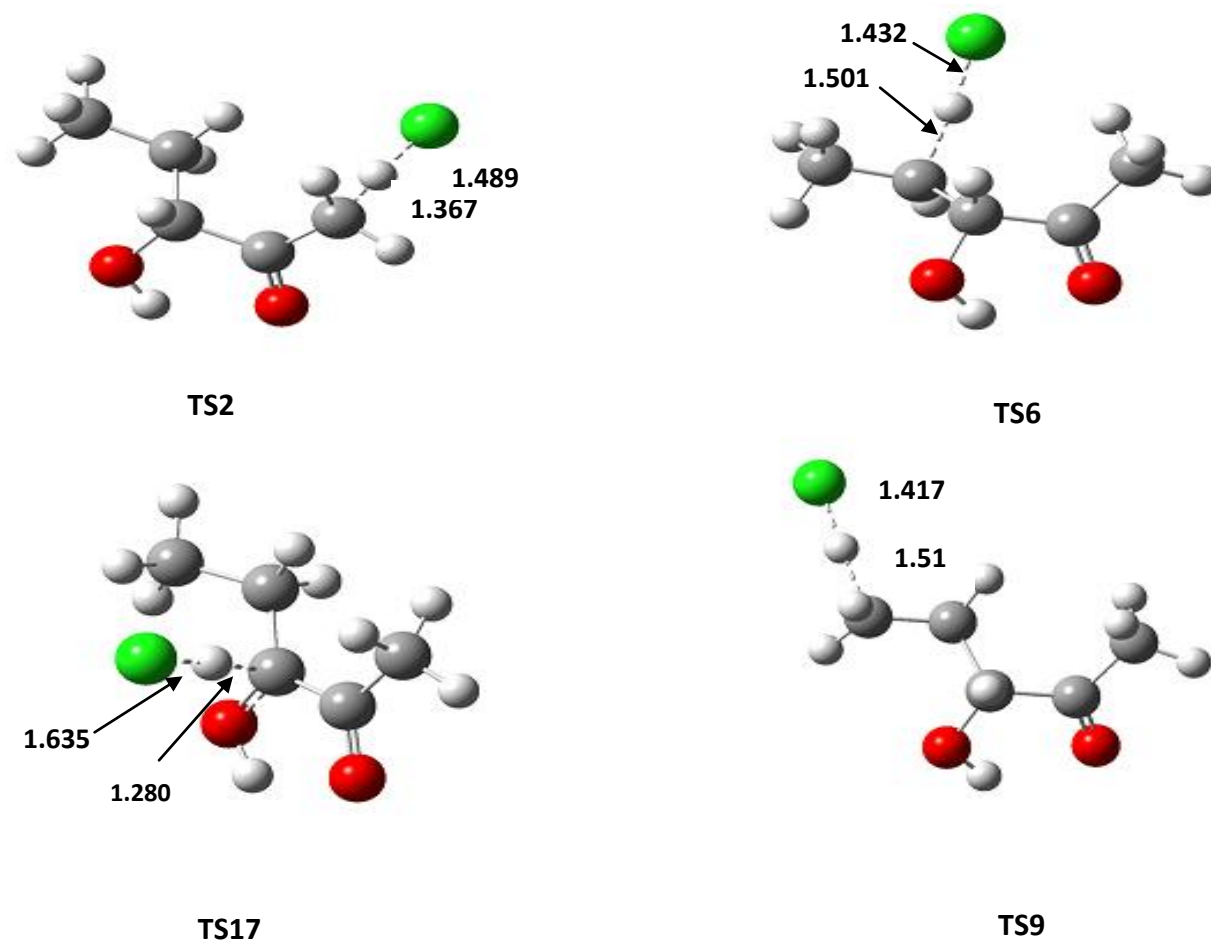


Figure IV.2: Structures des TS (3H₂P+Cl) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom

Tableau IV.1: Énergies des réactifs, TS et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+Cl) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K (u.a). CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a). CBS-E Energie (u.a).CBS (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0K)	$\Delta_f H_{0\text{K}}^{\circ a}$	$D_0^{\circ b}$	$\Delta_f H_{298\text{K}}^{\circ c}$	$\Delta H_r(298\text{K})^d$	$\Delta G_r(298\text{K})^e$	Freq (cm-1) ^f
3H2P+Cl	-806.084323	-806.142475	-806.086212	-806.095302	-63.14	1575.91	-70.78	0	0	
TS2	-806.094170	-806.142990	-806.095114	-806.105414	-69.49	1582.26	-76.96	-6.18	-0.32	-1096.41
TS6	-806.100534	-806.150276	-806.101478	-806.111996	-73.62	1586.39	-80.96	-10.17	-4.90	-429.9
TS9	-806.097004	-806.146616	-806.097949	-806.10832	-71.31	1584.08	-78.74	-7.96	-2.60	-409.73
TS17	-806.112397	-806.160715	-806.113341	-806.123503	-80.84	1593.61	-88.40	-17.62	-11.45	-155.69
P2	-806.103513	-806.167071	-806.105402	-806.116056	-76.17	1588.94	-82.82	-12.04	-15.43	
P6	-806.097149	-806.163863	-806.099037	-806.110615	-72.75	1585.52	-78.83	-8.05	-13.42	
P9	-806.093736	-806.158773	-806.095625	-806.106913	-70.43	1583.20	-76.69	-5.91	-10.23	
P16	-806.068045	-806.129228	-806.069934	-806.079534	-53.25	1566.02	-60.57	10.21	8.31	
P17	-806.077003	-806.138081	-806.078892	-806.088462	-58.85	1571.62	-66.19	4.59	2.76	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

Tableau IV.2: Énergies des réactifs, TS et produits des espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+Cl) au Niveau G3B3 // B3LYP / 6-311G ++ (2d, pd): G3B3-H enthalpie à 298,15 K (u.a). G3B3-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a).

G3B3-E Energie (u.a). G3B3 (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	G3B3-H (ua)	G3B3-G (ua)	G3B3-E (ua)	G3B3 (0K) (ua)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{K}}^a$	D_0^{ob}	$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}^c$	$\Delta H_r(298\text{K})^d$	$\Delta G_r(298\text{K})^e$	Freq (cm-1) ^f
3H2P+Cl	-806.712139	-806.770628	-806.714027	-806.723303	-64.06	1576.83	-71.59	0	0	
TS2	-806.717344	-806.76661	-806.718288	-806.728801	-67.51	1580.28	-74.85	-3.27	2.52	-1096.41
TS6	-806.724004	-806.774192	-806.724948	-806.735673	-71.83	1584.60	-79.03	-7.45	-2.24	-429.9
TS9	-806.720756	-806.770811	-806.721700	-806.73228	-69.70	1582.47	-77.00	-5.41	-0.11	-409.73
TS17	-806.734887	-806.783637	-806.735831	-806.746196	-78.43	1591.20	-85.86	-14.27	-8.16	-155.69
P2	-806.729211	-806.793127	-806.731099	-806.74194	-75.76	1588.53	-82.30	-10.71	-14.12	
P6	-806.722879	-806.789967	-806.724767	-806.736519	-72.36	1585.13	-78.33	-6.74	-12.14	
P9	-806.71998	-806.785393	-806.721868	-806.733341	-70.36	1583.13	-76.51	-4.92	-9.27	
P16	-806.694706	-806.756201	-806.696594	-806.706368	-53.44	1566.21	-60.65	10.94	9.05	
P17	-806.703152	-806.764543	-806.70504	-806.714785	-58.72	1571.49	-65.95	5.64	3.82	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

IV.1.1.1. Chemin1 : Abstraction du groupe CH₃CO-

Les distances dans l'état de transition TS2 sont, respectivement, ~ 1.367 et ~ 1.489 Å. Fig (IV.2) Le processus de réaction est exothermique et exergonique et implique une barrière énergétique de ~ 6.18 (**3.27**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction de ~ 12.04 (**10.71**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs de ~ 15.43 (**14.12**) kcal / mol (les italiques entre parenthèses représentent la barrière d'énergie au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd)) [Tab (IV.1-2)].

IV.1.1.2. Chemin2 : Abstraction du groupe -CH₂-

Les distances dans l'état de transition TS6 sont, respectivement, ~ 1.501 et ~ 1.432 Å Fig (IV.2). Le processus de réaction est également exothermique et exergonique. Cette réaction implique un état de transition TS6 avec une barrière d'énergie d'environ 10.17 (**7.45**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ 8.05 (**6.74**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ 13.42 (**12.14**) kcal / mol (les italiques entre parenthèses représentent la barrière d'énergie au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G++ (2d, pd)) [Tab (IV.1-2)].

IV.1.1.3. Chemin3 : Abstraction du groupe -CH₃

Pour l'état de transition TS9 dans ce chemin, les distances de liaison sont respectivement de $\sim 1,216$ et $\sim 1,323$ Å Fig (IV.2). Cette réaction implique une barrière énergétique de $\sim 7,96$ (**5,41**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction de $\sim 5,91$ (**4,92**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs de ~ 10.23 (**9.27**) kcal / mol. Le processus de réaction est exothermique et exergonique.

IV.1.1.4. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

Des problèmes de calcul de convergence consternants les structures d'abstraction de la voie du groupe hydroxyle, Les mêmes difficultés dans l'étude de [*Priya et al 2015*].

IV.1.1.5. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

Dans ce chemin, Les distances de liaison de TS₁₇ sont respectivement de $\sim 1,280$ et $\sim 1,635$ Å Fig (IV.2). Cette réaction implique une barrière énergétique d'environ $17,62$ (**14,27**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ $4,59$ (**5,64**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ $2,76$ (**3,82**) kcal / mol. Le processus de réaction est endothermique et endergonique. [Tab (IV.1-2)].

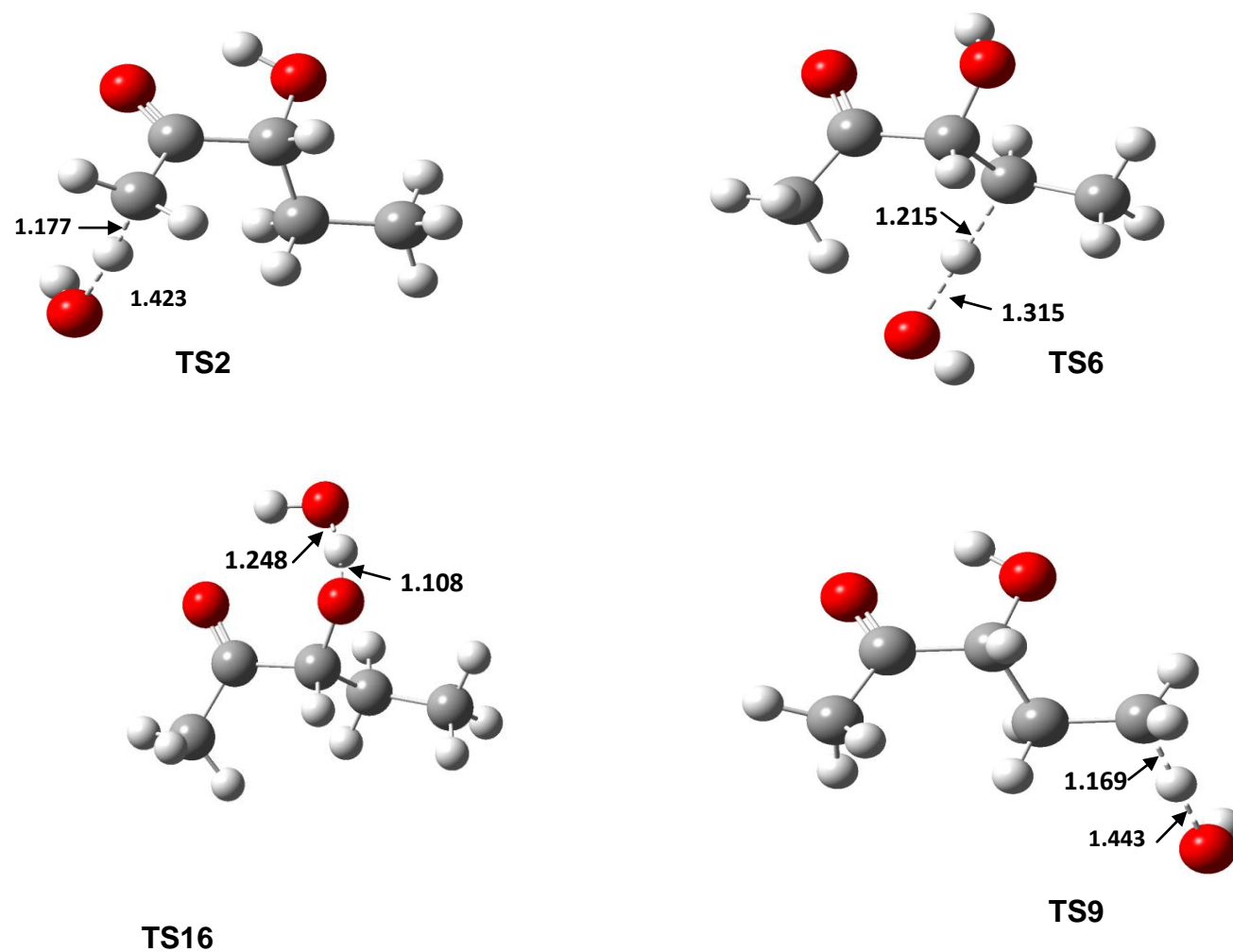


Figure IV.3 : Structures des TS (3H₂P+OH) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom

Tableau IV.3: Énergies des réactifs et produits des espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+OH) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K (u.a). CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a). CBS-E Energie (u.a). CBS (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	CBS-H (ua)	CBS-G (ua)	CBS-E (ua)	CBS (0K) (ua)	$\Delta H_{f,0K}^{\circ a}$	D_0^{ob}	$\Delta H_{f,298K}^{\circ c}$	$\Delta H_r(298K)^d$	$\Delta G_r(298K)^e$	Freq (cm-1) ^f
3H2P+OH	-422.04947	-422.109819	-422.051358	-422.061392	-82.92	1677.72	-90.92	0.00	0.00	
TS2	-422.053401	-422.103129	-422.054345	-422.065133	-85.27	1680.07	-93.39	-2.47	4.20	-420.4
TS6	-422.05745	-422.107618	-422.058394	-422.069338	-87.91	1682.71	-95.93	-5.01	1.38	-604.05
TS9	-422.053533	-422.103723	-422.054477	-422.065437	-85.46	1680.26	-93.47	-2.55	3.83	-239.48
TS16	-422.050223	-422.098599	-422.051168	-422.061833	-83.20	1678.00	-91.40	-0.47	7.04	-1227.32
TS17	/	/	/	/	/	/	/	/	/	ne converge pas
P2	-422.092337	-422.156136	-422.094227	-422.105356	-110.51	1705.31	-117.82	-26.90	-29.06	
P6	-422.085973	-422.152928	-422.087862	-422.099915	-107.10	1701.90	-113.83	-22.91	-27.05	
P9	-422.08256	-422.147838	-422.08445	-422.096213	-104.78	1699.57	-111.69	-20.76	-23.86	
P16	-422.056869	-422.118293	-422.058759	-422.068834	-87.59	1682.39	-95.57	-4.64	-5.32	
P17	-422.065827	-422.127146	-422.067717	-422.077762	-93.20	1687.10	-101.19	-10.26	-10.87	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

Tableau IV.4: Énergies des réactifs et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+OH) au Niveau G3B3 // B3LYP / 6-311G ++ (2d, pd): G3B3-H enthalpie à 2 98,15 K (u.a). G3B3-G énergie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a). G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) énergie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	G3B3-H (ua)	G3B3-G (ua)	G3B3-E (ua)	G3B3 (0K) (ua)	$\Delta H_f^{\circ} 0 \text{ K}^a$	$D0^{\circ b}$	$\Delta H_f^{\circ} 298 \text{ K}^c$	$\Delta H_r(298\text{K})^d$	$\Delta G_r(298\text{K})^e$	Freq (cm-1) ^f
3H2P+OH	-422.414784	-422.47547	-422.416672	-422.426891	-84.29	1679.09	-92.17	0	0	
TS2	-422.416979	-422.467167	-422.417923	-422.428923	-85.56	1680.36	-93.55	-1.38	5.21	-420.4
TS6	-422.420204	-422.47084	-422.421148	-422.432307	-87.69	1682.49	-95.57	-3.40	2.91	-604.05
TS9	-422.416848	-422.467499	-422.417792	-422.428959	-85.59	1680.39	-93.47	-1.30	5.00	-239.48
TS16	-422.384918	-422.433756	-422.385862	-422.396747	-65.37	1660.17	-73.43	18.7	26.2	-1227.32
TS17	/	/	/	/	/	/	/	/	/	ne converge pas
P2	-422.456307	-422.520463	-422.458195	-422.469513	-111.03	1705.83	-118.23	-26.06	-28.23	
P6	-422.449975	-422.517303	-422.451863	-422.464092	-107.63	1702.43	-114.25	-22.08	-26.25	
P9	-422.447076	-422.512729	-422.448964	-422.460914	-105.64	1700.44	-112.43	-20.26	-23.38	
P16	-422.421802	-422.483537	-422.42369	-422.433941	-88.71	1683.51	-96.57	-4.40	-5.06	
P17	-422.430248	-422.491879	-422.432136	-422.442358	-93.99	1688.79	-101.87	-9.70	-10.30	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

IV.1.1.6. Chemin1 : Abstraction du groupe CH₃CO-

Dans ce chemin l'état de transition TS2 sont, respectivement, ~ 1.177 et ~ 1.423 Å. Le processus de réaction est exothermique et exergonique et implique une barrière énergétique de ~ 2.47 (**1.38**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction de ~ 26.90 (**26.06**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs de ~ 29.06 (**28.23**) kcal / mol (les italiques entre parenthèses représentent la barrière d'énergie au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd)) [Tab (IV.3-4), Fig (IV.3)].

