

N° d'ordre : 3012

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Jean-Paul LE CRÂNE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

**Etude expérimentale de la réactivité de radicaux issus de
l'oxydation troposphérique des aldéhydes :
application aux réactions de terminaison des processus de
formation en chaîne de l'ozone**

Soutenue le : 08/09/2005

Après avis de :

Mme Christa FITTSCHEN (Chargée de Recherche, CNRS)
M. Georges LE BRAS (Directeur de recherche, CNRS)

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Christian Naulin (Professeur, Université Bordeaux 1)
Marie-Thérèse Rayez (Directrice de recherche, CNRS)
Alexandre Tomas (Maître de conférences, Ecole des Mines de Douai)
Eric Villenave (Professeur, Université Bordeaux I)

Président
Examineur
Examineur
Directeur de Thèse

REMERCIEMENTS

Je remercie M. Jean-Claude RAYEZ pour m’avoir accueilli au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM). Je le remercie également, avec Marie-Thérèse RAYEZ, pour la fructueuse collaboration que nous avons eue lors de ces trois années.

Je remercie Mme Christa FITTSCHEN, M. Georges LE BRAS et M. Alexandre TOMAS pour avoir jugé ce travail.

Je remercie Eric VILLENAVE d’avoir encadré cette thèse et de m’avoir permis de mener à bien cette étude. Je remercie également Robert LESCLAUX dont l’expérience a contribué à l’avancement du projet (mention spéciale pour les soirées aloses).

Je remercie aussi Jean-Claude SOULIGNAC, Georges GRILLET, Eric NAILLOU, Stéphane RULLIER, Jean-Luc BRUNEEL, Claude CABANEL, Chantal MAURY pour avoir facilité mon travail ou les démarches administrative.

Je remercie également, pour les moments agréables passés au laboratoire, Françoise, Jean-Christophe (mention spéciale pour le patin), Emilie, Stéphane (mention spéciale pour l’humour corse), Killian, Jean-Michel, Francesca, Aurélie, Nicolas, Stéphanie,...

Finalement, je tiens à remercier mes parents pour m’avoir laissé libre de faire mes propres choix durant toute ma scolarité.

SOMMAIRE

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique	1
I.1. Quelques oxydants de l'atmosphère	4
I.1.1. Les radicaux hydroxyles OH et hydroperoxydes HO ₂	4
I.1.2. Les oxydes d'azotes et l'ozone O ₃	6
I.2. Les aldéhydes et les cétones dans l'atmosphère	8
I.2.1. Les sources de production	8
I.2.2. Devenir des aldéhydes et des cétones dans l'atmosphère	11
I.3. Les radicaux acylperoxydes	14
I.3.1. Dans des atmosphères polluées	14
I.3.2. Dans des atmosphères peu polluées	15
I.4. Présentation de l'étude	16
Chapitre 2 : Montage et Outils Expérimentaux	19
II.1. Description du montage expérimental	21
II.1.1. La photolyse éclair	21
II.1.2. Système de détection des radicaux par spectrométrie d'absorption UV	23
II.2. Génération des radicaux	23
II.2.1. Mélange gazeux	23
II.2.2. Formation des radicaux	25
II.3. Analyse et traitement des signaux expérimentaux	27
II.3.1. Analyse des traces expérimentales	27
II.3.2. Etalonnage des concentrations initiales en radicaux	28
II.3.2.a. Rendement de formation du chlore atomique	29
II.3.2.b. Rendement de formation du brome atomique	30
II.3.3. Evaluation des incertitudes	30
II.3.3.a. Incertitudes statistiques	31
II.3.3.b. Incertitudes systématiques	31
II.3.3.c. Propagation des erreurs	32

Chapitre 3 : Etude des Réactions du Chlore Atomique avec une Série d'Aldéhydes	35
III.1. Etude de la réaction du chlore atomique avec le pivalaldéhyde $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	38
III.1.1. Introduction	38
III.1.2. Détermination du rapport de branchement de la réaction $\text{Cl} + (\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	39
III.1.3. Détermination du spectre d'absorption UV et de la constante de vitesse de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$	45
III.1.3.a. Détermination du spectre d'absorption UV du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$	45
III.1.3.b. Détermination de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$	52
III.1.4. Amélioration du mécanisme d'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène	60
III.2. Etude de la réaction $\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	65
III.2.1. Introduction	65
III.2.2. Etude des réactions du chlore atomique avec $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	66
III.2.3. Détermination du rapport de branchement de la réaction $\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	73
III.2.4. Amélioration du mécanisme d'oxydation de l'isobutyraldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène	78
III.3. Etude de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	82
III.3.1. Introduction	82
III.3.2. Etude du radical propionylperoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	84
III.3.2.a. Détermination du spectre d'absorption UV du radical propionylperoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	84
III.3.2.b. Etude de la réactivité du radical propionylperoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ avec lui-même et avec le radical éthylperoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$	88
III.3.3. Etude des réactions du chlore atomique avec $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	93

III.3.4. Détermination du rapport de branchement de la réaction Cl + CH ₃ CH ₂ CHO	99
III.3.5. Amélioration du mécanisme d'oxydation du propionaldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène	102
Chapitre 4 : Etude des Réactions du Radical Hydroperoxyde avec une Série de Radicaux Acylperoxydes	107
IV.1. Etude de la réaction CH ₃ C(O)O ₂ + HO ₂	110
IV.1.1. Introduction	110
IV.1.2. Impact de la voie menant à la formation du radical OH, sur la réactivité de la réaction CH ₃ C(O)O ₂ + HO ₂	111
IV.1.3. Etude de la voie menant à la formation du radical OH	116
IV.1.4. Détermination de la constante de vitesse de la réaction CH ₃ C(O)O ₂ + HO ₂ et du rapport de branchement de la voie amenant à la formation d'ozone	123
IV.2. Etude des réactions du radical hydroperoxyde avec les radicaux propionylperoxyde, isobutyrylperoxyde et pivaloylperoxyde	125
IV.2.1. Introduction	125
IV.2.2. Détermination de la voie amenant à la formation de radicaux OH dans les réactions du radical HO ₂ avec une série de radicaux acylperoxydes	125
IV.2.3. Détermination de la voie amenant à la formation de l'ozone et des constantes de vitesse pour les réactions du radical HO ₂ avec une série de radicaux acylperoxydes	131
Conclusion et Perspectives	141
Références	147

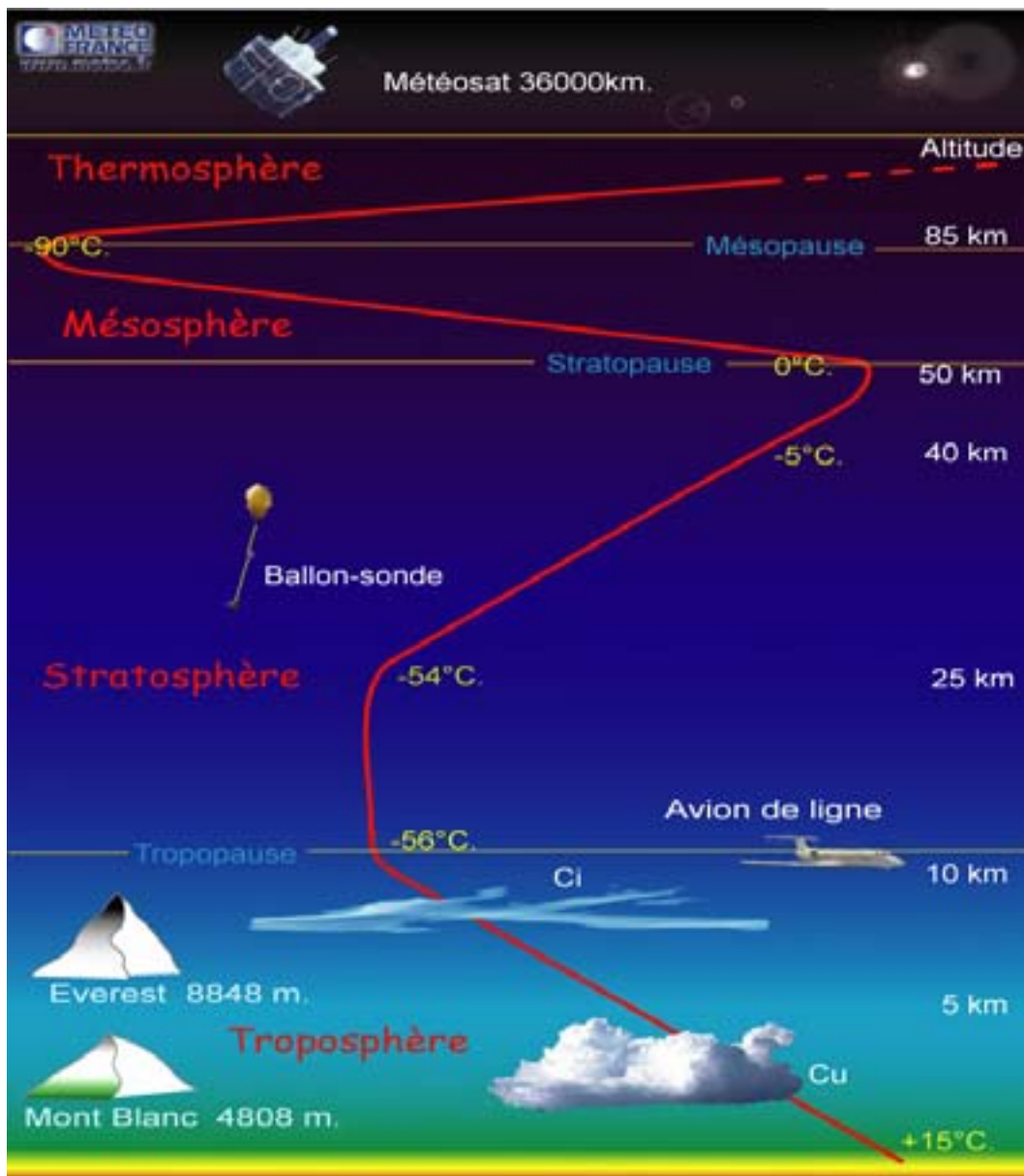
- Annexe 1 : article n°1 - Atmospheric Chemistry of Pivalaldehyde and Isobutyraldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with Cl Atoms, Fate of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ Radicals, and Self-Reaction Kinetics of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ Radicals 165
- Annexe 2 : article n°2 - Atmospheric Chemistry of Propionaldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with OH radicals and Cl atoms, UV Spectrum and Self Reaction Kinetics of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ Radicals at 298 K 177
- Annexe 3 : article n°3 - UV Absorption Spectra and Self-Reaction Rate Constants for Primary Peroxy Radicals Arising from the Chlorine-initiated Oxidation of Carbonyl Compounds 216

Chapitre 1

Synthèse
Bibliographique

L'atmosphère est l'"enveloppe gazeuse" qui entoure une étoile ou une planète. L'atmosphère terrestre est composée de plusieurs couches concentriques, dont les limites correspondent à des inversions du gradient vertical de température (cf. **Figure 1**). La troposphère est la couche de l'atmosphère la plus basse : elle est le réceptacle de toutes les émissions atmosphériques, d'origines anthropiques ou naturelles (*Finlayson-Pitts et Pitts (1986)*).

Figure 1 : Profil vertical de l'atmosphère



L'atmosphère terrestre est principalement constituée d'azote (N₂, 78%), d'oxygène (O₂, 21%) et d'argon (Ar, 1%). Néanmoins, les processus à l'origine des phénomènes de pollution atmosphérique (comme la production d'ozone troposphérique) sont souvent le résultat de réactions entre des espèces présentes en très petite quantité (comme le radical hydroxyle, les oxydes d'azote (NO, NO₂), les radicaux peroxytes,...).

I.1. Quelques oxydants de l'atmosphère

I.1.1. Les radicaux hydroxytes OH et hydroperoxytes HO₂

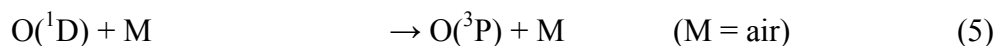
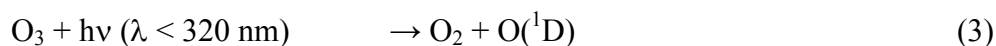
Le radical hydroxyle est une espèce clef de l'atmosphère car il est susceptible de réagir avec tout composé organique RH possédant au moins un atome d'hydrogène pour former des radicaux peroxytes RO₂ :



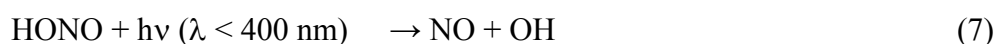
Ainsi le temps de vie (τ) des composés organiques volatils est principalement défini à partir de leur constante de vitesse de réaction avec le radical hydroxyle (k_{OH})

($\tau = \frac{1}{k_{\text{OH}} \times [\text{OH}]}$, où [OH] désigne la concentration moyenne en radicaux hydroxytes ($\sim 2 \times 10^6$ molécules cm⁻³ (*Atkinson (2000)*)))

La source primaire de formation directe de radicaux hydroxyle, dans la troposphère, provient de la photolyse de l'ozone pour des longueurs d'onde supérieures à environ 290 nm. La photolyse de l'ozone dans la troposphère ne peut avoir lieu qu'à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm car l'ozone stratosphérique (dont le maximum de concentration est situé à une altitude d'environ 25 kilomètres) et l'oxygène absorbent le rayonnement ultraviolet de longueurs d'onde inférieures (*Finlayson-Pitts et Pitts (1986)*).



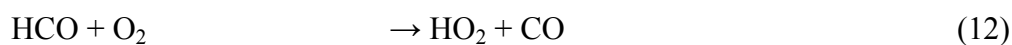
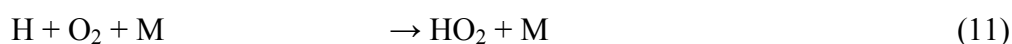
A 298 K, pression atmosphérique et pour un taux d'humidité relative de 50%, environ 0,2 radicaux OH sont produits par O(¹D) formé. La photodissociation de HONO et H₂O₂ peut également générer directement des radicaux OH :



La source principale de radicaux hydroxyles provient de la réaction entre le monoxyde d'azote et le radical hydroperoxyde car cette réaction intervient lors de réactions en chaîne des radicaux peroxydes permettant de régénérer le radical hydroxyle :



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



Comme on peut le remarquer d'après les réactions (10) et (11), tout processus mettant en jeu la formation de radicaux HCO ou d'atome d'hydrogène H sera susceptible de former des radicaux hydroperoxydes (comme la photolyse des aldéhydes). Les maxima de concentration en radicaux hydroperoxydes dans l'atmosphère sont compris dans l'intervalle suivant : $(0,4-9) \times 10^8$ molécules cm⁻³ (*Ren et coll. (2003) et Creasey et coll. (2001)*)

I.1.2. Les oxydes d'azotes et l'ozone O₃

Les oxydes d'azote NO_x proviennent essentiellement de la combustion des matières fossiles, de la combustion de la biomasse (feu de forêts,...), des éclairs et de l'activité microbienne dans les sols. La part anthropique de ses émissions représente 70 à 90% des émissions totales. En présence d'oxygène et d'azote et lors d'une combustion à haute température, le monoxyde d'azote est produit par la réaction suivante :