IV.1.1.7. Chemin2 : Abstraction du groupe -CH₂-

Les distances dans l'état de transition TS6 sont, respectivement, ~ 1.215 et ~ 1.315 Å. Le processus de réaction est également exothermique et exergonique. Cette réaction implique un état de transition TS6 avec une barrière d'énergie d'environ 5.01 (**3.40**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ 22.91 (**22.08**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ 27.05 (**26.25**) kcal / mol (les italiques entre parenthèses représentent la barrière d'énergie au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G++ (2d, pd)) [Tab (IV.3-4), Fig (IV.3)].

IV.1.1.8. Chemin3 : Abstraction du groupe -CH₃

Pour l'état de transition TS9 dans ce chemin, les distances de liaison sont respectivement de $\sim 1,169$ et $\sim 1,443$ Å. Cette réaction implique une barrière énergétique de $\sim 2,55$ (**1,30**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction de $\sim 20,76$ (**20,26**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs de ~ 23.86 (**23.38**) kcal / mol. Le processus de réaction est exothermique et exergonique.

IV.1.1.9. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

Pour le chemin concernant l'abstraction de l'hydrogène de l'hydroxyle du groupe CH (OH), les distances dans l'état de transition TS16 sont, respectivement, ~ 1.108 et ~ 1.248 Å. Le processus de réaction est également exothermique et exergonique. Cette réaction implique un état de transition TS16 avec une barrière d'énergie d'environ 0.47 (**18.7**) kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ 4.64 (**4.40**) kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ 5.32 (**5.06**) kcal / mol (les italiques entre parenthèses représentent la barrière d'énergie au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 G++ (2d, pd)) [Tab (IV.3-4), Fig (IV.3)].

IV.1.1.10. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH) –

Dans ce chemin, l'hydrogène unique impliqué dans le processus d'abstraction H est l'atome H dans la liaison C-H du groupe CH(OH) de 4H2P. Le processus de réaction est exothermique et exergonique, le TS à cette voie n'est pas localisable à ce niveau de calcul et avec cette

fonctionnelle (CBS-QB3 // B3LYP / 6- 311G ++ (2d, pd) et Au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311G ++ (2d, pd)). [Tab (IV.3-4), Fig (IV.3)].

IV.1.2. La réaction de 3H2P avec NO₃

Les figures (IV.5-7) représentent les géométries optimisées des complexes avant TS (CR), les TS et les complexes après TS (CP) pour la réaction de 3H2P + NO₃ impliqués au mécanisme réactionnel.

Les valeurs des énergies sont résumées dans (Tableau IV.5), pour la réaction de 3H2P avec NO₃. La molécule 3H2P subit également un transfert d'hydrogène (H2, H6, H9) par la formation des complexes avant et après TS, et la formation des TS.

Au niveau G3B3 // B3LYP / 6-311 ++ G (2d, pd). La réaction du 3H2P avec NO₃ ne converge pas.

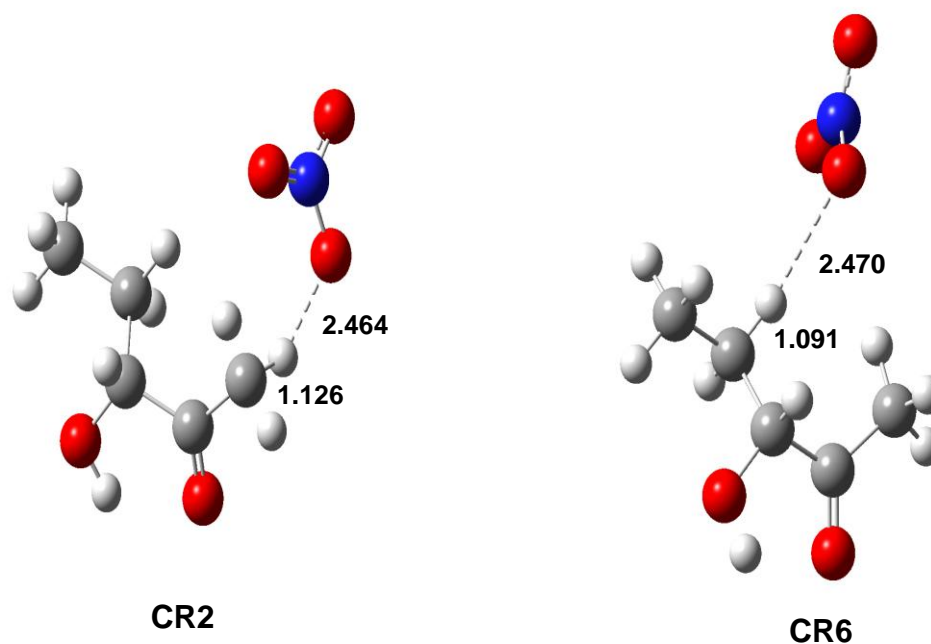


Figure IV.4: Structures de complexes avant TS (3H2P+NO₃) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.

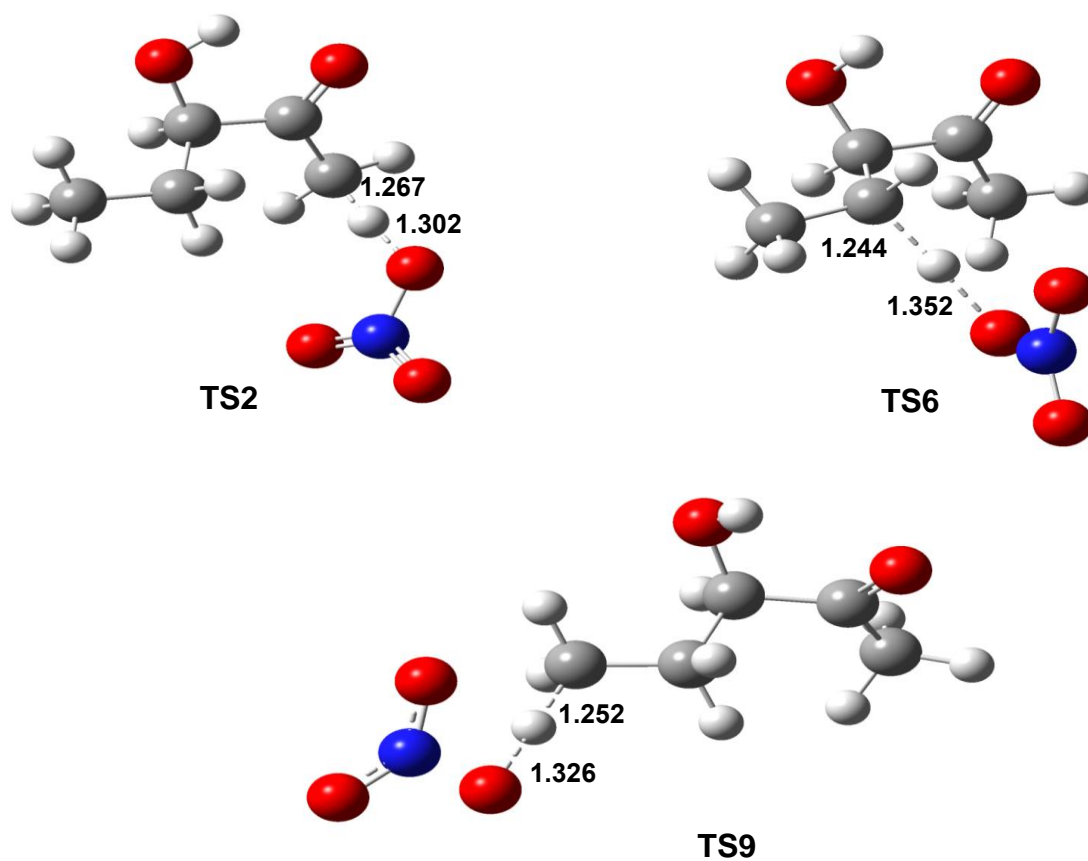


Figure IV.5: Structures des TS (3H₂P+NO₃) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.

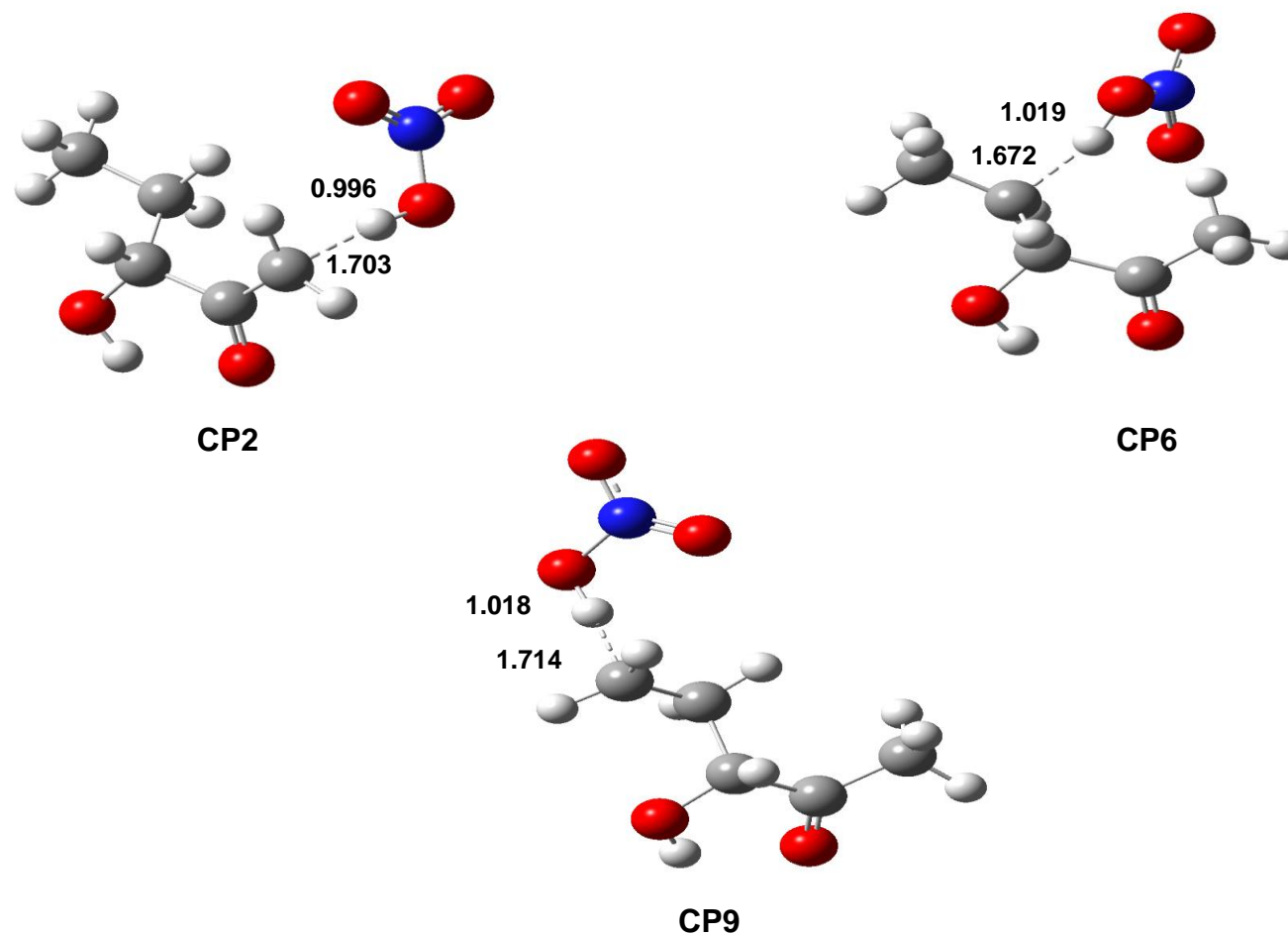


Figure IV.6: Structures de complexes après TS (3H2P+NO₃) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G (2d, pd), liaisons en Angstrom.

Tableau IV.5: Énergies des réactifs et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (3H2P+NO₃) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 2 98,15 K (u.a). CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a).
CBS-E Energie (u.a).CBS (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	CBS-H (ua)	CBS-G (ua)	CBS-E (ua)	CBS (0K) (ua)	$\Delta H_{f,0K}^{\circ a}$	D_0^{ob}	$\Delta H_{f,298K}^{\circ c}$	$\Delta Hr(298K)^d$	$\Delta Gr(298K)^e$	Freq (cm-1) ^f
3H2P+NO ₃	-626.319076	-626.390751	-626.320964	-626.332575	-136.30	1909.98	-145.42	0.00	0.00	
CR2	-626.321425	-626.377271	-626.322369	-626.335399	-138.07	1911.75	-146.89	-1.47	8.46	
CR6	-626.31928	-626.376648	-626.320224	-626.333698	-137.00	1910.68	-145.54	-0.13	8.85	
CR9	-626.31928	-626.376648	-626.320224	-626.333698	-137.00	1910.68	-145.54	-0.13	8.85	
TS2	-626.308005	-626.36434	-626.308949	-626.321871	-129.58	1903.26	-138.47	6.95	16.57	-1484.55
TS6	-626.31412	-626.370541	-626.315065	-626.328167	-133.53	1907.21	-142.31	3.11	12.68	-952.46
TS9	-626.312182	-626.369308	-626.313126	-626.326143	-132.26	1905.94	-141.09	4.33	13.46	-1127.45
CP2	-626.327597	-626.384273	-626.328541	-626.341881	-142.14	1915.82	-150.76	-5.35	4.07	
CP6	-626.320954	-626.375176	-626.321898	-626.334761	-137.67	1911.35	-146.59	-1.18	9.77	
CP9	-626.319808	-626.37439	-626.320753	-626.33358	-136.93	1910.61	-145.88	-0.46	10.27	
P2	-626.326696	-626.399123	-626.328585	-626.34032	-141.16	1914.84	-150.20	-4.78	-5.25	
P6	-626.320332	-626.395915	-626.32222	-626.334879	-137.74	1911.42	-146.20	-0.79	-3.24	
P9	-626.316919	-626.390825	-626.318808	-626.331177	-135.42	1909.10	-144.06	1.35	-0.05	
P16	-626.291228	-626.36128	-626.293117	-626.303798	-118.24	1891.92	-127.94	17.47	18.49	
P17	-626.300186	-626.370133	-626.302075	-626.312726	-123.84	1897.52	-133.56	11.85	12.94	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

IV.1.2.1. Chemin1 : Abstraction du groupe CH₃CO-

Ce chemin commence à partir du complexe réactif CR2 vers le produit complexe CP2, qui comprend une forte interaction hydrogène intermoléculaire entre le site radical carbone du groupe CH₃CO- et H-NO₃ avec une distance de liaison de 0,996 Å. La distance de liaison C-H dans le complexe réactif CR2 est de ~ 1.126 Å, la distance de la même liaison H ...NO₃ est de ~2.464 Å, les mêmes distances dans l'état de transition TS2 sont, respectivement, ~ 1.267 et ~ 1.302 Å. Le complexe de produit CP2 donne naissance à des radicaux R2 et HNO₃. Le processus de réaction est exothermique et exergonique et implique une barrière énergétique de ~ 6.95 kcal / mol avec une enthalpie de réaction de ~ 4.78 kcal / mol et une énergie libre de Gibbs de ~5.25 kcal / mol [Tab (IV.5), Fig (IV.5-7)].

IV.1.2.2. Chemin2 : Abstraction du groupe -CH₂-

L'abstraction H dans ce chemin concerne un atome d'hydrogène des liaisons C-H du groupe -CH₂- voisin au carbonyle du 3H2P. Le complexe de produits CP6 comprend une liaison d'hydrogène intermoléculaire intermédiaire entre le site radical carbone du groupe -CH₂- et HNO₃ avec une distance de liaison de ~ 1.672 Å. La distance de liaison C-H dans le complexe réactif CR6 est de ~ 1,091 Å, la distance de la même liaison H ...NO₃ est de ~2.470 Å, les mêmes distances dans l'état de transition TS6 sont, respectivement, ~ 1.244 et ~ 1.351 Å. Le complexe de produit CP6 par dissociation de la liaison intermoléculaire hydrogène donne naissance au produit R6 et HNO₃. Le processus de réaction est également exothermique et exergonique. Cette réaction implique un état de transition TS6 avec une barrière d'énergie d'environ 3.11 kcal / mol avec une enthalpie de réaction d'environ 0.79 kcal / mol et une énergie libre de Gibbs d'environ 3.24 kcal / mol [Tab (IV.5), Fig (IV.5-7)].