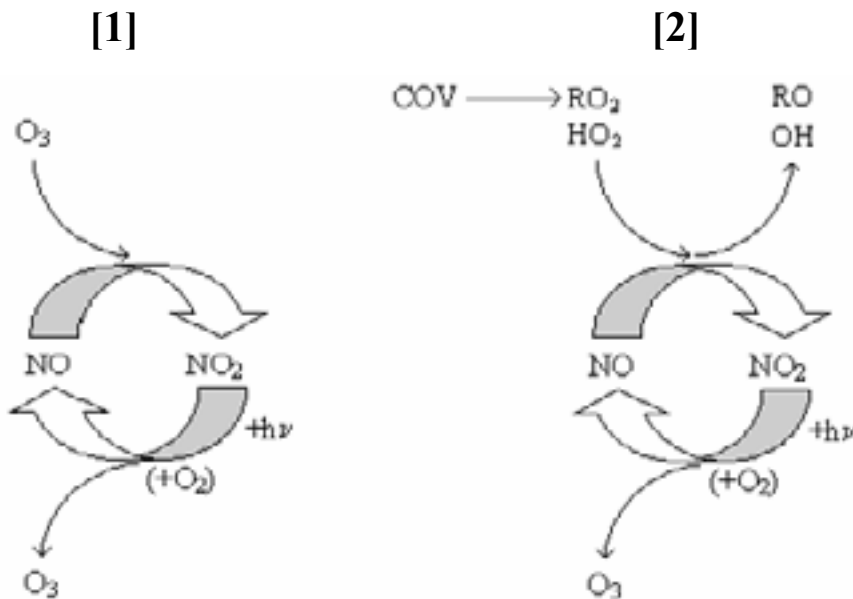
Le dioxyde d'azote peut être ensuite produit à partir du monoxyde d'azote par, entre autres, les réactions suivantes :



Les concentrations troposphériques en oxydes d'azote peuvent varier de quelques 10¹⁰ molécules cm⁻³ dans des atmosphères peu polluées à quelques 10¹²-10¹³ molécules cm⁻³ dans des atmosphères très polluées (*Finlayson-Pitts et Pitts (1986), Singh (1987), Neuman et coll. (2001) et Dixon et coll. (2001)*).

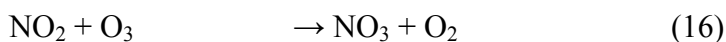
Les oxydes d'azote jouent un rôle particulier dans la chimie atmosphérique et notamment dans la production d'ozone troposphérique (cf. **Figure 2**). Dans des milieux non pollués, les oxydes d'azote sont en équilibre photostationnaire avec l'ozone. Dans des atmosphères polluées, la présence de radicaux peroxy, produits à partir de l'oxydation ou la photolyse de COV, perturbe cet équilibre pour conduire à la production d'ozone troposphérique.

Figure 2 : Equilibre photostationnaire entre les oxydes d'azote et l'ozone en milieu non pollué [1] ou en milieu pollué (présence de COV et d'oxyde d'azote) [2].

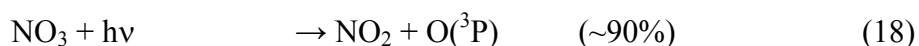
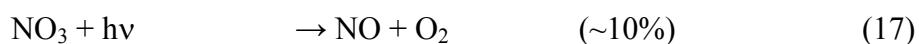


L'ozone est un produit pouvant induire des irritations des voies respiratoires, des yeux et peut également diminuer le volume expiratoire pour des expositions répétées. Il a été établi que des expositions (moyennes sur une heure) à l'ozone de 0,05 à 0,1 ppm devraient être considérées comme limites pour la protection de la santé publique ; malheureusement ces concentrations peuvent être dépassées lors de pics de pollution. (http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=2006&nom=Ozone, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc007.htm>, Rappenglück et coll. (2004), et Rubio et coll. (2004))

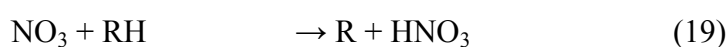
Le radical NO_3 est essentiellement produit à partir des réactions de NO_2 avec l'ozone :



Pendant la journée, les concentrations en radicaux NO_3 restent faibles car ils sont rapidement photodissociés par le rayonnement solaire (Atkinson (2000)).



Les concentrations en radicaux NO_3 (10^8 - 10^9 molécules cm^{-3} , *McLaren et coll. (2004)* et *Shon et coll. (2004)*) deviennent significatives la nuit et permettent l'oxydation de composés de type RH (rappelons que les radicaux hydroxyles sont essentiellement formés à partir de la photodissociation de composés tels que O_3 , H_2O_2 , HONO dans des atmosphères peu polluées ; par conséquent l'oxydation, par le radical hydroxyle, des composés de type RH pendant la nuit est beaucoup moins importante).



I.2. Les aldéhydes et les cétones dans l'atmosphère

I.2.1. Les sources de production

Les émissions primaires d'aldéhydes ne représentent qu'une part minoritaire des émissions totales des aldéhydes dans l'atmosphère. Dans le cadre de ces émissions primaires, les aldéhydes sont produits à partir de la végétation, de l'activité industrielle et de la combustion incomplète de combustibles. Ils ont ainsi pu être détectés dans les gaz d'échappement des voitures à essence (*Sigsby et coll. (1987)*). Les aldéhydes produits majoritairement dans les systèmes de combustion sont le formaldéhyde suivi par l'acétaldéhyde notamment lors de processus de combustion à haute température (les concentrations d'aldéhydes décroissent rapidement lorsque leur taille augmente). Cependant, lorsque la température de combustion du mélange est plus faible, la probabilité de former des aldéhydes de taille plus importante est accrue (*de Joannon et coll. (2001)*, et *Hedberg et coll. (2002)*). Ainsi des mesures de pentanal et hexanal effectuées en intérieur ont pu être associées aux fumées de cigarettes (*Clarisse et coll. (2003)*). La part majoritaire d'aldéhydes dans l'atmosphère provient de sources secondaires résultant de l'oxydation de composés

organiques volatils, par le radical hydroxyle OH (cf. **Figure 3**) ou par l'ozonolyse d'alcènes (Altshuller (1993), et Grosjean et Grosjean (1997)).

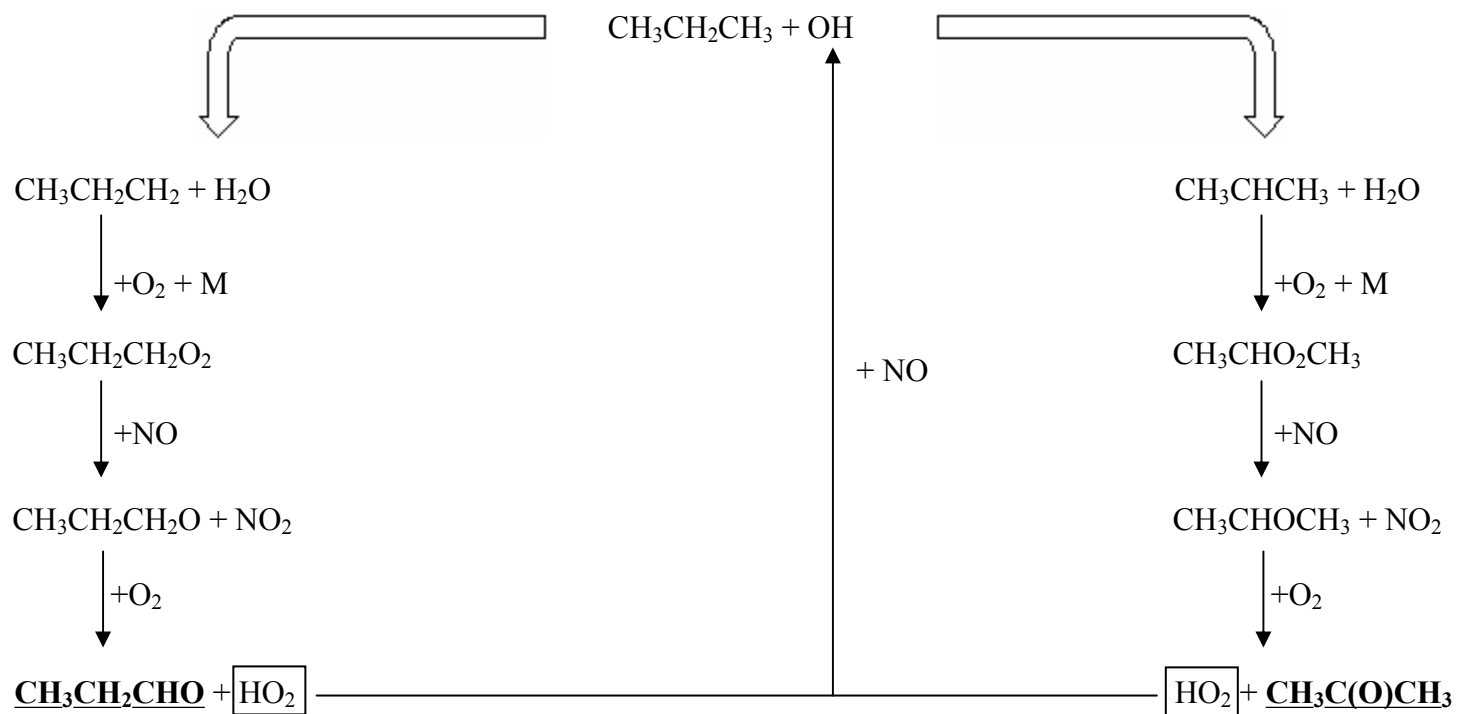
Dans le cas des cétones, les émissions primaires proviennent également de l'activité industrielle, de systèmes de combustions et de certains végétaux. Les composés comme l'acétone et la 2-butanone étant de bons solvants, ils peuvent être émis à partir d'objets en contenant comme la colle, les vernis, certains détergents et des adhésifs (<http://www.inchem.org/pages/ehc.html>). Comme dans le cas des aldéhydes, la production de cétones provient également de sources secondaires résultant de l'oxydation de composés organiques volatils (cf. **Figure 3**).