IV.1.2.3. Chemin3 : Abstraction du groupe -CH₃

L'abstraction H dans ce chemin implique un hydrogène des liaisons C-H du groupe -CH₃ voisin au groupe -CH₂-, pour l'état de transition TS9, les distances de liaison sont respectivement de ~ 1,252 et ~ 1,326 Å. Le complexe de produit CP9 comprend une liaison H intermoléculaire entre le site radical carbone et HNO₃ avec une distance de liaison ~ 1,714 Å. Le complexe CP9 produit le radical R9 et HNO₃. Cette réaction implique une barrière énergétique de ~ 4,33 kcal / mol avec une enthalpie de réaction de ~ 1,35 kcal / mol et une énergie libre de Gibbs de ~ 0,05 kcal / mol. Le processus de réaction est endothermique et faiblement exergonique ($\Delta G_r = -0.05 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [Tab (IV.5), Fig (IV.5-7)].

IV.1.2.4. Chemin4 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

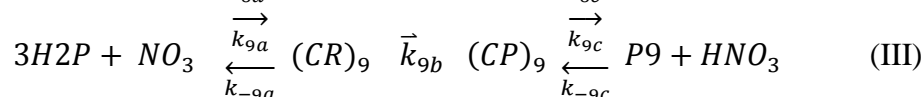
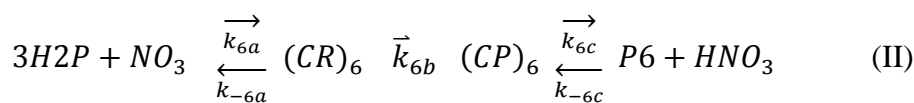
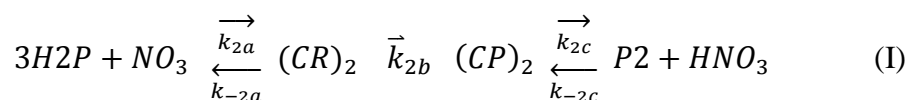
Pour le chemin concernant l'abstraction de l'hydrogène de l'hydroxyle du groupe CH (OH), l'abstraction H est endothermique et endergonique. L'optimisation du calcul n'a pas été prise en compte dans les calculs cinétiques [Tab (IV.5), Fig (IV.5-7)].

IV.1.2.5. Chemin5 : Abstraction du groupe -CH(OH)-

Dans ce chemin, l'hydrogène unique impliqué dans le processus d'abstraction H est l'atome H dans la liaison C-H du groupe -CH(OH)- de 3H2P. Le processus de réaction est endothermique et endergonique, par conséquent cette voie n'a pas été prise en compte dans les calculs cinétiques [Tab (IV.5), Fig (IV.5-7)].

IV.1.2.6 Cinétique

La réaction d'abstraction H de 3H2P par le radical atmosphérique NO₃ est considéré comme une compétition entre trois abstractions-H comme suit:



k_{2a} , k_{6a} et k_{9a} sont les constantes de vitesses et k_{-2a} , k_{-6a} , et k_{-9a} sont les constantes de vitesses inverses pour la première étape, et \bar{k}_{2b} , \bar{k}_{6b} et \bar{k}_{9b} sont les constantes de vitesses correspondant à la deuxième étape respectivement pour la voie I, II et III. k_{2c} , k_{6c} et k_{9c} sont les constantes de vitesses et k_{-2c} , k_{-6c} et k_{-9c} sont les constantes de vitesses inverses pour la dernière étape. Sur la base de ces hypothèses, les constantes de vitesse des voies I--III (k_I , k_{II} et k_{III}) peuvent être exprimées comme suit:

$$k_I = k_{eq2a} \times k_{2b} \times k_{eq2c} \quad (a)$$

$$k_{II} = k_{eq6a} \times k_{6b} \times k_{eq6c} \quad (b)$$

$$k_{III} = k_{eq9a} \times k_{9b} \times k_{eq9c} \quad (c)$$

Où k_{eq} (eqs a-c) sont les constantes d'équilibre entre les réactifs et les produits pour la voie I vers la voie III, respectivement.

Dans ce cas, la constante de vitesse globale (eq d) et les rapports de branchement (eq e) obtenus à partir de la simulation cinétique théorique sont calculés comme suit :

$$k = k_I + k_{II} + k_{III} \quad (d)$$

$$\beta_I = \frac{k_I}{k_I + k_{II} + k_{III}} \quad \text{et} \quad \beta_I = 1 - (\beta_{II} + \beta_{III}) \quad (e)$$

IV.1.2.7 Résultats et discussion

Les résultats obtenus selon la réaction 3H2P avec le radical NO₃ montrent que la voie mécanistique dominante implique l'abstraction d'un atome hydrogène du groupe -CH₃, qui passe par l'état de transition TS9 et correspondant aux valeurs du rapport de branchement β_{III} varient entre 0.881 et 0.955 dans la gamme de température 278-400 K. Pour l'abstraction H des groupes CH₃CO et CH₂, les constantes de vitesse sont négligeables par rapport à k_{III} (tableau IV.6). Une dépendance négative significative à la température est observée pour k. L'ajustement linéaire des moindres carrés de tous les points de données est fourni par le calcul à différentes températures conduit à l'expression d'Arrhenius (éq f) et de kooji (éq g) suivante en cm³ molécule⁻¹s⁻¹ à CBS-QB3

$$k(T) = 2,97 \times 10^{-11} \exp(-152.7/T) \quad (f)$$

$$k(T) = 2,64 \times 10^{-9} T^{-0.66} \exp(-65.93/T) \quad (g)$$

Tableau IV.6: Les constantes de vitesse (cm³molécule⁻¹s⁻¹) et le rapport de branchement (β_{III}) dans la gamme de température 278-400 pour la réaction 3H2P + NO₃ au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd): β₉ est le rapport de branchement du voie majoritaire.

T(K)	k _I	k _{II}	k _{III}	k _{overall}	β _{III}
278	2.32 x 10 ⁻¹²	3.38 x 10 ⁻¹⁹	4.88 x 10 ⁻¹¹	5.11 x 10 ⁻¹¹	0.955
298	2.89 x 10 ⁻¹²	1.14 x 10 ⁻¹⁸	4.68 x 10 ⁻¹¹	4.97 x 10 ⁻¹¹	0.942
315	3.34 x 10 ⁻¹²	2.82 x 10 ⁻¹⁸	4.52 x 10 ⁻¹¹	4.85 x 10 ⁻¹¹	0.931
334	3.81 x 10 ⁻¹²	6.99 x 10 ⁻¹⁸	4.34 x 10 ⁻¹¹	4.72 x 10 ⁻¹¹	0.919
356	4.31 x 10 ⁻¹²	1.77 x 10 ⁻¹⁷	4.14 x 10 ⁻¹¹	4.58 x 10 ⁻¹¹	0.906
381	4.82 x 10 ⁻¹²	4.44 x 10 ⁻¹⁷	3.95 x 10 ⁻¹¹	4.43 x 10 ⁻¹¹	0.891
400	5.16 x 10 ⁻¹²	8.29 x 10 ⁻¹⁷	3.82 x 10 ⁻¹¹	4.33 x 10 ⁻¹¹	0.881

Les calculs des coefficients de transmission utilisant les formalismes de Wigner, Skodje et Truhlar, ont été obtenus dans la gamme de température 278-400 K (Annexes 12-13). Un faible effet tunnel a été observé avec un coefficient de transmission compris entre 1.005 et 1.025, ce qui implique effet sur les valeurs constantes de taux calculées dans cette étude voir (Figure IV.8).

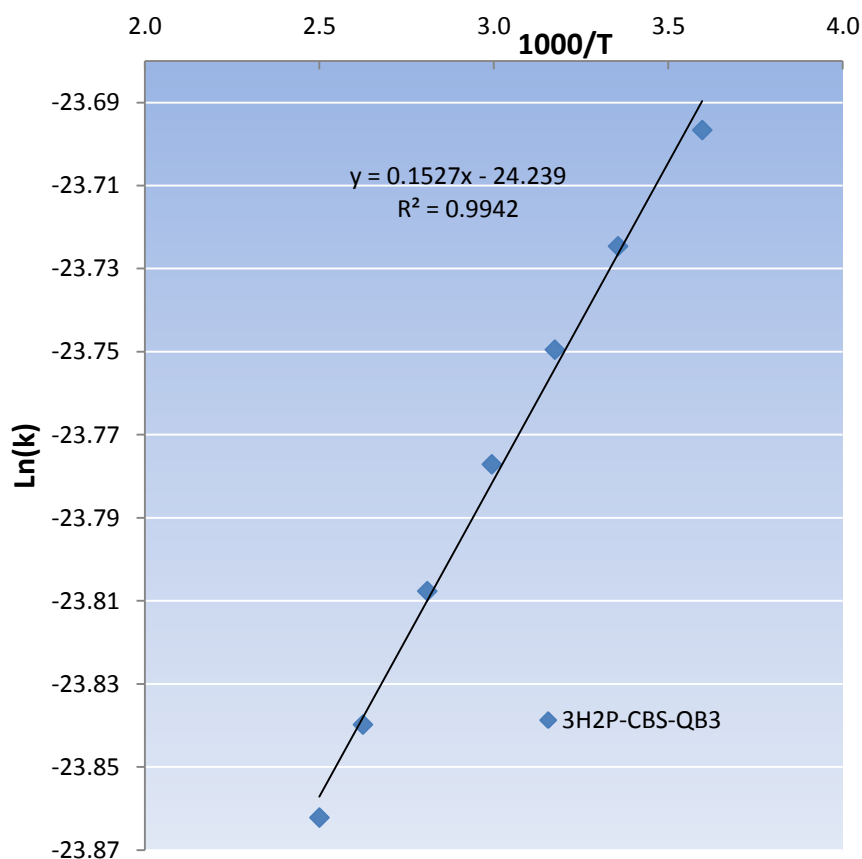


Figure IV.7: fit d'Arrhenius; $\ln k$ en fonction de $1000/T$ à différentes températures 278-400K pour la réaction $3H_2P + NO_3$.

On observe une dépendance négative en température pour la réaction de $3H_2P$ avec NO_3 sur la gamme de température explorée où un effet significatif de la température sur la réactivité peut être clairement observé.

La voie mécanistique dominante de la réaction de $3H_2P$ avec le radical NO_3 implique l'abstraction de l'hydrogène des liaisons C-H du groupe $-CH_3$ adjacent au groupe $-CH_2-$ où la constante de vitesse obtenue au niveau CBS-QB3 // B3LYP (6-311G ++ (2d, pd)) à 289 K est de $4.97 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

IV.2. Réaction de l'hydroxycétone (3H2P) avec les radicaux HO₂ et O₃.

Au meilleur de nos connaissances, il n'existe pas d'études théoriques concernant la réaction de 3-hydroxy 2-pentanone (3H2P) avec les radicaux atmosphériques HO₂ et O₃ jusqu'à présent. L'étude de ces réactions montre que les cinq sites d'abstraction possible sont des mécanismes fortement endothermiques et endergoniques (voir tableaux IV.7-10) :

- $\Delta G_r \gg 0$ cela implique une réaction fortement endergonique aucun intérêts pour la cinétique atmosphérique.
- $\Delta H_r \gg 0$ la réaction est fortement endothermiques

Une réaction endergonique est une réaction dans laquelle l'énergie est absorbée. En termes de chimie, cela signifie que le changement net de l'énergie libre est positif plus d'énergie dans le système à la fin de la réaction qu'au début de celle-ci. Parce que les réactions endergoniques impliquent un gain d'énergie, cette énergie doit être fournie par une source extérieure pour que la réaction se produise.

Cette réaction est coûteuse à mettre en œuvre car elle est fortement endothermique et endergonique demande par conséquent un apport d'énergie important.

Tableau IV.7: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (3H2P+HO₂): CBS-H enthalpie à 298.15 K (u.a). CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). CBS-E énergie (u.a). CBS (0 K) énergie à 0 K (u.a).

	CBS-H (ua)	CBS-G (ua)	CBS-E (ua)	CBS (0 K) (ua)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	$D_0^{\circ b}$	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298 K)$ ^d	$\Delta G_r(298 K)$ ^f
3H2P+HO ₂	-497.140348	-497.206444	-497.142236	-497.152769	-89.04	1742.83	-97.76	0.00	0.00
P1	-497.071708	-497.139754	-497.073597	-497.084857	-46.42	1700.21	-54.69	43.07	41.85
P2	-497.065344	-497.136546	-497.067232	-497.079416	-43.01	1696.80	-50.70	47.07	43.86
P3	-497.061931	-497.131456	-497.06382	-497.075714	-40.68	1694.47	-48.56	49.21	47.06
P4	-497.03624	-497.101911	-497.038129	-497.048335	-23.50	1677.29	-32.43	65.33	65.60
P5	-497.045198	-497.110764	-497.047087	-497.057263	-29.11	1682.90	-38.06	59.71	60.04

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'Atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

Tableau IV.8: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (3H2P+HO₂): G3B3-H enthalpie à 298.15 K (u.a). G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) énergie à 0 K (u.a).

	G3B3-H (ua)	G3B3-G (ua)	G3B3-E (ua)	G3B3 (0 K) (ua)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	D_0 ^b	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298 K)$ ^d	$\Delta G_r(298 K)$ ^f
3H2P+HO ₂	-497.547861	-497.6143	-497.549749	-497.560472	-88.86	1742.65	-97.46	0.00	0.00
P1	-497.478565	-497.54699	-497.480453	-497.491918	-45.84	1699.63	-53.98	43.48	42.24
P2	-497.472233	-497.54383	-497.474121	-497.486497	-42.44	1696.23	-50.01	47.46	44.22
P3	-497.469334	-497.539256	-497.471222	-497.483319	-40.44	1694.23	-48.19	49.28	47.09
P4	-497.44406	-497.510064	-497.445948	-497.456346	-23.52	1677.31	-32.33	65.14	65.41
P5	-497.452506	-497.518406	-497.454394	-497.464763	-28.80	1682.59	-37.63	59.84	60.17

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'Atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

Tableau IV.9: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (3H2P+O₃): CBS-H enthalpie à 298.15 K (u.a) .
CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). CBS-E énergie (u.a). CBS (0 K) énergie à 0 K (u.a).

	CBS-H (ua)	CBS-G (ua)	CBS-E (ua)	CBS (0 K) (ua)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	D_0 ^{ob}	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298 K)$ ^d	$\Delta G_r(298 K)$ ^f
3H2P+O ₃	-571.588979	-571.656114	-571.590867	-571.601504	-57.16	1718.31	-65.85	0.00	0.00
P1	-571.571555	-571.644037	-571.573444	-571.58551	-47.12	1708.27	-54.91	10.93	7.58
P2	-571.565191	-571.640829	-571.567079	-571.580069	-43.71	1704.86	-50.92	14.93	9.59
P3	-571.561778	-571.635739	-571.563667	-571.576367	-41.38	1702.53	-48.78	17.07	12.79
P4	-571.536087	-571.606194	-571.537976	-571.548988	-24.20	1685.35	-32.66	33.19	31.33
P5	-571.545045	-571.615047	-571.546934	-571.557916	-29.80	1690.95	-38.28	27.57	25.77

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹ . ^b énergies d'Atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹ . ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹ . ^f énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹ .

Tableau IV.10: Energies des réactifs et produits impliqués dans le mécanisme (3H2P+O₃): G3B3-H enthalpie à 298.15 K (u.a). G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) énergie à 0 K (u.a).

	G3B3-H (ua)	G3B3-G (ua)	G3B3-E (ua)	G3B3 (0 K) (ua)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ ^a	D_0 ^{ob}	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ^c	$\Delta H_r(298 K)$ ^d	$\Delta G_r(298 K)$ ^f
3H2P+O ₃	-572.040709	-572.108198	-572.042597	-572.053432	-57.4976059	1718.64761	-66.0637961	0.00	0.00
P1	-572.019294	-572.092197	-572.021182	-572.033469	-44.9706237	1706.12062	-52.6256695	13.44	10.04
P2	-572.012962	-572.089037	-572.01485	-572.028048	-41.568892	1702.71889	-48.6522762	17.41	12.02
P3	-572.010063	-572.084463	-572.011951	-572.02487	-39.5746653	1700.72467	-46.8331247	19.23	14.89
P4	-571.984789	-572.055271	-571.986677	-571.997897	-22.648838	1683.79884	-30.9734369	35.09	33.21
P5	-571.993235	-572.063613	-571.995123	-572.006314	-27.9305897	1689.08059	-36.2733864	29.79	27.98

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'Atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

IV.3. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons effectués une étude théorique des mécanismes de la réaction du 3H2P avec les radicaux atmosphériques (Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃) en phase gazeuse. L'objectif de ce travail était de répondre à plusieurs déficiences théoriques dont notamment :

- ✚ Déterminer les structures géométriques des intermédiaires impliqués dans les mécanismes des réactions d'abstraction H notamment les structures des différents conformères des espèces réactives, les complexes d'approches des réactifs et des radicaux (Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃), les états de transitions et les produits.
- ✚ Localiser les états des transitions impliqués dans les mécanismes des réactions d'abstraction H et étudier l'influence de ces barrières sur les constantes de vitesses globales.
- ✚ L'utilisation des méthodes de la chimie quantique constitue donc un moyen très efficace pour étudier les hydroxycétones et leurs réactions avec les radicaux (Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃). Elles permettent, d'une part, de déterminer de façon précise les données thermodynamiques et cinétiques associées à ces espèces et à leurs réactions et d'autre part, de mieux comprendre la réactivité de ces systèmes.
- ✚ Déterminer les constantes de vitesses et le présage de leurs évolutions en température.