Tableau 1 : Concentrations moyennes ($/ 10^{10}$ molécules cm^{-3}) de divers composés carbonylés (aldéhydes et cétones) mesurées dans différentes villes et régions du monde.

Composés carbonylés	Zone rurale	Zone urbaine	Zone industrielle
Formaldéhyde	(2,5-8,4) ^{a, c, e, j}	(5-45) ^{b, d, f, h, i}	11,8 ^h
Acétaldéhyde	(1,5-3,7) ^{a, c, e, j}	(5-37) ^{b, d, f, h, i}	6,2 ^h
Propionaldéhyde	(1-6,9) ^{e, j}	(2,5-5) ^{b, f, h, i}	0,6 ^h
n-Butanal	-	(2-18) ^{f, g}	< 0,5 ^h
n-Pentanal	-	(0,5-2) ^g	< 0,5 ^h
Hexanal	-	(2-8) ^{b, f, g}	< 0,5 ^h
Acroléine	-	(1,7-2,5) ^{b, i}	-
Méthacroléine	(0,3-2,7) ^{e, j}	< 1,4 ⁱ	-
Crotonaldéhyde	-	2-5 ^f	< 0,5 ^h
Benzaldéhyde	0,2 ^e	(1,5-4) ^{b, f, g, i}	< 0,5 ^h
m-Tolualdéhyde	-	(2-6,2) ^{f, h}	< 0,5 ^h
Acétone	(3-5,9) ^{a, c, e}	(3-14) ^{b, i}	-
2-Butanone	(1,6-5,9) ^j	< 1,4 ⁱ	-

^a Slemr et coll. (1996) (Sud de l'Allemagne), ^b Mohamed et coll. (2002) (13 zones urbaines des Etats-Unis), ^c Lee et coll. (1995) (Sud-est des Etats-Unis), ^d Viskari et coll. (2000) (Est de la Finlande), ^e Borbon et coll. (2004) (Est de la France), ^f Bakeas et coll. (2003) (Athènes, Grèce), ^g Ferrari et coll. (1998) (Grenoble, France), ^h Andreini et coll. (2000) (Milan, Italie), ⁱ Possanzini et coll. (1996) (Rome, Italie), ^j Villanueva-Fierro et coll. (2004) (Nouveau Mexique, Etats-Unis).

Figure 3 : Exemple de formation de composés carbonylés à partir de l'oxydation du propane par le radical hydroxyle.

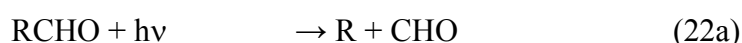


On peut remarquer, dans le **Tableau 1**, que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone sont les composés carbonylés majoritaires dans la plupart des sites de mesures. Néanmoins, certains sites peuvent présenter des particularités notamment les sites ruraux où les émissions dépendent du type de végétation.

Les composés carbonylés peuvent induire des irritations des yeux et des voies respiratoires pour des concentrations souvent supérieures à $2,5 \times 10^{13}$ molécules cm^{-3} (sauf pour l'acroléine : $2,5 \times 10^{12}$ molécules cm^{-3}). Comme on peut le remarquer dans le **Tableau 1**, aux vues des concentrations des aldéhydes et des cétones dans l'atmosphère, les émissions de ces composés ne semblent pas provoquer de problème sanitaire direct (<http://www.inchem.org/pages/ehc.html>, et <http://www.reptox.csst.qc.ca>).

I.2.2. Devenir des aldéhydes et des cétones dans l'atmosphère

Comme tout composé organique volatil, les aldéhydes et les cétones sont eux-mêmes oxydés dans l'atmosphère par les radicaux hydroxyles et photolysés par le rayonnement solaire. Ils sont également oxydés par les radicaux NO_3 pendant la nuit.



...



...

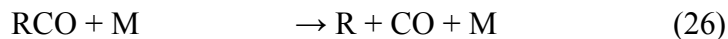


On peut ainsi déterminer le temps de vie d'un composé en fonction de chacune des voies de réaction (cf. **Tableau 2**).

Comme on peut le remarquer dans le **Tableau 2**, l'acétaldéhyde réagit principalement avec le radical hydroxyle pour former des radicaux acétyles CH_3CO alors que le formaldéhyde est majoritairement photodissocié pour former des radicaux hydroperoxydes. Les cétones sont également oxydées par le radical hydroxyle, mais leur photodissociation peut devenir une voie majoritaire d'oxydation pour former des radicaux alkyles et acyles.

On peut remarquer également que le temps de vie des aldéhydes dans la troposphère est relativement faible par rapport à d'autres espèces comme les alcanes ou les alcools (moins de 9 heures pour l'acétaldéhyde, plus de 23 jours pour l'éthane (*Atkinson et coll. (1999)*) et environ 3,5 jours pour l'éthanol (*Atkinson (2000)*). Cette particularité confère aux aldéhydes un potentiel de formation d'ozone troposphérique élevé.

Dans l'atmosphère, les radicaux acyles RCO peuvent soit se décomposer pour former un radical alkyle R et du monoxyde de carbone, soit réagir avec l'oxygène pour former des radicaux acylperoxydes RC(O)O_2 :



Plusieurs études ont montré que, dans l'atmosphère, la décomposition du radical RCO est minoritaire dans le cas où R est un groupement alkyle (> 98%) (*Baulch et coll. (1994)*, *Tomas et coll. (2000)*, et *Jagiella et coll. (2000)*).

Tableau 2 : Temps de vie de plusieurs composés carbonylés vis-à-vis de leur photolyse, de leur réaction avec le radical OH et de leur réaction avec le radical NO₃

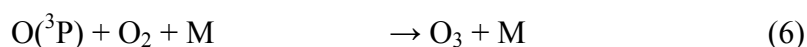
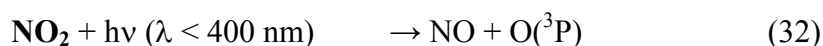
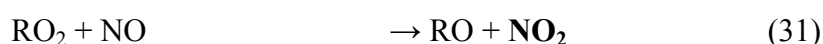
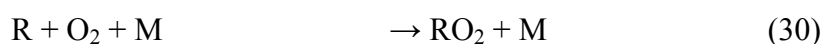
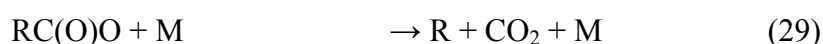
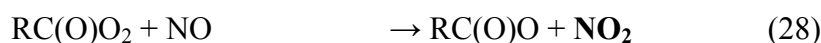
Composés carbonylés	Temps de vie du à		
	OH	hν	NO ₃
Formaldéhyde	1,2 jour ^a	4 heures ^a	80 jours ^a
Acétaldéhyde	8,8 heures ^a	6 jours ^a	17 jours ^a
Propionaldéhyde	7 heures ^b	9 heures ^g	8 jours ^b
n-Butanal	5,9 heures ^a	-	4 jours ^b
Isobutyraldéhyde	5,2 heures ^d	-	4 jours ^c
n-Pentanal	5,2 heures ^c	12 heures ^h	3 jours ^c
Pivalaldéhyde	5,2 heures ^d	3 heures ^h	1,8 jour ^c
n-Hexanal	4,9 heures ^c	-	3 jours ^c
Acroléine	7 heures ^e	-	-
Méthacroléine	4,1 heures ^a	~ 1 jour ^a	11 jours ^a
Benzaldéhyde	11 heures ^a	45 minutes ⁱ	18 jours ^a
Acétone	53 jours ^a	~ 60 jours ^a	> 11 ans ^a
2-Butanone	10 jours ^a	~ 4 jours ^a	-
3-Pentanone	~ 3 jours ^f	-	-

^a Atkinson (2000), ^b Atkinson et coll. (1999), ^c D'Anna et coll. (2001), ^d Thévenet et coll. (2000), ^e Orlando et Tyndall (2002), ^f Atkinson et coll. (1988), ^g Chen et coll. (2001), ^h Zhu et coll. (1999), ⁱ Thiault et coll. (2004),

I.3. Les radicaux acylperoxy

I.3.1. Dans des atmosphères polluées

Dans des atmosphères polluées, c'est-à-dire riches en oxydes d'azote, les radicaux acylperoxy perturbent l'équilibre photostationnaire entre les oxydes d'azote et l'ozone, en réagissant avec le monoxyde d'azote, pour former de l'ozone troposphérique.



Un intérêt particulier a été porté aux radicaux acylperoxy vis-à-vis de la production d'ozone troposphérique car, comme nous l'avons déjà vu, une grande partie de la production de ces radicaux provient de l'oxydation des aldéhydes par le radical OH. Or ces réactions sont rapides ce qui implique que l'on peut produire une grande quantité d'ozone au cours de la journée.

Dans des atmosphères polluées, les radicaux acylperoxy peuvent aussi réagir avec le dioxyde d'azote pour former des nitrates d'acylperoxy (peroxyacylnitrates, PANs).

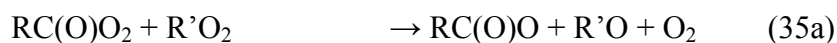
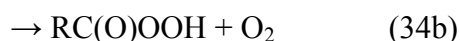
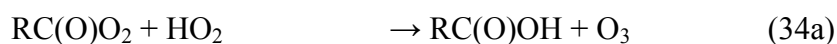


Les PANs sont des espèces irritantes du "smog" photochimique. Ces espèces étant stables dans des atmosphères polluées, elles permettent le transport des oxydes d'azote loin des sources de pollution. Ainsi, des concentrations d'ozone et de PANs anormalement élevées ont ainsi pu être mesurées à plusieurs centaines de kilomètres des sources d'émissions (*Beine*

et coll. (1997), Rappenglück et coll. (2004), Rubio et coll. (2004), et <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc007.htm>)

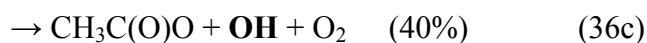
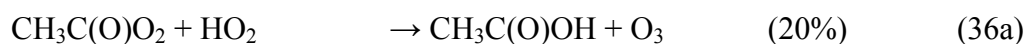
I.3.2. Dans des atmosphères peu polluées

Dans des atmosphères peu polluées, les radicaux acylperoxyyles peuvent réagir avec d'autres radicaux peroxyyles ou avec le radical hydroperoxyyle.



Plusieurs études ont montré que les réactions entre radicaux acylperoxyyles et d'autres radicaux peroxyyles étaient rapides avec des constantes de vitesse comprises entre 1 et $2 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K et pression atmosphérique (Villenave et coll. (1998), Tyndall et coll. (2001), Tomas et Lesclaux (2000), et Le Crâne et coll. (2005))

Dans le cas des réactions du radical hydroperoxyyle avec les radicaux acylperoxyyles, on peut remarquer que ce sont des réactions possédant une voie minoritaire amenant à la formation d'ozone mais surtout que ce sont des réactions de terminaison. Malheureusement, seule la réaction avec le radical acétylperoxyyle a fait l'objet d'une étude approfondie. Ainsi Tomas et coll. (2001) ont mesuré une constante de vitesse de réaction de $1,4 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K et déterminé que la voie amenant à la formation d'ozone représentait 20% de la réaction globale. Cependant, Hasson et coll. (2004) ont récemment suggéré que la réaction du radical hydroperoxyyle avec le radical acétylperoxyyle possède une troisième voie amenant à la formation du radical hydroxyle (à hauteur de 40%), ce qui suggérerait que les réactions des radicaux acylperoxyyles avec le radical hydroperoxyyle ne sont pas des réactions de terminaison dans les cycles de formation en chaîne de l'ozone troposphérique.



I.4. Présentation de l'étude

L'acétaldéhyde étant souvent utilisé comme modèle pour décrire la réactivité des aldéhydes, dans les modèles de simulation de la chimie atmosphérique, nous avons choisi d'étudier l'effet de la substitution d'un atome d'hydrogène du radical acétylperoxy par un groupement méthyle sur la réactivité des radicaux acylperoxy avec le radical hydroperoxy, en étudiant les réactions du propionylperoxy ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$), de l'isobutyrylperoxy ($(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$) et du pivaloylperoxy ($(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$) avec le radical hydroperoxy.

En laboratoire, le chlore atomique et le radical hydroxyle sont souvent utilisés pour générer des radicaux peroxy. Les sources de radicaux OH, comme H_2O_2 ou HNO_3 , sont photodissociées pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Ceci est problématique car la photolyse des aldéhydes (pour $\lambda < 300$ nm) peut grandement compliquer l'analyse des résultats. Les réactions du brome atomique avec les aldéhydes permettent également de former des radicaux acylperoxy, malheureusement le brome atomique ne réagit que trop lentement avec le méthanol, précurseur des radicaux HO_2 , pour former les radicaux hydroperoxy en quantité suffisante (*Bierbach et coll. (1999)*). Ainsi, afin de former les radicaux acylperoxy et hydroperoxy en quantité suffisante, nous avons utilisé le chlore atomique comme initiateur de réaction radicalaire en présence des précurseurs en radicaux (le propionaldéhyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, l'isobutyraldéhyde $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, le pivalaldéhyde $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ pour former les radicaux acylperoxy, et le méthanol CH_3OH pour former le radical hydroperoxy) et d'oxygène. La réactivité du chlore atomique avec les aldéhydes a fait l'objet de nombreuses études et la cinétique de leur réaction est aujourd'hui relativement bien définie. Cependant, à l'exception de l'acétaldéhyde (*Niki et coll. (1985)*, et *Bartels et coll. (1989)*), il n'y a que peu d'information sur les mécanismes d'oxydation des aldéhydes par le chlore atomique. Nous avons donc étudié les réactions du chlore atomique avec le propionaldéhyde, l'isobutyraldéhyde et le pivalaldéhyde à 298 K et pression atmosphérique (**Chapitre 3**) afin de connaître la quantité de radicaux acyles générés par ces réactions.



Cette étude a été réalisée en collaboration avec le groupe de T. J. Wallington de Ford à Dearborn (Michigan, USA), nous permettant ainsi de valider les mécanismes d'oxydation des trois aldéhydes étudiés, en comparant les résultats obtenus avec deux méthodes différentes.