Nos mesures nous ont permis d'estimer la durée de vie atmosphérique de ces composés vis-à-vis de leur réaction atmosphérique et leur dégradation par le NO₃. Ces calculs montrent une durée de vie dans la troposphère de ~ 22 à 27 jours, donc leur dégradation atmosphérique entraîne une pollution photochimique régionale.

IV.4. Réactivité des hydroxycétones avec les radicaux atmosphériques Cl, OH et NO₃

Le nombre d'études de la réactivité des hydroxycétones ($\geq C_4$) effectuées à ce jour est relativement faible. Les tableaux (IV.11-13) contiennent une synthèse des données cinétiques de la réaction de quelques hydroxycétones avec Cl, OH et NO₃ et la photolyse. D'après (Aschmann et al. 2000a) la réactivité avec l'ozone est négligeable.

Composé	Technique	k / 10 ⁻¹¹	Moyenne	Référence	τ /jours
3-hydroxy-2-butanone	RR (éthane)	5,28 ± 1,1	4,90 ± 0,45	(Messaadia et al. 2013)	236
	RR (cyclohexane)	4,60 ± 0,3			
	4,47 ± 0,4	RR (1,3-dioxolane)			
4-hydroxy-2-butanone	13,5 ± 3,0	RR (éthane)	14,5 ± 1,5	(Messaadia et al. 2013)	80
	16,1 ± 3,5	RR (cyclohexane)			
	13,9 ± 2,0	RR (éthylformate)			
3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	11,4 ± 1,7	propène	11,3 ± 1,7	(Sleiman et al. 2014)	102
	10,6 ± 2,0	1,3-butanediène			

$[Cl^\bullet] = 1,0 \times 10^3$ atomes cm⁻³ (concentration moyenne sur 24 heures) (Singh et al. 1996).

Tableau IV.11: Compilation de constantes de vitesse connues (k, cm³ molécule⁻¹s⁻¹) pour la réaction du radical Cl[•] avec les hydroxycétones, d'après (Messaadia et al. 2013; Sleiman et al. 2014) et temps de vie correspondants τ .

Composé	Technique	K / 10 ⁻¹²	Référence	τ / jours
1-hydroxy-2-butanone	RR (octane)	6,9 ± 1,5	(Aschmann et al. 2000a)	
	RR (1,2-butanediol)	8,2 ± 1,8		
	moyenne	7,6 ± 2,0		1,5
3-hydroxy-2-butanone	RR (octane)	9,3 ± 1,5	(Aschmann et al. 2000a)	
	RR (benzaldéhyde)	9,6 ± 3,0	(Messaadia et al. 2013)	
	moyenne	9,45 ± 3,5		1,2
4-hydroxy-2-butanone	RR (octane)	8,1 ± 1,8	(Aschmann et al. 2000a)	
	RR (octane)	13,9 ± 2,8	(Baker et al. 2004)	
	AR	4,8 ± 1,2	(Dib et al. 2013)	
	RR (benzaldéhyde)	13,1 ± 3,0	(Messaadia et al. 2013)	
	moyenne	11,3 ± 3,1		1,1
5-hydroxy-2-pentanone	RR (4-méthyl-2-pentanone)	15 ± 4	(Aschmann et al. 2003)	
	RR (pentane)	16 ± 8	(Baker et al. 2005)	
	Moyenne	15,5 ± 4,0		0,7
4-hydroxy-3-méthyl-2-Butanone	RR (octane)	14,6 ± 3,0	(Aschmann et al. 2000a)	0,8
3-hydroxy-3-méthyl-2-Butanone	RR (octane)	0,85 ± 0,33	(Aschmann et al. 2000a)	14
5-hydroxy-2-hexanone	RR (hexane)	22 ± 6	(Baker et al. 2005)	0,5
4-hydroxy-3-hexanone	RR (octane)	13,6 ± 2,8	(Aschmann et al. 2000a)	0,8
3-hydroxy-3-hexanone	RR (hexane)	17 ± 8	(Baker et al. 2005)	0,7
4-hydroxy-4-méthyl-2-Pentanone	RR (butane)	3,8 ± 1,1	(Atkinson and Aschmann 1995)	
	RR (trois références)	3,8 ± 0,6	(Magneron et al. 2003)	
	RR (2-méthyl-2,4-pentanediol)	< 4,1	(Baker et al. 2004)	
	AR	4,5 ± 1,5	(Sleiman et al. 2013)	
	Moyenne	4,03 ± 0,35		

RR : Méthode relative

AR : Méthode absolue

[[•]OH] = 1,0×10⁶ radical cm⁻³ (concentration moyenne sur 24 heures) (Hein et al. 1997; Prinn et al. 2003)

Tableau IV.12: Compilation des constantes de vitesse connues (k, cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) pour la réaction du radical [•]OH avec les hydroxycétones et temps de vie correspondant τ.

Composé	Technique	k / 10 ⁻¹⁶	Moyenne	τ / jours
1-hydroxy-2-butanone	RR (1-butène)	≤ 6,6	6,0 ± 2,4	77
	RR (crotonaldéhyde)	6,5 ± 4,6		
	RR (méthacroléine)	5,5 ± 2,3		
3-hydroxy-2-butanone	RR (1-butène)	6,9 ± 2,0	7,8 ± 2,0	59
	RR (crotonaldéhyde)	6,7 ± 2,1		
	RR (méthacroléine)	9,9 ± 1,5		
4-hydroxy-2-butanone	RR (1-butène)	≤ 19	16 ± 5	28
4-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	RR (1-butène)	≤ 17	16 ± 5	28
	RR (méthacroléine)	16 ± 3		
3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone	RR (1-butène)	< 2,7	< 2,3	> 201
	RR (méthacroléine)	< 2,3		
4-hydroxy-3-hexanone	RR (1-butène)	16 ± 4	14 ± 3	33
	RR (crotonaldéhyde)	12 ± 3		
	RR (méthacroléine)	13 ± 3		

$[\text{NO}_3^{\bullet}] = 2,5 \times 10^8 \text{ radical cm}^{-3}$ (concentration moyenne sur 24 heures) (Atkinson 1991)

Tableau IV.13: Compilation des constantes de vitesse connues (k, cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) pour la réaction du radical NO₃[•] avec les hydroxycétones (≥ C₄), d'après (Aschmann et al. 2000a) et temps de vie correspondants τ.

A notre connaissance, les études mécanistiques ont été réalisées pour les hydroxycétones > C₄. La première étude a été faite par [Magneron et al. 2003] sur la réactivité de la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P). La réaction avec OH, principal, processus de dégradation dans la troposphère, conduit à l'acétone avec un rendement de ~100%. Une deuxième étude des produits de dégradation de 4H4M2P par le radical OH a été

réalisée par [Sleiman et al. 2013] et les résultats sont en accord avec l'étude de [Magneron et al. 2003]. Une troisième étude sur la production d'acide acétique et de 2,3-butanedione comme produits majoritaires de dégradation de 3H3M2B par l'atome de Cl avec des rendements molaires d'environ 43% et de 17%, respectivement [Sleiman et al. 2014].

IV.5. Comparaison avec la littérature

Pour valider et donner un sens aux résultats obtenus théoriquement nous avons procédé à une comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature.

➤ La réaction (4H2P et 3H2P) + NO₃

A ce jour il n'y a aucune donnée cinétique a été faite sur la réaction du 4H2P et 3H2P avec le radical atmosphérique NO₃. Les seules et rares données que l'on peut trouver dans la littérature sont toutes issues des études utilisant la méthode « relative ».

Une étude expérimentale à la température ambiante [Messaadia (2013)], on trouve dans la littérature, en ce qui concerne la réaction des hydroxycétones (CH₃COCH₂OH) avec le radical NO₃, la constante de vitesse obtenue dans cette étude est de $2.56 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

[Aschmann et al. 2000] ont obtenu une valeur égale à $k_{\text{NO}_3} < 2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Pour la réaction du 4H2B avec le radical NO₃ en phase gazeuse à une pression d'air 740 Torr.

Les constantes de vitesses théoriques trouvées dans ce travail pour la réaction de 4H2P et 3H2P avec le radical NO₃ à T = 298 K, sont respectivement :

$$k_{4H2P+NO_3} = 5.95 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3H2P+NO_3} = 4.97 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les résultats de ces calculs prédisent que ces valeurs sont supérieures aux résultats trouvés expérimentalement. Cette différence peut exprimer par l'augmentation de chaîne carbonée. La constante de vitesse de la réaction des radicaux nitrate avec 4H2P augmente lorsque la température augmente au cours de la gamme 278-400 K. par contre la constante de vitesse de la réaction des radicaux nitrate avec 3H2P diminue lorsque la température augmente.

IV.6. Implications atmosphériques

Les résultats cinétiques et mécanistiques concernant l'importance des réactions de 4H2P et 3H2P avec les radicaux atmosphériques (Cl, NO₃) en estimant les temps de vie troposphérique de ces composés et leurs impacts dans l'atmosphère.

Tableau IV.14 : Durée de vie dérivée des données cinétiques mesurées par rapport à la réaction des hydroxycétones avec Cl et NO₃

$$\text{Avec : } \zeta = \frac{1}{K[X]} \quad [X] ; \text{ concentration des photooxydants}$$

	ζ Cl (jours)	ζ exp (jours)	ζ NO ₃ (jours)	ζ exp (jours)
Composé				
4H2P	5-15	50 ^a	15-21	>16 ^c
3H2P	/	40 ^b	22-27	2.4 ^c

a: Déterminée par (Bouzidi. 2014)

b: Déterminée par (Messaadia et al. 2000a)

c: Déterminée par (Aschmann et al. 2014)

Les données obtenues dans ce travail suggèrent que la réactivité des hydroxycétones est fortement liée à leur structure chimique. Les différences de réactivité obtenues pour la 4H2P et la 3H2P montrent que la réactivité des COV est fortement dépendante de leur structure, Ces deux hydroxycétones ont des durées de vie relativement élevées. Par conséquent, ces espèces peuvent être transportées loin des sources d'émissions de production vers des zones plus reculées avec un impact régional.

Finalement, il convient de noter qu'avec des durées de vie de quelques jours, d'autres processus d'élimination hétérogène pour ces composés y compris les processus physiques (dépôt sec et absorption par les nuages suivis par un dépôt humide) ou des réactions en phase hétérogène pourraient être des processus compétitifs à la réaction avec Cl et NO₃.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Ce travail représente la première détermination théorique détaillée des réactions des radicaux atmosphériques Cl, OH, NO₃, HO₂ et O₃ avec les deux hydroxycétones, 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P), 3-hydroxy-2-pentanone (3H2P), ces composés sont des composés volatils utilisés dans un certain nombre de secteurs sur une gamme de température variant de 278 à 400 K. Cette étude a été réalisée en utilisant DFT avec la fonctionnelle B3LYP et une base suffisamment large (6-311++G (2d, pd) , CBS- QB3 et avec la méthode composite G3B3, afin d'obtenir les paramètres thermochimiques utilisés pour la détermination des constantes de vitesses et des rapports de branchements par l'usage du logiciel Chemrate [Mokrushin 2006], ces méthodes exposées sont les méthodes de calcul les plus efficaces et les plus précises pour l'étude de ce type de réactions.

Les calculs quantiques montrent que les réactions des hydroxycétones (4H2P et 3H2P) avec les radicaux OH sont spontanées et avec les radicaux HO₂ et O₃ sont fortement endothermiques et endergoniques, la 3H2P avec le radical Cl est aussi une réaction spontanée. Les hydroxycétones (4H2P et 3H2P) avec NO₃ sont exothermiques et exergoniques. Les différentes voies d'abstraction-H passent par trois étapes. Dans la première étape, le radical se rapproche de l'atome H à extraire du 4H2P et 3H2P, formant un complexe intermédiaire (CR) plus stable énergétiquement que les réactifs. Dans la deuxième étape de la réaction, le complexe intermédiaire se dissocie pour former un complexe intermédiaire (CP) à travers un TS, ce dernier se dissocie pour former le produit réactionnel.

Les résultats cinétiques et mécanistiques indiquent que les constantes de vitesse calculées augmentent selon l'ordre suivant: 3H2P (C₅H₁₀O₂) < 4H2P (C₅H₁₀O₂) pour NO₃ et que 4H2P réagit plus vite que 3H2P. Le tableau ci-dessous représente les différents résultats obtenus dans ce travail

	4H2P	3H2P
La réaction avec Cl	$k_{4H2P+Cl} = 1.47 \times 10^{-10}$ $cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1}$	R ^{ct} spontanée
La réaction avec OH	R ^{ct} spontanée	R ^{ct} spontanée
La réaction avec NO ₃	$k_{4H2P+NO_3} = 5.95 \times 10^{-11}$ $cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1}$	$k_{3H2P+NO_3} = 4.97 \times 10^{-11}$ $cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1}$
La réaction avec HO ₂	Rct fortement endothermique et endergonique	Rct fortement endothermique et endergonique
La réaction avec O ₃	Rct fortement endothermique et endergonique	Rct fortement endothermique et endergonique

Le rapport de branchement est sensible à l'effet géométrique de la structure d'hydroxycétone. Les constantes de vitesses calculées ont une dépendance positive à la température pour la réaction de 4H2P avec NO₃ et ont une dépendance négative pour la réaction de 3H2P avec NO₃ sur la gamme de température variant de 278-400 K.

Nous avons calculé les durées de vie de ces composées vis-à-vis de leurs réactions avec NO₃ et Cl en utilisant les constantes de vitesse (~5 à 15 jours pour 4H2P+Cl, ~ 15 à 21 jours pour 4H2P+NO₃ et ~ 22 à 27 jours pour 3H2P+NO₃). Les valeurs obtenues montrent que la réaction durant la journée des hydroxycétones avec Cl est un processus de dégradation important. Le processus de la dégradation pendant la nuit via leur réaction avec NO₃ et également important.

Ces réactions pourraient avoir un rôle dans la chimie de la troposphère à l'échelle régionale pour 4H2P et 3H2P avec les radicaux Cl et NO₃. Pour le OH la réaction pourrait avoir des implications locale. Il serait intéressant d'explorer ces réactions avec d'autres méthode de calculs et faire des études expérimentales pour mieux comprendre le mécanisme de la réaction des radicaux atmosphériques avec ces hydroxycétones et l'effet de la température sur ce mécanisme et d'évaluer la réaction avec d'autres hydroxycétones, notamment celles qui présentent une durée de vie avec ces radicaux à longue chaîne carbonée.

REFERENCES

-A-

Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101.

Atkinson, R. and Arey, J. (2003a) Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37, Supplement 2, 197-219.

Atkinson, R., Arey, J. and Aschmann, S.M. (2008) Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments. *Atmospheric Environment*, 42, 5859-5871.

Atkinson, R., (1994) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compound. *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph*, 2, 1-216.

Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. (1989) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 881–1097.

Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R. (2012) Formation Yields of C₈ 1,4-Hydroxycarbonyls from OH + n-Octane in the Presence of NO. *Environmental Science & Technology*, 46, 13278-13283.

Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R. (2000a) Atmospheric Chemistry of Selected Hydroxycarbonyls. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104, 3998-4003.

Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R. (2000b) Formation of β-Hydroxycarbonyls from the OH Radical-Initiated Reactions of Selected Alkenes. *Environmental Science & Technology*, 34, 1702-1706.

Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. (2000) Products of the Gas-Phase Reactions of a Series of 1-Alkenes and 1-Methylcyclohexene with the OH Radical in the Presence of NO. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1702–1706.

Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R. (2003) Kinetics and Products of the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with 5-Hydroxy-2-Pentanone at 296± 2 K. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45, 289-299.

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

Atkinson, R. and Aschmann, S.M. (1995) 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*, 29, 528-536.

Alvarez-Idaboy, J. R., Cruz-Torres, A., Galano, A., Ruiz-Santoyo, Ma. E., (2004) *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 2740.

Alvarez-Idaboy, J. R., Galano, A., Bravo-Pérez, G., (2001). Ruiz-Santoyo, Ma. E. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 8387.

Alvarez-Idaboy, J. R., Mora-Diez, N., Vivier-Bunge, A., (2000). *Journal of the American Chemical Society*, 122, 3715.

Aloisio, S., Francisco, J. S., (2000). *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 3211.