Afin d'étudier l'impact de la voie (37b) sur les courbes expérimentales obtenues à partir de l'oxydation des aldéhydes initiée par le chlore atomique en présence d'oxygène, l'étude de l'oxydation de cétones, structurellement proches des aldéhydes étudiés, a ainsi été réalisée (la 2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et la 1,1,1-triméthylacétone $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ dans le cas du pivalaldéhyde, la 2,4-diméthyl-3-pentanone $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et la 3-méthyl-2-butanone $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ dans le cas de l'isobutyraldéhyde et la 3-pentanone $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ et la 2-butanone $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ dans le cas du propionaldéhyde).

Dans un premier temps, avant d'étudier les réactions du propionylperoxyde, de l'isobutyroylperoxyde et du pivaloylperoxyde avec le radical hydroperoxyde, il a été nécessaire de réexaminer la réaction du radical acétylperoxyde avec le radical hydroperoxyde (**Chapitre 4**). En effet, la voie amenant à la formation de radicaux hydroxyles n'ayant pas été déterminée par une mesure directe de ces radicaux mais à partir d'un bilan carboné (*Hasson et coll. (2004)*), il a été nécessaire de vérifier la contribution de cette voie de formation de radicaux hydroxyles sur la constante de vitesse globale de la réaction entre le radical acétylperoxyde et le radical hydroperoxyde à température ambiante et pression atmosphérique. Afin de détecter la présence de radicaux hydroxyles, nous avons ajouté du benzène dans le milieu réactionnel :



Ainsi, la voie de formation de radicaux hydroxyles a été évaluée en mesurant la concentration en radicaux hydroxycyclohexadiényles à 290 nm (cette longueur d'onde correspond à un bon compromis entre une faible absorption des radicaux peroxydes et une forte absorption des radicaux hydroxycyclohexadiényles, *Johnson et coll. (2002)*, *Tyndall et coll. (2001)*).

Dans un deuxième temps, les constantes de vitesse des réactions des radicaux propionylperoxyde, isobutyroylperoxyde et pivaloylperoxyde avec le radical hydroxyle ont été mesurées à température ambiante et pression atmosphérique afin de pouvoir proposer une

relation structure-réactivité concernant les réactions des radicaux acylperoxydes avec les radicaux hydroperoxydes et ainsi pouvoir vérifier si la réaction du radical acétylperoxyde avec le radical hydroperoxyde est un bon modèle pour rendre compte de la dégradation des radicaux acylperoxydes par le radical hydroperoxyde dans les modèles de la chimie atmosphérique. Les voies amenant à la formation d'ozone et de radicaux hydroxyles ont été également mesurées.

Chapitre 2

Montage
et
Outils Expérimentaux

Ce travail de thèse a pour objectif principal la détermination de constantes de vitesse de réactions radicalaires en phase gazeuse. Pour étudier ces réactions, nous avons utilisé un appareillage de photolyse éclair couplé à la spectroscopie d'absorption ultraviolette. La technique de photolyse éclair permet de former des espèces radicalaires en un temps négligeable devant le temps de réactions de ces espèces tandis que la spectrométrie d'absorption ultraviolette permet de suivre l'évolution, au cours du temps, des espèces absorbants dans le milieu réactionnel.

II.1. Description du montage expérimental

II.1.1. La photolyse éclair

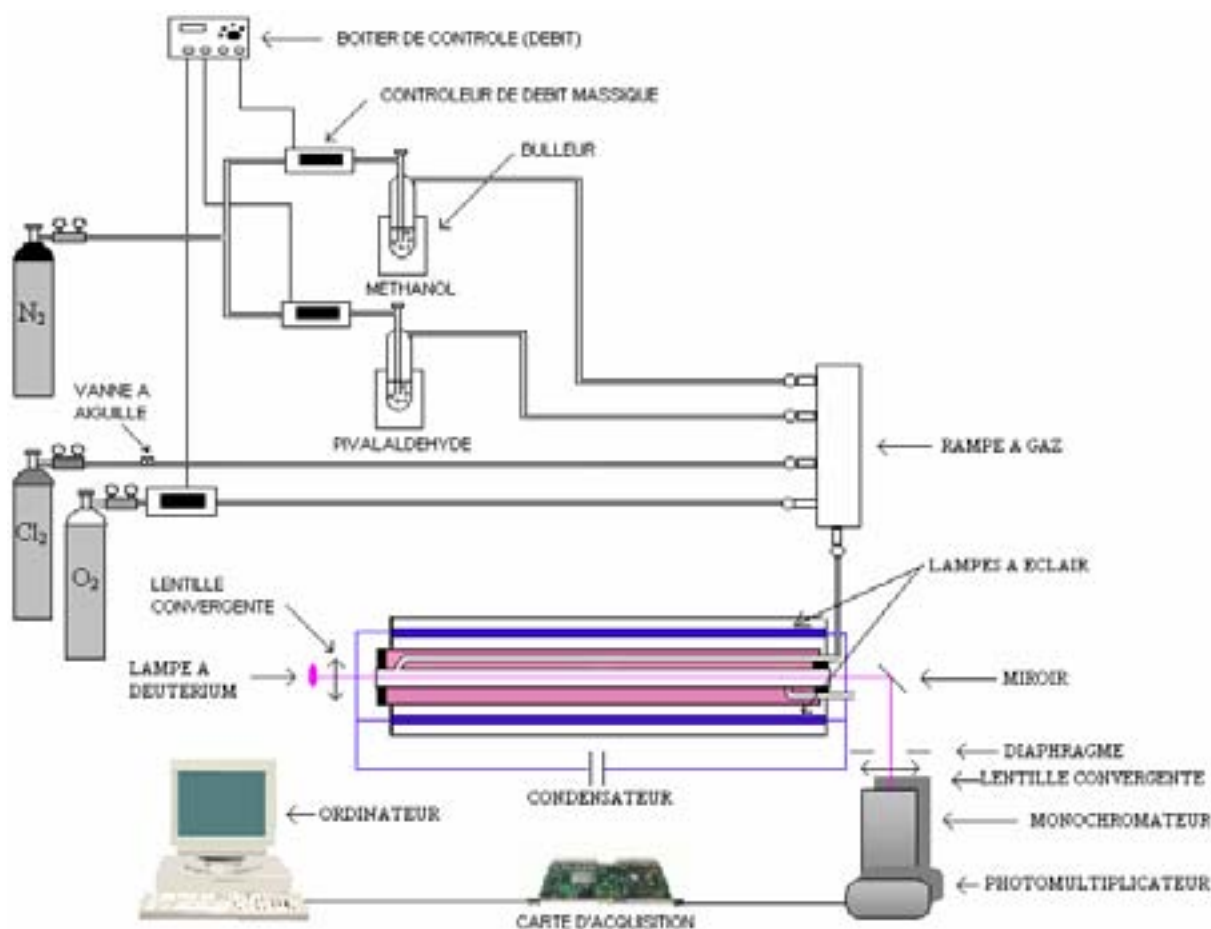
L'appareillage de photolyse éclair a été mis au point par B. Veyret et P.D. Lightfoot. Il est décrit en détail dans plusieurs thèses du laboratoire ainsi que dans une publication de *Lightfoot et coll. (1990)*. Il est principalement constitué d'une cellule de réaction thermostatée entourée de deux lampes à argon qui produisent des éclairs. Le système de détection des radicaux est composé d'une lampe à deutérium qui produit le faisceau d'analyse et d'un monochromateur, permettant de choisir la longueur d'onde d'étude, couplé à un photomultiplicateur. L'acquisition des traces expérimentales se fait grâce à une carte d'acquisition reliée à un micro-ordinateur qui enregistre et traite les données. Le schéma de l'appareillage est présenté sur la **Figure 1**.