Aslan, L.; Priya, A. M.; Sleiman, C.; Zeineddine, M. N.; Coddeville, P.; Fittschen, C.; Ballesteros, B.; Canosa, A.; Senthilkumar, L.; El Dib, G.; Tomas, A. (2017) Experimental and theoretical investigations of the kinetics and mechanism of the Cl + 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone reaction. *Atmos. Environ.* 166, 315–326.

-B-

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

Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. J (1999) *Chem Phys*, 110, 7650.

Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. (2005) Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 7650–57. (46) Xiu-Juan, Q.; Yong, F.; Lei, L.; Qing-Xiang, G. *Chin. J. Chem.* 23, 194–199.

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

Bethel, H.L., Atkinson, R. and Arey, J. (2003) Hydroxycarbonyl Products of the Reactions of Selected Diols with the OH Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107, 6200-6205.

Bacher, C., Tyndall, G. and Orlando, J. (2001) The Atmospheric Chemistry of Glycolaldehyde. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39, 171-189.

Baker, J., Arey, J. and Atkinson, R. (2004) Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with a Series of Hydroxyaldehydes at 296 ± 2 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 7032-7037.

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

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

Bernhard, H., Schlegel., (1982). Optimization of equilibrium geometries and transition structures, *J. Comp. Chem*, 3, 214.

Becke, A. D., (1993). Density-functional thermo chemistry the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.

Bravo-Perez, G., Alvarez-Idaboy, J. R., Cruz-Torres, A., Ruiz, M. E., (2006). *Journal of Physical Chemistry*, 106, 4645.

-C-

Calam, E., Porté, S., Fernández, M.R., Farrés, J., Parés, X. and Biosca, J.A. (2013) Biocatalytic production of alpha-hydroxy ketones and vicinal diols by yeast and human aldo-keto reductases. *Chemico-Biological Interactions*, 202, 195-203.

Creasey D J, Heard D E, Lee J D, (2001). OH and HO₂ measurements in a forested region of north-western Greece. *Atmospheric Environment*, 35(27): 4713–4724.

Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. (1997) Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. *J. Chem. Phys.* 106, 1063.

Carter, W.P.L., Atkinson R., (1996). *International Journal of Chemical Kinetics* , 28, 497.

Chia, M.; Schwartz, T. M.; Shanks, B. H.; Dumesic, J. A. (2012) Triacetic acid lactone as a potential biorenewable platform chemical. *Green Chem.* 14, 1850–1853.

Cavender, A. E.; Biesenthal, T. A.; Bottenheim, J. W.; Shepson, P. B. (2008) Volatile organic compound ratios as probes of halogen atom chemistry in the Arctic. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 1737–1750.

Coote, M. L.; Wood, G. P. F.; Radom, L. (2002) Methyl Radical Addition to CS Double Bonds: Kinetic versus Thermodynamic Preferences. *J. Phys. Chem. A* 106, 12124.

Cremer, D.; Kraka, E.; Szalay, P. G. (1998) Decomposition modes of dioxirane, methyldioxirane and dimethyldioxirane-A CCSD (T), MR-AQCC and DFT investigation. *Chem. Phys. Lett.* 292, 97.

-D-

Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V., H., (2005) *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, 640.

Destailats, H., Spaulding, R.S. and Charles, M.J. (2002) Ambient Air Measurement of Acrolein and Other Carbonyls at the Oakland-San Francisco Bay Bridge Toll Plaza. *Environmental Science & Technology*, 36, 2227-2235.

Dib, G.E., Sleiman, C., Canosa, A., Travers, D., Courbe, J., Sawaya, T., Mokbel, I. and Chakir, A. (2013) 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. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117, 117-125.

Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Holscher, D.; Crowley, J. N.; Vereecken, L.; Peeters, J. (2006) Reaction of HO with hydroxyacetone (HOCH₂C(O)CH₃): rate coefficients (233-363 K) and mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 (2), 236-246.

Dybala-Defratyka, A.; Paneth, P.; Pu, J.; Truhlar, D. G. (2004) Benchmark results for hydrogen atom transfer between carbon centers and validation of electronic structure methods for bond energies and barrier heights. *J. Phys. Chem. A* 108, 2475.

da silva, G.; Hamdan, M. R.; Bozzelli, J. W. (2009) Oxidation of the benzyl radical: mechanism, thermochemistry, and kinetics for the reactions of benzyl hydroperoxide. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 3185–3194.

-E-

El Dib, G.; Sleiman, C.; Canosa, A.; Travers, D.; Courbe, J.; Sawaya, T.; Mokbel, I.; Chakir, A. (2013) Reaction of OH with 4-Hydroxy-2-Butanone (4H2B) at 294 K by Vapor Pressure Measurements of 4H2B. *J. Phys. Chem. A* 117, 117–125.

-F-

Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., (2000) Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press ed.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K.N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Boboul, A. G.; Stefnov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, L.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle E. S.; Pople, J. A. (2003) GAUSSIAN 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; et al. (2010) Gaussian 09, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

Fukui, K. (1981) *Acc. Chem. Res.*, 14, 363.

Fenske, J. D.; Kuwata, K. T.; Houk, K. N.; Paulson, S. E. (2000) Formation of the OH Radical in the Reaction of Ozone with Several Cyclo-alkenes. *J. Phys. Chem. A* 104, 7246.

Fenske, J. D.; Hasson, A. S.; Paulson, S. E.; Kuwata, K. T.; Ho, A.; Houk, K. N. (2000) The pressure dependence of the OH radical yield from ozone–alkene reactions. *J. Phys. Chem. A* 104, 7821.

-G-

Guicherit, R. and Roemer, M. (2000) Tropospheric ozone trends. *Chemosphere - Global Change Science*, 2, 167-183.

Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P., (1995) *Journal of Geophysical Research*, 100, 8873-8892.

Garret B. C., Redmon M. J., Steckler R., Truhlar D. G., Baldrige K. K., Bartol D., Schmidt M. W., and Gordon M. S., (1988) *J. Phys. Chem.* 92, 1476.

Galano, A., Alvarez-Idaboy, J. R., Ruiz-Santoyo, M. E., Vivier-Bunge, A., (2005). *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 169.

Galano, A., Alvarez-Idaboy, J. R., Ruiz-Santoyo, M. E., Vivier-Bunge, A., (2004). *Chem PhysChem*, 5, 1379.

Galano, A. (2006) Isopropylcyclopropane + OH Gas Phase Reaction: A Quantum Chemistry + CVT/SCT Approach. *J. Phys. Chem. A* 110, 9153–9160.

(a) **Gonzalez, C.; Schlegel, H. B.** (1989) An improved algorithm for reaction path following. *J. Chem. Phys.* 90, 2154. (b) **Gonzalez, C.; Schlegel, H. B.** (1990) Reaction path following in mass-weighted internal coordinates. *J. Phys. Chem.* 94, 5523.

Gutbrod, R.; Schindler, R. N.; Kraka, E.; Cremer, D. (1996) Formation of OH radicals in the gas phase ozonolysis of alkenes: the unexpected role of carbonyl oxides. *Chem. Phys. Lett.* 252, 221.

-H-

Hohenberg, P et Kohn, W., (1964) *Phys. Rev. B*, 136, 864.

Huber, K and Herzberg, G., (1997) *Molecular Spectra and Molecular Structure 4. Constants of Diatomic Molecules* Van Nostrand, Princeton.

Hein, R., Crutzen, P.J. and Heimann, M. (1997) An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 43-76.

-I-

Ishida K., Morokuma K., and Kormornicki A., (1977) *J. Chem. Phys.* 66, 2153.

Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T (2005). Synthesis of 3-buten-2-one from 4-hydroxy-2-butanone over anatase-TiO₂ catalyst. *Catalysis Communications*, 6 (1), 19-22.

-K-

Keene, W.C., Stutz, J., Pszenny, A.A.P., Maben, J.R., Fischer, E.V., Smith, A.M., von Glasow, R., Pechtl, S., Sive, B.C. and Varner, R.K. (2007) Inorganic chlorine and bromine in coastal New England air during summer. *J. Geophys. Res.*, 112, D10S12.

Kohn, W. et L. J. Sham, *Phys. Rev.*, (1965) A 140, 1133.

Kroll, J. H.; Sahay, S. R.; Anderson, J. G.; Demerjian, K. L.; Donahue, N. M. (2001) Mechanism of HO_x Formation in the Gas-Phase Ozone-Alkene Reaction. *J. Phys. Chem. A* 105, 4446.

Kuwata, K. T.; Templeton, K. L.; Hasson, A. S. (2003) Computational Studies of the Chemistry of Syn Acetaldehyde Oxide. *J. Phys. Chem. A* 107, 11525.

Knyazev, V. D.; Tsang, W. (2000) Chemically and Thermally Activated Decomposition of Secondary Butyl Radical. *J. Phys. Chem. A* 104, 10747.

Knyazev, V. D.; Tsang, W. (1999) Isothermal Kinetics at Constant Pressur. *J. Phys. Chem. A* 103, 3944.

-L-

Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 37, 785.

Lee, Y.-N.; Zhou, X.; Hallock, K. (1995) Atmospheric carbonyl compounds at a rural southeastern United States site. *J. Geophys. Res.* 100, 25933.

Laidler, K. J., (1981). *Chemical Kinetics*, 3rd edition, Harper International Edition, New York

Lawrence, M. G.; Jockel, P.; vonKuhlmann, R. (2001) What does the global mean OH concentration tell us? *Atmos. Chem. Phys.* 1, 37–49.

-M-

Mellouki, A., le Bras, G., and Sidebottom, H., (2003). Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. *Chem. Rev.*, 103, 5077-5096.

Malick, D. K.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. (1998) Transition states for chemical reactions I. Geometry and classical barrier height. *J. Chem. Phys.* 108, 5704.

Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. (1999) A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies,. *J. Chem. Phys.* 110, 2822.

Moore, C., Natl. Bur., (1952) *Stand. (U.S) Circ.* 467.

Mokrushin, V., Tsang, W., (2006) *Chemrate v.1.5.2*; NIST, Ed. Gaithersburg, MD 20899, , www.mokrushin.com/ChemRate/chemrate.html

Mokrushin, V.; Bedanov, V.; Tsang, W.; Zachariah, M. R.; Knyazev, V. D. (2002) *CHEMRATE*, version 1.19; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD.

Miller W. H., Handy N. C., and Adams J. E., (1980) *J. Chern. Phys.* 72, 99.

Matsunaga, S. and Kawamura, K. (2000) Determination of α - and β -Hydroxycarbonyls and Dicarboxyls in Snow and Rain Samples by GC/FID and GC/MS Employing Benzyl Hydroxyl Oxime Derivatization. *Analytical Chemistry*, 72, 4742-4746.

Matsunaga, S. N.; Wiedinmyer, C.; Guenther, A. B.; Orlando, J. J.; Karl, T.; Toohey, D. W.; Greenberg, J. P.; Kajii, Y. (2005) Isoprene oxidation products are a significant atmospheric aerosol component. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 5, 11143.

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

Magneron, I., Mellouki, A., Le Bras, G., Moortgat, G.K., Horowitz, A. and Wirtz, K. (2005) Photolysis and OH-Initiated Oxidation of Glycolaldehyde under Atmospheric Conditions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 4552-4561.

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

Messaadia, L. (2013) Etudes Théoriques et Expérimentales de la Dégradation Atmosphérique des Composés Organiques Oxygénés. Thesis Cotutelle, University of Batna Algeria/University of Reims, France.

Magneron, I., Bossoutrot, V., Mellouki, A., Laverdet, G. and Le Bras, G. (2003) The OH-Initiated Oxidation of Hexylene Glycol and Diacetone Alcohol. *Environmental Science & Technology*, 37, 4170-4181.

Mora-Diez, N., Alvarez-Idaboy, J. R., Boyd, R. J., (2001). *J. Phys. Chem. A* , 105, 9034.

Miyoshi, A. (2010) Computational studies on the reactions of 3-butenyl and 3-butenylperoxy radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 42, 273–288.

-O-

Ochterski, J. W., Petersson, G. A and Montgomery, J. A. Jr., (1996) *J. Chem. Phys.* 104, 2598.

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

Owen, S. M., P. Harley, A. Guenther, and C. N. Hewitt (2002), Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species, *Atmos. Environ.*, 36, 3147 – 3159.

Olzmann, M.; Kraka, E.; Cremer, D.; Gutbrod, R.; Andersson, S. (1997) Energetics, Kinetics, and Product Distributions of the Reactions of Ozone with Ethene and 2,3-Dimethyl-2-butene. *J. Phys. Chem. A* 101, 9421.

-P-

Padhy, P.K. and Varshney, C.K. (2005) Emission of volatile organic compounds (VOC) from tropical plant species in India. *Chemosphere*, 59, 1643-1653.

Patrick chaquin ellipses., (2000) Manuel de chimie théorique application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire.

Petersson, G. A., Tensfeldt, T. G., and Montgomery, Jr. J. A., (1991) A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods, *J. Chem. Phys.*, 94, 60, 91-101.

Prinn, R.G., Heinrich, D.H. and Karl, K.T. (2003) 4.01 -Ozone, Hydroxyl Radical, and Oxidative Capacity. *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 1-19.

Priya, A. M.; El Dib, G.; Senthilkumar, L.; Sleiman, C.; Tomas, A.; Canosa, A.; Chakir, A. (2015) An experimental and theoretical study of the kinetics of the reaction between 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone and OH radicals. *RSC Adv.* 5, 26559–26568.

-R-

Rival, A., F. Aberlenc-Bertossi, F. Morcillo, J. Tregear, J.-L. Verdeil and Y. Duval (1999). Scaling-up in micropropagation of palms: the example of oil palm. In *Current Advances in Coconut Biotechnology*. Eds. C. Oropeza, J.-L. Verdeil, G.R. Ashburner, R. Cardena and J.M. Santamaria. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 407–418.

Robert Delmas, Gérard Mégie, Vincent-Henri Peuch., (2005) *Physique et chimie de l'atmosphère*, Editions Belin, 127-132.

Reisen, F., Aschmann, S.M., Atkinson, R. and Arey, J. (2005) 1,4- hydroxycarbonyl products of the OH radical initiated reactions of C5-C8 n-alkanes in the presence of NO. *Environmental Science & Technology*, 39, 4447-4453.

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

Robinson, P. J.; Holbrook, K. A. (1972) *Unimolecular Reactions*; Wiley-Interscience: London.

Roth, E.; Chakir, A.; Ferhati, A. (2010) Study of a Benzoylperoxy Radical in the Gas Phase: Ultraviolet Spectrum and $C_6H_5C(O)O_2+HO_2$ Reaction between 295 and 357 K. *J. Phys. Chem. A* 114, 10367–10379.

-S-

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

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

Stipa, P. (2001) The reactivity of aminoxyls towards peroxy radicals: an ab initio thermochemical study. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1793.

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucault, J.F., Zahraa, O., (1996) Cinétique et catalyse, Génie des procédés de l'Ecole de Nancy, Technique et documentation, Lavoisier.

Skodje, R. T.; Truhlar, D. G. (1981) Parabolic tunneling calculations. *J. Phys. Chem.* 85, 624.

Spaulding, R. and Charles, M. (2002) Comparison of methods for extraction, storage, and silylation of pentafluorobenzyl derivatives of carbonyl compounds and multi-functional carbonyl compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, 808-816.

Sleiman, C., Dib, G.E., Tabet, A. and Canosa, A. (2013) Atmospheric Degradation of 4-Hydroxy 4-Methyl 2-Pentanone with OH in the Gas Phase at 297 K. *Energy Procedia*, 36, 502-510.

Sleiman, C., El Dib, G., Ballesteros, B., Moreno, A., Albaladejo, J., Canosa, A. and Chakir, A. (2014) Kinetics and Mechanism of the Tropospheric Reaction of 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone with Cl Atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, 6163-6170.

Singh, H.B., Thakur, A.N., Chen, Y.E. and Kanakidou, M. (1996) Correction to "Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere". *Geophysical Research Letters*, 23, 2713-2713.

Smith, I. W. M., Ravishankara, A. R., (2002). *J. Phys. Chem. A*, 106, 4798. Skodje, R.T., Truhlar, D.G., 1981. *J. Phys. Chem.*, 85, 624.

Stoeffler, C.; Joly, L.; Durry, G.; Cousin, J.; Dumelie, N.; Bruyant, A.; Roth, E.; Chakir, A. (2013) Kinetic study of the reaction of chlorine atoms with hydroxyacetone in gas-phase. *Chem. Phys. Lett.* 590, 221–226.

Samai, S.; Rouichi, S.; Ferhati, A.; Chakir, A. (2016) N,N-dimethylformamide (DMF), and N,N-dimethylacetamide (DMA) reactions with NO₃, OH and Cl: A theoretical study of the kinetics and mechanisms,. *Arabian J. Chem.* DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.10.012

-T-

Truhlar, D. G., and Garret B. C., (1980) *Ace. Chern. Res.* 13,440.

Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R. (1998) Products of the Gas-Phase Reactions of a Series of Methyl-Substituted Ethenes with the OH Radical. *Environmental Science & Technology*, 32, 2106-2112.

Tuazon, E. C., Atkinson R., (1989). *Int. J. of Chem. Kinet*, 21, 1141-1152.

Tuazon, E. C., Atkinson R., (1990). *Int. J. of Chem. Kinet.*, 22, 591-602.

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. (2010) A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature* 464, 271–274.

Tiu, G. C.; Tao, T. F. M. (2006) Theoretical mechanisms and kinetics of the hydrogen abstraction reaction of acetone by chlorine radical. *Chem. Phys. Lett.* 428, 42–48.

Tsang, W.; Bedanov, V.; Zachariah, M. R. (1996) Master Equation Analysis of Thermal Activation Reactions: Energy-Transfer Constraints on Falloff Behavior in the Decomposition of Reactive Intermediates with Low Thresholds. *J. Phys. Chem.* 100, 4011.

Tokmakov, I. V.; Lin, M. C. (2003) Reaction of Phenyl Radicals with Acetylene: Quantum Chemical Investigation of the Mechanism and Master Equation Analysis of the Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 11397.

Tokmakov, I. V.; Lin, M. C. (2004) Combined Quantum Chemical/RRKM-ME Computational Study of the Phenyl + Ethylene, Vinyl + Benzene, and H + Styrene Reactions. *J. Phys. Chem. A* 108, 9697.

-V-

Vasvári, V., Szilágyi, I., Bencsura, A., Do'be, S., Berces, T., Henon, E., Canneaux, S.; Bohr, F. (2001) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 551.

Vu, N. D.; Khamaganov, V.; Nguyen, V. S.; Carl, S. A.; Peeters, J. (2013) 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*, 117 (47), 12208-12215.

-W-

Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosa-Mas, C. E., Hjorth, J., LeBras, G., K. Moortgat, Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., and Sidebottom, H., (1991) The nitrate radical : Physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmospheric Environment part, A*, 5, 1-203.

Wingenter, O. W.; Blake, D. R.; Blake, N. J.; Sive, B. C.; Rowland, F. S.; Atlas, E.; Flocke, F. (1999) 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*, 104 (D17), 21819-21828.

Wigner, E. P. (1932) Uber die paramagnetische Umwandlung von Para-Orthowasserstof. *Phys. Chem. B* 19, 203–216.

Williams, J.; Pöschl, U.; Crutzen, P. J.; Hansel, A.; Holzinger, R.; Warneke, C.; Lindinger, W.; Lelieveld, J. (2001) An Atmospheric Chemistry Interpretation of Mass Scans Obtained from a Proton Transfer Mass Spectrometer Flown over the Tropical Rainforest of Surinam. *J. Atmos. Chem.* 38, 133.

Wood, G. P. F.; Henry, D. J.; Radom, L. (2003) Performance of the RB3-LYP, RMP2, and UCCSD (T) procedures in calculating radical stabilization energies for •NHX radicals. *J. Phys. Chem. A* 107, 7985.

Walter, Heitler and London, Fritz. (1927). "Interaction of neutral atoms and homopolar bond according to quantum mechanics", *Zeitschrift fur Physik*, 44: 455-72.

-Y-

Young, C.J., Washenfelder, R.A., Edwards, P.M., Parrish, D.D., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Mielke, L.H., Osthoff, H.D., Tsai, C., Pikelnaya, O., Stutz, J., Veres, P.R., Roberts, J.M., Griffith, S., Dusanter, S., Stevens, P.S., Flynn, J., Grossberg, N., Lefer, B., Holloway, J.S., Peischl, J., Ryerson, T.B., Atlas, E.L., Blake, D.R. and Brown, S.S (2014) Chlorine as a primary radical: evaluation of methods to understand its role in initiation of oxidative cycles. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3427-3440.

Yu, A. Y. (2014) Theoretical study for the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{OH}$ reaction. *Structural Chemistry*, 25 (2), 607-615.

-Z-

Zhou, X.; Huang, G.; Civerolo, K.; Schwab, J. J. (2009) Measurement of Atmospheric Hydroxyacetone, Glycolaldehyde, and Formaldehyde. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2753.

Zhang, D.; Lei, W.; Zhang, R. (2002) Mechanism of OH formation from ozonolysis of isoprene: kinetics and product yields. *Chem. Phys. Lett.* 358, 171.

Sites Internet

1. pubchem.ncbi.nlm.nih.gov
2. <http://www.ffme.fr/fiches-ffme-techniques/page/formation-structure-et-composition-de-l'atmosphere.html>
3. https://www.notre-planete.info/environnement/pollution_air/pollution-atmospherique.php#gioWsxzAdBICMyts.99
4. UPAC (2013) "IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation, (<http://iupac.pole-ether.fr/>)
5. Thecno-science. net 2018
6. Mokrushin, V., Tsang, W., (2006). Chemrate v.1.5.2; NIST, Ed. Gaithersburg, MD 20899, USA, <http://www.mokrushin.com/ChemRate/chemrate.html>.
7. www.scorecard.org.

ANNEXES

ANNEXE.1: Energies des réactants et produits impliqués dans le mécanisme pour 4H2P au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298.15 K (u.a). CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). CBS-E énergie (u.a). CBS (0 K) énergie à 0 K (u.a). ^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

STRUCTURE	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}^a$	D_0^{ob}	$\Delta_f H^\circ_{298\text{ K}}^c$
4H2P	-346.412201	-346.455027	-346.413145	-346.421752	-98.04	1582.22	-105.48
R24-2	-345.761062	-345.803521	-345.762006	-345.770233	-54.48	1487.03	-61.14
R24-6	-345.763917	-345.807676	-345.764862	-345.773343	-56.43	1488.98	-62.93
R24-9	-345.749827	-345.794054	-345.750771	-345.759738	-47.89	1480.44	-54.09
R24-16	-345.739809	-345.783882	-345.740754	-345.749357	-41.38	1473.93	-47.81
R24-17	-345.764913	-345.808471	-345.765858	-345.774472	-57.14	1489.69	-63.56

Annexes

ANNEXE.2: Energies des réactants et produits impliqués dans le mécanisme pour 4H2P au niveau G3B3//B3LYP/6-311G++(2d,pd): G3B3-H enthalpie à 298.15 K (u.a). G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) énergie à 0 K (u.a). ^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

STRUCTURE	G3B3-H	G3B3-G	G3B3-E	G3B3 (0K)	$\Delta_f H_0^{\circ a}$ K	$D_0^{\circ b}$	$\Delta_f H^{\circ c}$ 298 K
4H2P	-346.73092	-346.77411	-346.731865	-346.740654	-98.99	1583.17	-106.31
R24-2	-346.078829	-346.121644	-346.079773	-346.088187	-55.63	1488.18	-62.17
R24-6	-346.081229	-346.125339	-346.082173	-346.09082	-57.28	1489.83	-63.68
R24-9	-346.068105	-346.112709	-346.06905	-346.078201	-49.36	1481.91	-55.44
R24-16	-346.058028	-346.102452	-346.058972	-346.067748	-42.80	1475.35	-49.12
R24-17	-346.082347	-346.12626	-346.083291	-346.092079	-58.07	1490.62	-64.38

Annexes

ANNEXE.3: Energies des radicaux atmosphériques et produits impliqués dans le mécanisme : CBS-H enthalpie à 2 98.15 K (u.a). CBS-G Gibbs énergie libre à 298.15 K (u.a). CBS-E énergie (u.a).CBS (0 K) énergie à 0 K (u.a). ^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d chaleur expérimentale de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. (1) CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003.

	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{K}}^a$	D_0^{ob}	$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}^c$	$^d \Delta_f H^\circ_{298\text{Kexp}}$
OH	-75.693	-75.7133	-75.69	-75.6963	8.37	102.25	8.39	8,11
H ₂ O	-76.380	-76.401	-76.381	-76.3837	-56.92	219.17	-57.60	-65,24
Cl	-459.681	-459.699	-459.68	-459.684	28.59	0.00	28.97	28,97
HCl	-460.345	-460.366	-460.35	-460.348	-23.16	103.38	-23.19	-22,04
NO ₃	-279.916	-279.948	-279.92	-279.921	-44.57	334.06	-45.66	-45,6
HNO ₃	-280.568	-280.598	-280.57	-280.572	-88.15	429.28	-90.57	-131,98

Annexes

ANNEXE.4: Energies des radicaux atmosphériques et produits impliqués dans le mécanisme : G3B3-H enthalpie à 298.15 K (u.a). G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) énergie à 0 K (u.a). ^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

	G3B3-H	G3B3-G	G3B3-E	G3B3 (0K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{K}}^a$	$D_0^{\circ b}$	$\Delta H^\circ_{f298\text{K}}^c$
OH	-75.693028	-75.713263	-75.693972	-75.696332	8.37	102.25	8.39
H ₂ O	-76.379951	-76.401377	-76.380895	-76.383732	-56.92	219.17	-57.60
Cl	-459.990383	-460.008421	-459.991327	-459.992744	28.59	0	28.97
HCl	-460.652855	-460.674041	-460.653799	-460.656159	-21.64	101.86	-21.68
NO ₃	-280.088794	-280.12043	-280.089739	-280.093715	-40.01	329.51	-41.08
HNO ₃	-280.744013	-280.774133	-280.744958	-280.748445	-84.79	425.92	-87.18

Annexes

ANNEXE.5: Energies des réactants et produits impliqués dans le mécanisme pour 3H2P au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298.15 K (u.a). CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). CBS-E énergie (u.a). CBS (0 K) énergie à 0 K (u.a). ^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

STRUCTURE	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0K)	$\Delta_f H^\circ_{0K}^a$	D_0^{ob}	$\Delta_f H^\circ_{298 K}^c$
3H2P	-346.403079	-346.443193	-346.404023	-346.411697	-91.73	1575.91	-99.75
R23-2	-345.758655	-345.801028	-345.7596	-345.767894	-53.01	1485.56	-59.63
R23-6	-345.752291	-345.79782	-345.753235	-345.762453	-49.60	1482.15	-55.64
R23-9	-345.748878	-345.79273	-345.749823	-345.758751	-47.27	1479.82	-53.50
R23-16	-345.723187	-345.763185	-345.724132	-345.731372	-30.09	1462.64	-37.38
R23-17	-345.732145	-345.772038	-345.73309	-345.7403	-35.69	1468.24	-42.10

Annexes

ANNEXE.6: Energies des réactants et produits impliqués dans le mécanisme pour 3H2P au niveau G3B3//B3LYP/6-311G++ (2d,pd): G3B3-H enthalpie à 298.15 K (u.a). G3B3-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K (u.a). G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) énergie à 0 K (u.a). ^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹.

STRUCTURE	G3B3-H	G3B3-G	G3B3-E	G3B3 (0K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{K}}^a$	$D_0^{\circ b}$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}^c$
3H2P	-346.721756	-346.762207	-346.7227	-346.730559	-92.65	1576.83	-100.56
R23-2	-346.076356	-346.119086	-346.0773	-346.085781	-54.12	1486.67	-60.62
R23-6	-346.070024	-346.115926	-346.070968	-346.08036	-50.71	1483.26	-56.65
R23-9	-346.067125	-346.111352	-346.068069	-346.077182	-48.72	1481.27	-54.83
R23-16	-346.041851	-346.08216	-346.042795	-346.050209	-31.79	1464.34	-38.97
R23-17	-346.050297	-346.090502	-346.051241	-346.058626	-37.08	1469.63	-44.27

ANNEXE.7: calculs de coefficient de transmission pour la réaction de 4H2P avec l'atome de chlore selon le formalisme de Skodje et Truhlar, 1981 au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd)CBS.

	TS1	TS2	TS3	TS4
img v"	-1108.13	-1781.9	-1839.37	-1511.24
χ	$2.8493 \times 10^{+21}$	$1.77191 \times 10^{+21}$	$1.71655 \times 10^{+21}$	$2.08925 \times 10^{+21}$
$\Delta v\#$	12.06	18.53	22.43	6.52
T	/	/	/	/
278	1.013886	1.036467	1.038922	1.026044
298	1.012070	1.031632	1.033754	1.022612
315	1.010793	1.028244	1.030135	1.020204
334	1.009592	1.025068	1.026741	1.017943
356	1.008436	1.022019	1.023486	1.015770
381	1.007360	1.019187	1.020462	1.013749
400	1.006674	1.017386	1.018540	1.012463

ANNEXE.8 : calculs de coefficient de transmission pour la réaction de 4H2P avec l'atome de chlore selon le formalisme de Wigner, 1932 au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd) CBS et au niveau G3B3//B3LYP/6-311G++ (2d,pd).

	TS1	TS2	TS3	TS4
img v''	-1108.13	-1781.9	-1839.37	-1511.24
χ				
T	/	/	/	/
278	1.013753	1.035561	1.037892	1.025579
298	1.011969	1.030948	1.032977	1.022260
315	1.010712	1.027698	1.029513	1.019923
334	1.009528	1.024636	1.026251	1.017720
356	1.008387	1.021685	1.023107	1.015598
381	1.007322	1.018933	1.020174	1.013618
400	1.006643	1.017177	1.018303	1.012355

ANNEXE.9 : calculs de coefficient de transmission pour la réaction de 4H2P avec l'atome de chlore selon le formalisme de Skodje et Truhlar, au niveau G3B3//B3LYP/6-311G++ (2d,pd).

	TS1	TS2	TS3	TS4
img v''	-1108.13	-1781.9	-1839.37	-1511.24
χ	$2.84927 \times 10^{+21}$	$1.77191 \times 10^{+21}$	$1.71655 \times 10^{+21}$	$2.08925 \times 10^{+21}$
$\Delta v\#$	14.68	20.80	25.12	9.57
T	/	/	/	/
278	1.013886	1.036467	1.038922	1.026044
298	1.012070	1.031632	1.033754	1.022612
315	1.010793	1.028244	1.030135	1.020204
334	1.009592	1.025068	1.026741	1.017943
356	1.008436	1.022019	1.023486	1.015770
381	1.007360	1.019187	1.020462	1.013749
400	1.006674	1.017386	1.018540	1.012463

ANNEXE.10: calculs de coefficient de transmission pour la réaction de 4H2P avec NO₃ selon le formalisme de Skodje et Truhlar, 1981 au niveau CBS//B3LYP/6-311G++ (2d,pd).

	TS2	TS6
img v''	-1529.92	-1132.22
χ	$2.06375 \times 10^{+21}$	$2.78865 \times 10^{+21}$
$\Delta v\#$	11.0	8.1
T	/	/
278	1.026704	1.014503
298	1.023184	1.012605
315	1.020714	1.011271
334	1.018395	1.010016
356	1.016167	1.008809
381	1.014094	1.007685
400	1.012776	1.006969

ANNEXE.11 : calculs de coefficient de transmission pour la réaction de 4H2P avec NO₃ selon le formalisme de Wigner, au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd).