Le réacteur est constitué de trois cylindres concentriques en Pyrex. La cellule de réaction (le cylindre interne) mesure 68 cm de long pour un diamètre de 4 cm. Ses extrémités sont fermées par des fenêtres en quartz permettant la transmission du faisceau d'analyse pour des longueurs d'onde supérieures à 190 nm. Le faisceau se propage au centre de la cellule de réaction, ce qui permet d'éviter de prendre en compte les éventuels effets de paroi.

La température du système est ajustable par le passage d'un liquide thermostaté dans l'enveloppe externe du réacteur. Lors de ce travail nous avons travaillé essentiellement à température ambiante (298 K). Le vide est fait dans l'enveloppe la plus externe afin d'isoler thermiquement le réacteur de l'extérieur.

Deux lampes à éclair sont situées parallèlement au réacteur. Elles sont constituées de tubes en quartz de 80 cm de longueur et de 1.2 cm de diamètre. Il y circule un faible débit d'argon à pression atmosphérique. Les éclairs sont obtenus par la décharge d'un condensateur à travers les lampes. Dans les conditions courantes d'utilisation on applique une tension de charge de 15 kV. L'éclair dure quelques microsecondes et la lumière produite a un spectre d'émission comparable au spectre d'émission du corps noir ($T = 6000 \text{ K}$). Grâce à l'enveloppe en Pyrex de la cellule de réaction, les rayonnements de longueurs d'onde inférieures à 280 nm sont absorbés permettant ainsi d'éviter la photolyse de réactifs comme les aldéhydes et les cétones.

Figure 1 : Montage expérimental détaillé ici dans le cas de l'étude de la réaction $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$



II.1.2. Système de détection des radicaux par spectrométrie d'absorption

UV

Les radicaux sont détectés en temps réel par spectrométrie d'absorption ultraviolette. Le faisceau d'analyse est produit par une lampe à deutérium (Hamamatsu L2D2 L2196) et traverse la cellule où il est absorbé. Le faisceau est ensuite focalisé, à l'aide d'une lentille convergente, sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Jobin Yvon H20) ce qui permet de choisir la longueur d'onde d'étude. La résolution du monochromateur est de 2 nm, ce qui convient pour nos expériences, car les spectres d'absorption des radicaux étudiés ne présentent pas de structure vibrationnelle apparente. Les photons recueillis sont ensuite transformés en signal électrique à l'aide d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R955). La diffusion de la lumière des éclairs dans le monochromateur fait perdre toute information sur le signal pendant environ 50 à 100 μ s. L'ordinateur est programmé pour gérer le déclenchement des éclairs et pour effectuer la moyenne de 30 à 50 traces expérimentales nécessaire à l'obtention d'un rapport signal/bruit convenable.

II.2. Génération des radicaux

II.2.1. Mélange gazeux

Les gaz circulent en flux continu, de 2 à 3 l min⁻¹, dans la cellule. Le mélange se fait en amont dans une rampe en Pyrex afin d'assurer l'homogénéité du mélange gazeux. Un mélange gazeux est typiquement constitué de chlore moléculaire Cl₂ (ou de brome moléculaire Br₂), que l'on va photolyser pour initier des réactions radicalaires, de précurseurs en radicaux (des aldéhydes, des cétones et le méthanol dans ce travail) et d'un gaz vecteur qui transporte le mélange. Les gaz vecteurs généralement employés ont été l'oxygène ou (et) l'azote. Toutes les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique (760 Torr).

La concentration des différents produits introduits dans le milieu réactionnel est fixée par des contrôleurs de débits massiques (Tylan FC2900) à l'exception des produits trop corrosifs comme le chlore moléculaire ou le brome moléculaire dont les concentrations ont été contrôlées par spectrométrie d'absorption UV à une longueur d'onde donnée. Dans le cas de réactifs gazeux à température ambiante, la pression partielle d'un produit (proportionnelle à sa concentration) est reliée à son débit partiel dans la cellule grâce à une relation dérivée de la loi des gaz parfaits :

$$\frac{P_i}{P_t} = \frac{D_i}{D_t}$$

Où : P_i est la pression partielle d'un réactif i dans la cellule

P_t est la pression totale dans la cellule (760 Torr dans notre cas)

D_i est le débit du réactif i

D_t est le débit total dans la cellule

Dans le cas de réactifs liquides à température ambiante (comme les aldéhydes et les cétones que nous avons étudiés, le méthanol et Br_2), un bulleur (cf. **Figure 1**), dans lequel circule un flux d'azote, est utilisé afin d'entraîner leur pression de vapeur saturante. Après dilution dans la rampe à gaz la pression partielle du réactif est régit par la relation suivante (en tenant compte du fait que la pression à l'intérieur du bulleur est la pression atmosphérique) :

$$\frac{P_i}{P_v} = \frac{D_i}{D_t}$$

Où : P_v est la pression de vapeur saturante d'un réactif i à une température donnée.

Le débit total est suffisamment important pour que le temps d'acquisition des traces expérimentales (de 5 à 500 ms) soit négligeable devant le temps de renouvellement des gaz dans la cellule (de 30 à 45 secondes). Cette condition est nécessaire afin que la variation des concentrations des espèces due au flux des gaz dans la cellule soit négligeable devant la variation des concentrations due aux réactions.

La liste des produits utilisés lors de ce travail est présentée dans le **Tableau 1**.

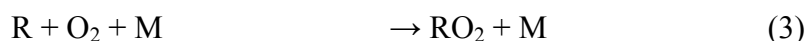
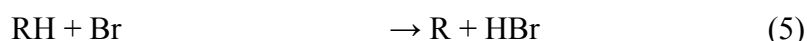
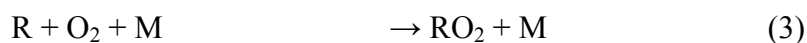
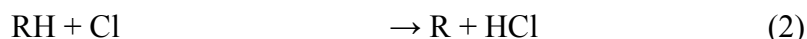
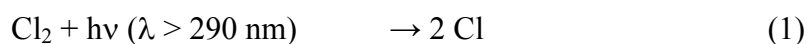
Tableau 1 : Liste des produits utilisés

	Fournisseur	Pureté (%)
Gaz		
Azote N ₂	Linde Gas	99,999
Oxygène O ₂	Linde Gas	99,999
Argon Ar	Linde Gas	99,995
Chlore Cl ₂	Air Liquide	(5 % dans l'azote)
Méthane CH ₄	Linde Gas	99,9995
Liquides		
Méthanol (reagent) CH ₃ OH	Aldrich	99,8+
Acétaldéhyde (reagent) CH ₃ CHO	Aldrich	99,5+
Acétone CH ₃ C(O)CH ₃	Aldrich	99,5+
Propionaldéhyde CH ₃ CH ₂ CHO	Aldrich	97
2-butanone CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₃	Aldrich	99+
3-pentanone CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ CH ₃	Aldrich	99+
Isobutyraldéhyde (CH ₃) ₂ CHCHO	Aldrich	99,5+
3-méthyl-2-butanone (CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₃	Aldrich	99
2,4-diméthyl-3-pentanone (CH ₃) ₂ CHC(O)CH(CH ₃) ₂	Aldrich	98
Pivalaldéhyde (CH ₃) ₃ CCHO	Aldrich	97
1,1,1-triméthylacétone (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₃	Aldrich	98
2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone (CH ₃) ₃ CC(O)C(CH ₃) ₃	Aldrich	98
Benzène C ₆ H ₆	Aldrich	99,9+
Brome Br ₂	Acrôs Organics	99,8