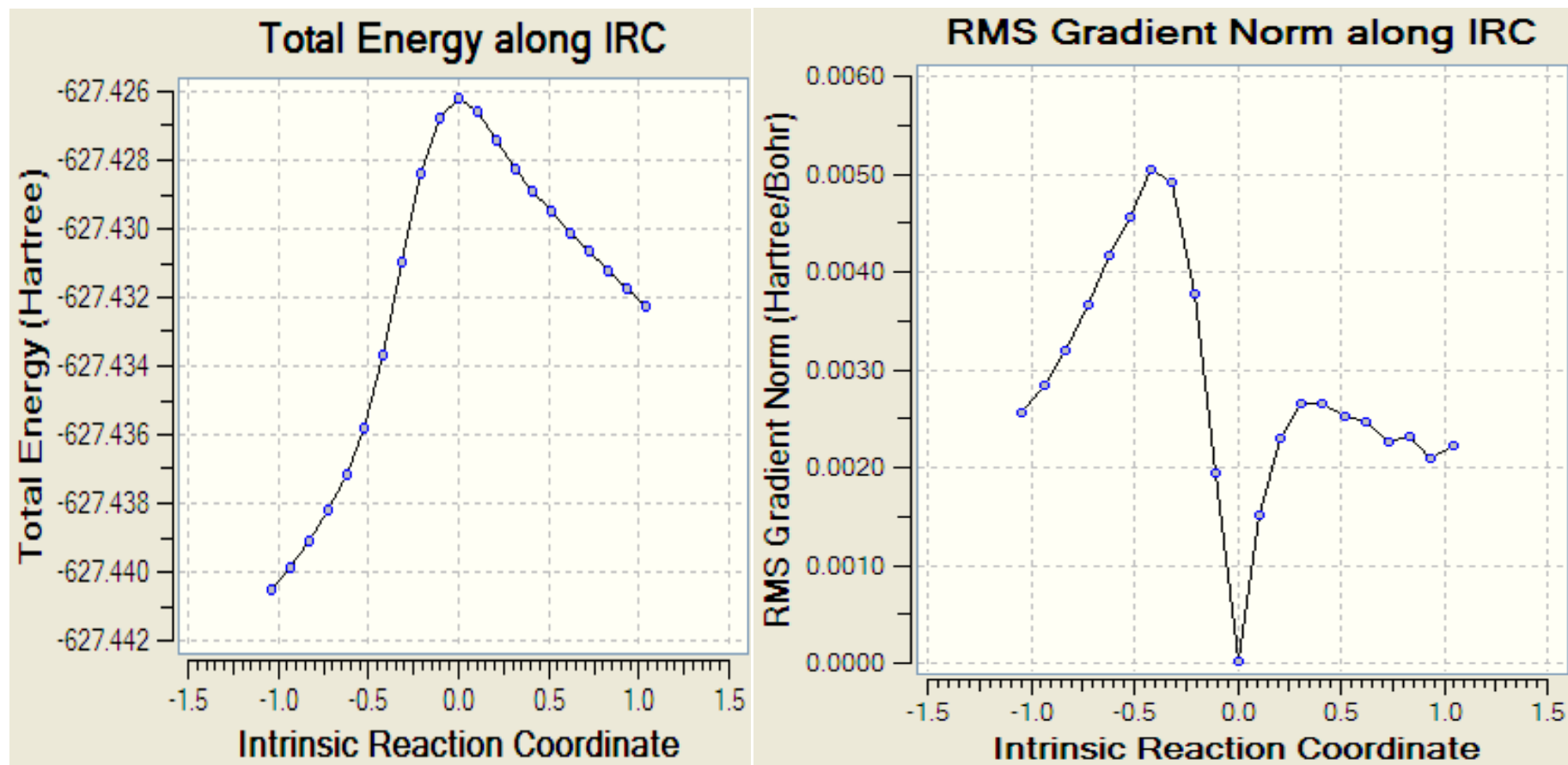
	TS2	TS6
img v''	-1529.92	-1132.22
χ		
T	/	/
278	1.026215	1.014357
298	1.022814	1.012495
315	1.020418	1.011183
334	1.018161	1.009946
356	1.015986	1.008755
381	1.013957	1.007644
400	1.012662	1.006935

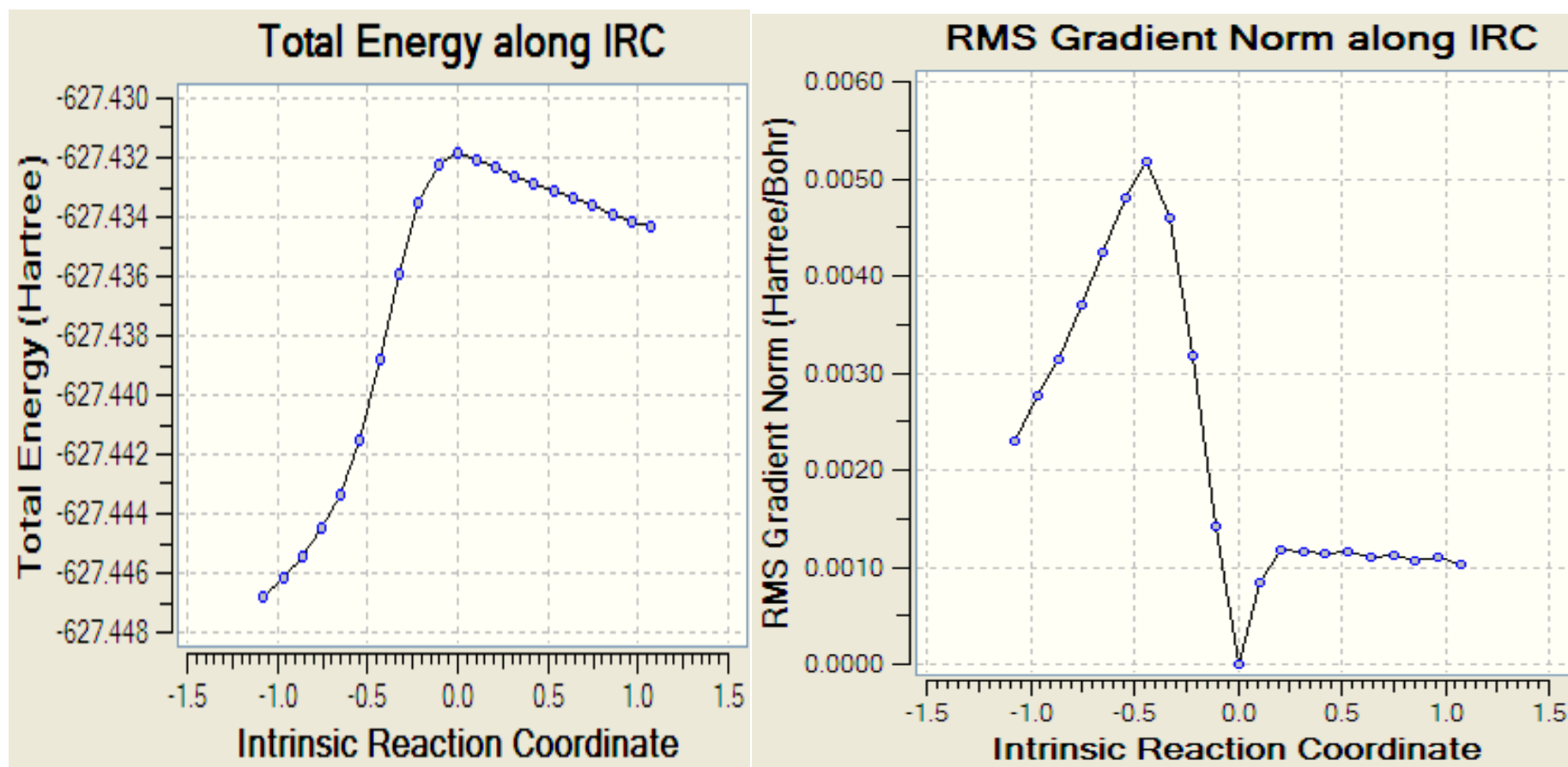
ANNEXE.12 : calculs de coefficient de transmission pour la réaction de 3H2P avec NO₃ selon le formalisme de Skodje et Truhlar, 1981 au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd).

	TS2	TS6	TS9
img v''	-1484.55	-952.46	-1127.45
χ	$2.1268 \times 10^{+21}$	$3.31496 \times 10^{+21}$	$2.80045 \times 10^{+21}$
$\Delta v\#$	6.95	3.11	4.33
T	/	/	/
278	1.025116	1.010233	1.014380
298	1.021809	1.008897	1.012498
315	1.019487	1.007958	1.011175
334	1.017307	1.007074	1.009931
356	1.015212	1.006223	1.008735
381	1.013263	1.005430	1.007620
400	1.012023	1.004925	1.006910

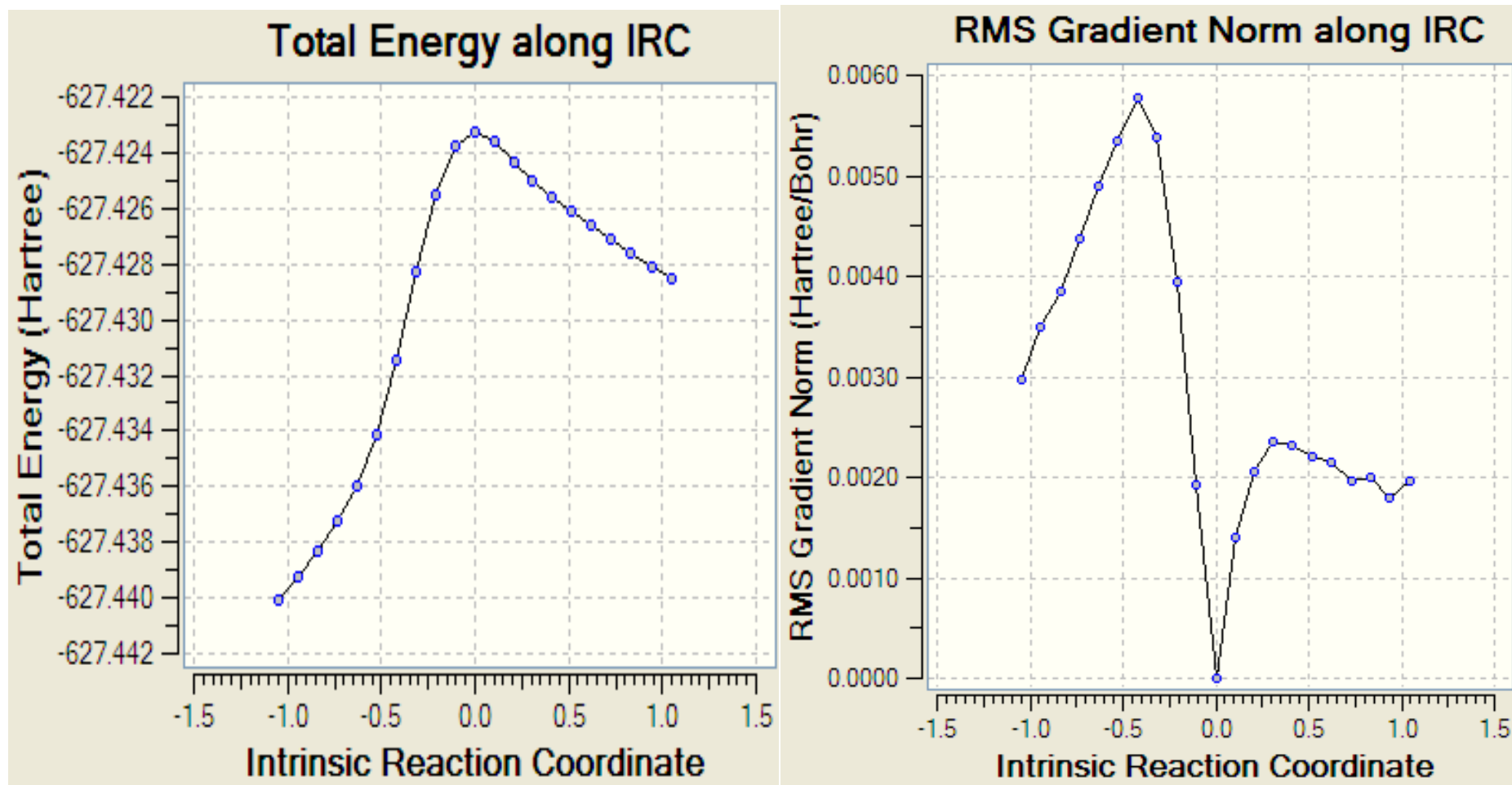
ANNEXE.13 : calculs de coefficient de transmission pour la réaction de 3H2P avec NO₃ selon le formalisme de Wigner, 1932 au niveau CBS-QB3//B3LYP/6-311G++ (2d, pd).

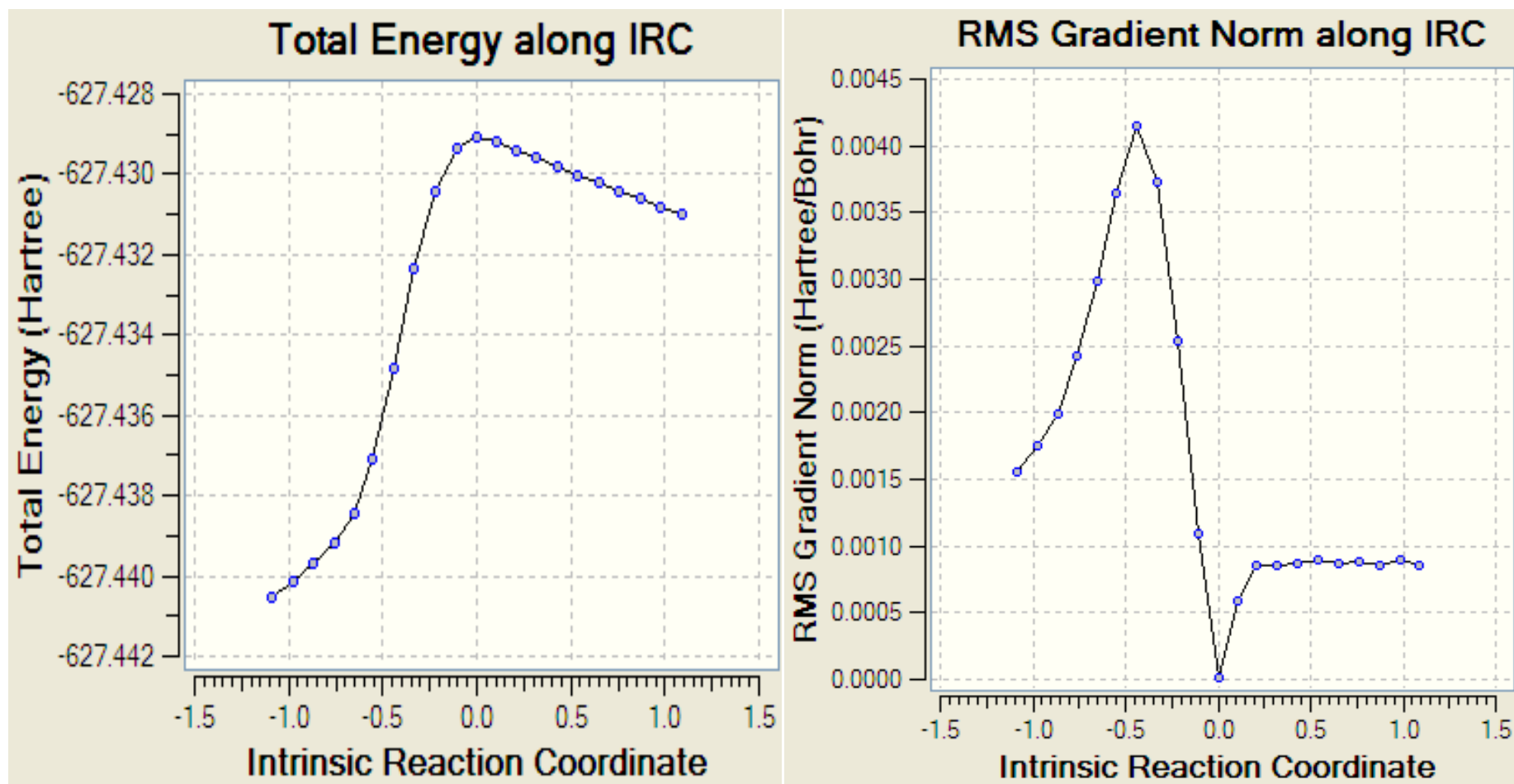
	TS2	TS6	TS9
img v''	-1484.55	-952.46	-1127.45
χ			
T	/	/	/
278	1.024683	1.010160	1.014237
298	1.021481	1.008842	1.012390
315	1.019225	1.007914	1.011089
334	1.017100	1.007039	1.009863
356	1.015052	1.006196	1.008681
381	1.013141	1.005409	1.007580
400	1.011923	1.004908	1.006877

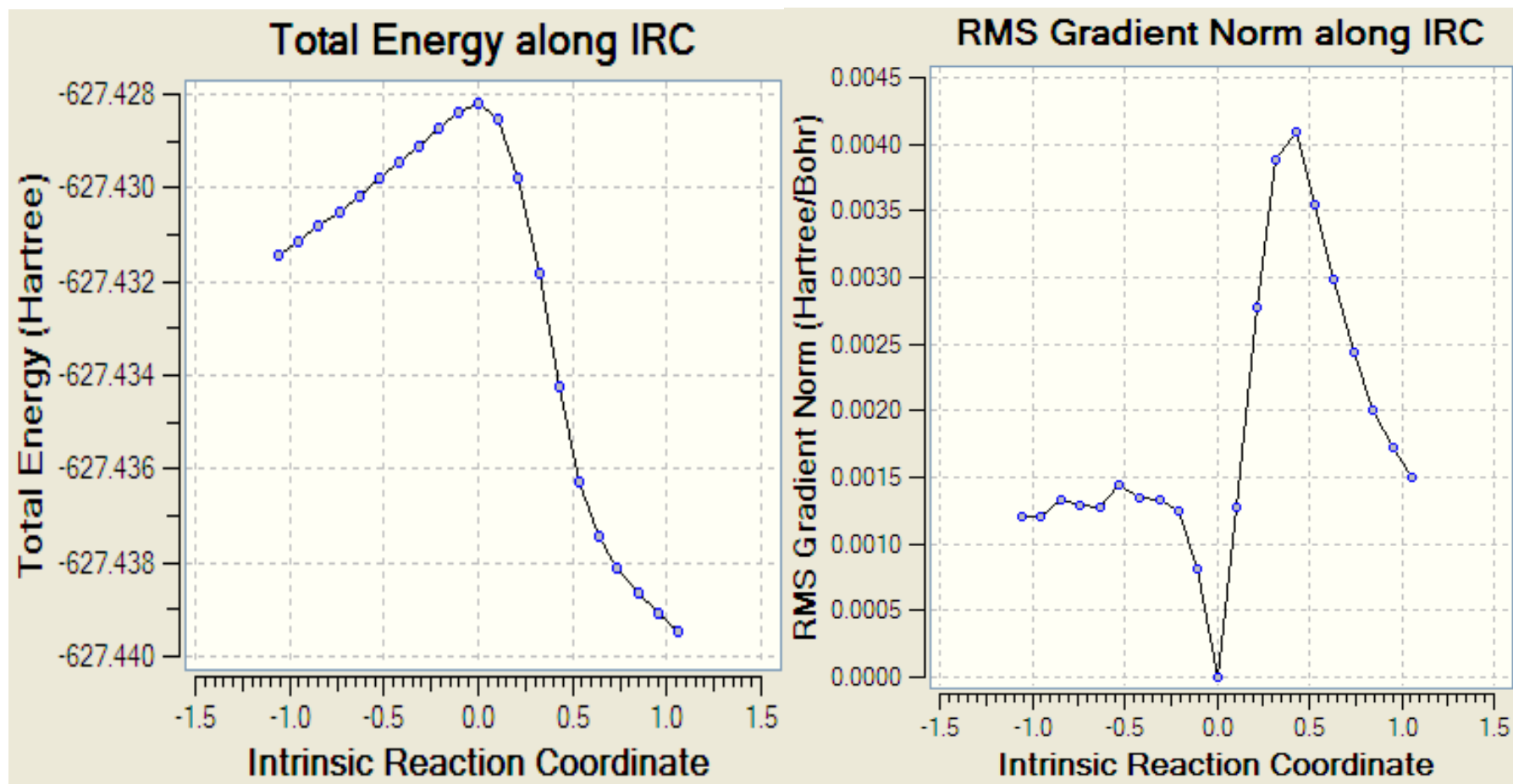
ANNEXE.14 : La courbe IRC et RMS pour la réaction $4\text{H}_2\text{P}^+ + \text{NO}_3^-$



ANNEXE.15: La courbe IRC et RMS pour la réaction 4H2P NO₃-6

ANNEXE.16 : La courbe IRC et RMS pour la réaction 3H2P NO₃-2

ANNEXE.17: La courbe IRC et RMS pour la réaction 3H2P NO₃-6



ANNEXE.18: La courbe IRC et RMS pour la réaction 3H₂P NO₃-9

ANNEXE.19: Énergies des réactifs, TS et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (23P+OH) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 2 98,15 K (u.a). CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a). CBS-E Energie (u.a). CBS (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS-0K	$\Delta H^{\circ}f(0K)^a$	D0 ^b	$\Delta H^{\circ}f(298K)^c$	$\Delta Hr(298K)^d$	$\Delta Gr(298K)^e$	Frequences ^f
23P+OH	-420.864556	-420.928294	-420.866444	-420.877366	-70.48	1562.02	-75.90	0.00	0.00	
CR5	-420.866345	-420.914832	-420.867289	-420.877928	-70.83	1562.37	-69.06	6.84	16.41	
CR12	-420.87075	-420.920362	-420.871694	-420.882622	-73.78	1565.32	-71.83	4.07	12.94	
CR13	-420.864517	-420.920989	-420.865462	-420.87776	-70.73	1562.27	-67.92	7.98	12.54	
TS5	-420.825315	-420.873334	-420.826259	-420.836348	-44.74	1536.28	-43.32	32.58	42.45	-2093.47
TS12	-420.846483	-420.894641	-420.847427	-420.857668	-58.12	1549.66	-56.60	19.30	29.08	-2182.93
TS13	-420.808632	-420.855655	-420.809577	-420.818988	-33.85	1525.39	-32.85	43.05	53.54	-2103.71
P5	-420.903046	-420.967326	-420.904935	-420.915863	-94.64	1586.18	-92.09	-16.19	-16.53	
P12	-420.911953	-420.976846	-420.913843	-420.925071	-100.41	1591.95	-97.68	-21.78	-22.51	
P13	-420.851189	-420.915276	-420.853078	-420.863955	-62.06	1553.60	-59.55	16.35	16.13	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

ANNEXE.20: Énergies des réactifs, TS et produits des espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (23P + OH) au Niveau G3B3 // B3LYP / 6-311G ++ (2d, pd): G3B3-H enthalpie à 298,15 K (u.a). G3B3-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a).
G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	G3B3-H	G3B3-G	G3B3-E	G3B3-0K	$\Delta H^{\circ}f(0K)^a$	$D0^b$	$\Delta H^{\circ}f(298K)^c$	$\Delta H^{\circ}r(298K)^d$	$\Delta G^{\circ}r(298K)^e$	Frequencies ^f
23P+OH	-421.227725	-421.291799	-421.229613	-421.240692	-365.18	1856.72	-370.50	0.00	0.00	
CR5	-421.229263	-421.278201	-421.230207	-421.241054	-365.40	1856.94	-371.46	-0.97	8.53	
CR12	-421.233686	-421.283752	-421.23463	-421.24576	-368.36	1859.90	-374.24	-3.74	5.05	
CR13	-421.227599	-421.284548	-421.228543	-421.241026	-365.39	1856.93	-370.42	0.08	4.55	
TS5	-421.188366	-421.23724	-421.18931	-421.199606	-339.39	1830.93	-345.80	24.70	34.24	-2093.47
TS12	-421.206759	-421.255342	-421.207704	-421.218139	-351.02	1842.56	-357.34	13.16	22.88	-2182.93
TS13	-421.168655	-421.216078	-421.169599	-421.179205	-326.59	1818.13	-333.43	37.07	47.52	-2103.71
P5	-421.253128	-421.295645	-421.252745	-421.267505	-382.00	1873.54	-386.44	-15.94	-2.41	
P12	-421.273171	-421.338391	-421.275059	-421.286444	-393.89	1885.43	-399.02	-28.52	-29.24	
P13	-421.21338	-421.277785	-421.215268	-421.226303	-356.15	1847.69	-361.50	9.00	8.79	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

Annexes

ANNEXE.21: Énergies des réactifs, TS et produits espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (24P + OH) au Niveau CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 G ++ (2d, pd): CBS-H enthalpie à 298,15 K (u.a). CBS-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a).

CBS-E énergie (u.a).CBS (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS-0K	$\Delta H^{\circ}f(0K)$	D0	$\Delta H^{\circ}f(298K)$	$\Delta Hr(298K)$	$\Delta Gr(298K)$	Frequencies
24P+OH	-420.869996	-420.933503	-420.871884	-420.88268	-73.81	1565.35	-79.31	0.00	0.00	
CR5	-420.878022	-420.928744	-420.878966	-420.889957	-78.38	1569.92	-84.35	-5.04	2.99	
CR10	-420.878396	-420.92814	-420.87934	-420.890149	-78.50	1570.04	-84.58	-5.27	3.37	
CR15	-420.87682	-420.931183	-420.877764	-420.888897	-77.71	1569.25	-83.60	-4.28	1.46	
TS5	-420.828056	-420.876514	-420.829000	-420.839106	-46.47	1538.01	-53.00	26.32	35.76	-2143.44
TS10	-420.832673	-420.879237	-420.833617	-420.843245	-49.07	1540.61	-55.89	23.42	34.05	-2180.94
TS15	-420.829656	-420.877898	-420.830601	-420.840508	-47.35	1538.89	-54.00	25.31	34.89	-2172.69
P5	-420.914516	-420.979723	-420.916405	-420.927659	-102.04	1593.58	-107.25	-27.94	-29.00	
P10	-420.906301	-420.971104	-420.908191	-420.919174	-96.71	1588.25	-102.09	-22.78	-23.60	
P15	-420.906301	-420.971102	-420.908191	-420.919174	-96.71	1588.25	-102.09	-22.78	-23.59	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

Annexes

ANNEXE.22: Énergies des réactifs, TS et produits des espèces impliquées dans le mécanisme obtenu (24P + OH) au Niveau G3B3 // B3LYP /

6-311G ++ (2d, pd): G3B3-H enthalpie à 298,15 K (u.a). G3B3-G Energie libre de Gibbs à 298,15 K (u.a).

G3B3-E énergie (u.a). G3B3 (0 K) Energie à 0 K (u.a).

STRUCTURE	G3B3-H	G3B3-G	G3B3-E	G3B3-0K	$\Delta H^{\circ}f(0K)$	D0	$\Delta H^{\circ}f(298K)$	$\Delta Hr(298K)$	$\Delta Gr(298K)$	Frequencies
24P+OH	-421.23306	-421.296899	-421.234949	-421.245902	-368.45	1859.99	-373.85	0.00	0.00	
CR5	-421.240865	-421.292041	-421.241809	-421.253	-372.90	1864.44	-378.74	-4.90	3.05	
CR10	-421.241307	-421.291499	-421.242251	-421.253259	-373.06	1864.60	-379.02	-5.18	3.39	
CR15	-421.239672	-421.294489	-421.240616	-421.251945	-372.24	1863.78	-378.00	-4.15	1.51	
TS5	-421.188366	-421.23724	-421.18931	-421.199606	-339.39	1830.93	-345.80	28.05	37.44	-2143.44
TS10	-421.193071	-421.240043	-421.194015	-421.20384	-342.05	1833.59	-348.75	25.09	35.68	-2180.94
TS15	-421.190011	-421.238664	-421.190955	-421.201054	-340.30	1831.84	-346.83	27.01	36.54	-2172.69
P5	-421.275242	-421.340777	-421.27713	-421.28854	-395.20	1886.74	-400.32	-26.47	-27.53	
P10	-421.267789	-421.332917	-421.269677	-421.280822	-390.36	1881.90	-395.64	-21.79	-22.60	
P15	-421.267788	-421.332914	-421.269677	-421.280822	-390.36	1881.90	-395.64	-21.79	-22.60	

^a chaleur de formation à 0 K en kcal mol⁻¹. ^b énergies d'atomisation en kcal mol⁻¹ à 0 K. ^c chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^d enthalpie de réaction à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^e énergie de réaction de Gibbs à 298.15 K en kcal mol⁻¹. ^f fréquences imaginaire pour TS.

Atmospheric Reaction of Cl with 4-Hydroxy-2-pentanone (4H2P): A Theoretical Study

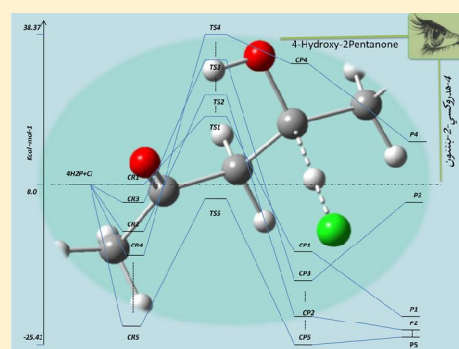
S. Rouichi,[†] S. Samai,[†] A. Ferhati,^{*,†,‡} and A. Chakir[‡]

[†]LCCE Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université de Batna, 05000 Batna, Algeria

[‡]GSMA, UMR CNRS 6089, UFR Sciences, Université de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

Supporting Information

ABSTRACT: The kinetics and the mechanism of the reaction of 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P) with Cl atom were investigated using quantum theoretical calculations. Density functional theory, CBS-QB3, and G3B3 methods are used to explore the reaction pathways. Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus theory is employed to obtain rate constants of the reaction at atmospheric pressure and the temperature range 278–400 K. This study provides the first theoretical and kinetic determination of Cl rate constant for reactions with 4H2P over a large temperature range. The obtained rate constant $1.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 298 K is in reasonable agreement with those obtained for C4–C5 hydroxyketones both theoretically and experimentally. The results regarding the structure–reactivity relationship and the atmospheric implications are discussed.



1. INTRODUCTION

Carbonyl compounds play an important role in atmospheric chemistry and in urban air pollution. Ketones, widespread atmospheric key molecular species emitted from both anthropogenic and biogenic sources, are produced in the oxidation of volatile organic compounds (VOCs). They constitute a major class of organics emitted directly into the Earth's troposphere. They are used worldwide in chemistry, in medicine, and in industry as solvents, for resins, lacquers, dyes, flavorings, chloroform, plastics, and for making perfumes and as fuel tracers for monitoring fuel properties. The atmospheric photooxidation of these compounds lead to the formation of organic nitrates and oxygenated products.^{1–8}

Hydroxyketones (HKs), secondary products of the reaction of ketones with atmospheric photooxidants in the gas phase, are expected to be removed by chemical reactions with the atmospheric photooxidants (OH, Cl, NO₃, and O₃) and by photolysis. Despite the importance of HKs in atmospheric chemistry, very little information exists concerning their atmospheric fate, in particular, regarding their reaction with Cl atoms.⁷ Little information is available in the literature concerning the atmospheric fate of longer chain C4–C5 HKs.^{9–13} Three experimental studies report rate constants for chemical reactions of C4–C5 HKs with atmospheric photooxidants^{14–18} by using a relative rate technique.¹⁹

Our work is motivated by the fact that the kinetic studies of the reaction of HK with chlorine radicals are rare in comparison with the kinetic studies of their reaction with OH radicals. So far, it has been carried out by Orlando et al., Stoeffler et al., and Messaadia et al.^{20–22}

The chemistry of Cl atoms plays an important role in the troposphere chemistry, particularly in the early morning in sea marsh, continental regions, and in the Arctic troposphere during springtime. Although the peak of Cl atom concentrations (10^3 to 10^4 atoms cm^{-3}) is much lower than that of OH radicals (10^6 atoms cm^{-3}),^{8–23} the two reactions can compete with one another in areas where the chlorine atom concentration is sufficiently high because rate constants for the reactions of Cl with organics are generally 10 times higher than the corresponding OH rate constants.²⁴

However, very little information exists concerning the atmospheric fate of longer linear chain C4-hydroxyketones toward Cl. Only the gas-phase reactions of 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) and 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) with Cl investigated in 2013 by Messaadia et al.^{13a} can be found in the literature. As many HKs are used as flavors, 4-hydroxy-2-pentanone (4H2P) was mentioned as a biomass-derived compound produced in a significant amount through different mechanism.^{13b}

To the best of our knowledge, there are no theoretical studies concerning the reaction of 4H2P with Cl up to now. The present work reports the first theoretical study regarding the kinetics of the reactions of Cl with 4H2P. The purpose of this work is to provide kinetic data for reactions I–V and to estimate the branching ratios for the different paths contributing to the overall reactions.

Received: December 14, 2017

Revised: January 10, 2018

Published: January 30, 2018

ABSTRACT

The kinetics and the mechanism of the reaction of volatile organic compounds (hydroxyketones: 4-hydroxy-2-pentanone, 3-hydroxy-2-pentanone) with atmospheric oxidants (Cl, OH, NO₃, O₃ and HO₂) were investigated using quantum theoretical calculations. Density functional theory DFT B3LYP / 6-311 ++ G (2d, pd), CBS-QB3, G3B3 and transition state theory. This study delivers the first theoretical determination of the rate coefficients and detailed mechanism for the reactions of (Cl, OH, NO₃, O₃ and HO₂ radicals with hydroxyketons the 4H2P and 3H2P over a temperature range 278-400 K and at atmospheric pressure. The results indicate that obtained rate coefficients are in reasonable agreement with experiments.

Keywords: Hydroxyketons, Kinetics, CBS-QB3, G3B3, chlorine atom, OH radical, Nitrate radical, Rate constant.

RÉSUMÉ

La cinétique et le mécanisme de la réaction de composés organiques volatils (les hydroxycétone: 4-hydroxy-2-pentanone, 3-hydroxy-2-pentanone) avec les oxydants atmosphériques (Cl, OH, NO₃, O₃ et HO₂) ont été réalisés en utilisant des calculs théoriques quantiques. La théorie fonctionnelle de la densité DFT B3LYP / 6-311 ++ G (2d, pd), CBS-QB3, G3B3 et la théorie de l'état de transition. Cette étude délivre la première détermination théorique des coefficients de vitesse et du mécanisme détaillé pour les réactions des radicaux Cl, OH, NO₃, O₃ et HO₂ avec les Hydroxycétone 4H2P et 3H2P sur une gamme de température de 278-400 K et à la pression atmosphérique. Les résultats indiquent que les constantes de vitesses obtenues sont en accord raisonnable avec les expériences.

Mots-clés: Hydroxycétone, Cinétique, CBS-QB3, G3B3, atome de chlore, radical OH, radical nitrate, constante de vitesse.

ملخص

حركية وآلية تفاعل المركبات العضوية المتطايرة (هيدروكسيبتونات : 4-hydroxy-2-pentanone, 3-hydroxy-2-pentanone) بواسطة مؤكسدات الغلاف الجوي (OH و O₃, NO₃, HO₂ و Cl) اجريت الدراسة باستخدام الحسابات النظرية الكوانتية G3B3, CBS-QB3, نظرية الحالة الانتقالية و DFT B3LYP / 6-311++G (2d ,pd). يعد هذا العمل اول دراسة نظرية لمعرفة ثابت الحركية وآلية مفصلة لتفاعل الهيدروكسيبتونات 4H2P و 3H2P بواسطة الجذور (OH و O₃, NO₃, HO₂ و Cl) على مجال درجة حرارة K 400-278 وتحت تأثير الضغط الجوي. تبين النتائج المتحصل عليها التوافق الجيد لثابت الحركية والنتائج التجريبية.

كلمات البحث: هيدروكسيبتون, حركية التفاعل, CBS-QB3, G3B3, ذرة الكلور, جذر OH, جذر النترات, ثابت الحركية.