II.2.2. Formation des radicaux

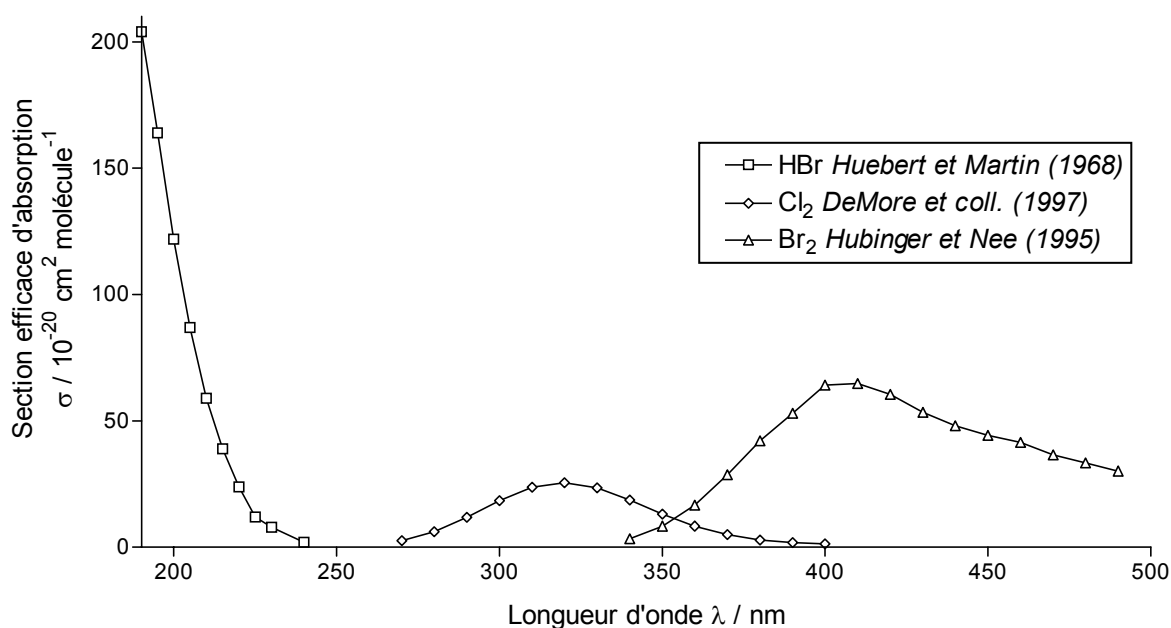
Les radicaux libres sont générés grâce à la photolyse du chlore moléculaire en chlore atomique Cl (ou du brome moléculaire en brome atomique). Cet initiateur ainsi formé va

ensuite réagir avec un ou plusieurs précurseurs en radicaux (de type RH) pour former, en présence d'oxygène, les radicaux peroxyés souhaités :



Le chlore et le brome moléculaire présentent une bande d'absorption (cf. **Figure 2**) centrée respectivement sur 330 nm et 415 nm avec des sections efficaces d'absorption maximales de $\sigma_{330\text{nm}}(\text{Cl}_2) = 2,55 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ (*DeMore et coll. (1997)*) et $\sigma_{415\text{nm}}(\text{Br}_2) = 6,26 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ (*Hubinger et Nee (1995)*) ce qui permet de contrôler leur concentration par absorption UV. Les concentrations en chlore moléculaire ($1.5\text{-}5 \times 10^{16} \text{ molécules cm}^{-3}$) et en brome moléculaire ($1\text{-}3 \times 10^{15} \text{ molécules cm}^{-3}$) ont été choisies afin d'obtenir une concentration en radicaux comprise entre 3 et $10 \times 10^{13} \text{ molécules cm}^{-3}$.

Figure 2 : Spectre d'absorption UV de Cl_2 , Br_2 et HBr



II.3. Analyse et traitement des signaux expérimentaux

II.3.1. Analyse des traces expérimentales

La détermination d'une constante de vitesse de réaction se fait en plusieurs étapes. Le montage de photolyse éclair permet d'enregistrer la variation de l'absorption du faisceau d'analyse au cours du temps à une longueur d'onde donnée due aux différentes réactions ayant lieu dans la cellule de réaction. Afin de remonter aux concentrations de chaque composé présent dans la cellule, l'absorbance totale est décomposée en la somme des absorbances de chaque composé selon la loi de Beer-Lambert.

$$\text{Ln} \frac{I_0}{I(t)} = \sum_i \sigma_i \times c_i(t) \times l \quad (\text{I})$$

Où : I_0 est l'intensité initiale de la lumière (transmise avant l'éclair)

$I(t)$ est l'intensité de la lumière transmise après l'éclair au temps t

σ_i est la section efficace d'absorption du composé i à la longueur d'onde d'enregistrement (en $\text{cm}^2 \text{molécule}^{-1}$)

$c_i(t)$ est la concentration du composé i au temps t (en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$)

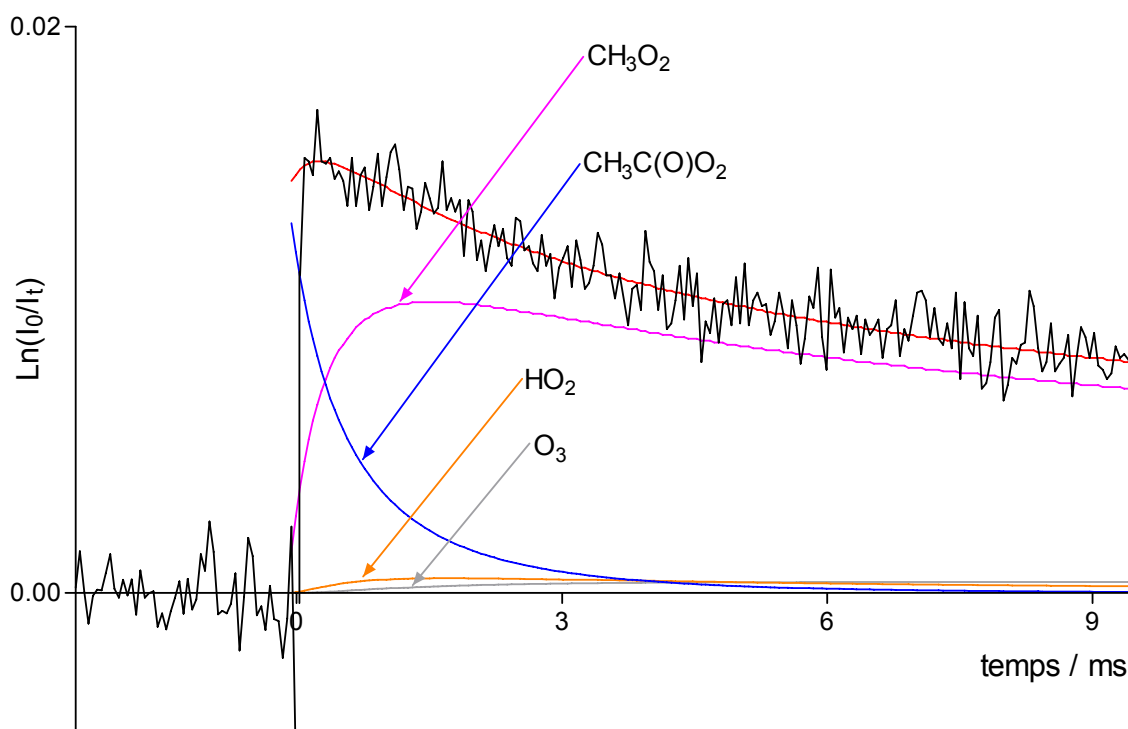
l est le chemin optique (ici 68 cm)

L'évolution des concentrations $c_i(t)$ au cours du temps est décrite à l'aide d'un système d'équations différentielles, représentatif des réactions ayant lieu dans le milieu réactionnel, que l'on intègre numériquement par la méthode de Runge-Kutta (4^{ème} ordre). Les paramètres intervenant dans le mécanisme chimique sont les concentrations initiales et les sections efficaces d'absorption des espèces présentes, et les constantes de vitesse des réactions afin de décrire l'évolution de la concentration des espèces au cours du temps.

La détermination d'un paramètre (concentration initiale, section efficace d'absorption ou constante de vitesse) implique que ce paramètre sera considéré comme la seule variable ajustable, tous les autres paramètres du modèle étant fixés. Le mécanisme chimique est intégré afin d'obtenir une simulation de la courbe expérimentale puis la valeur du paramètre recherché est optimisée en ajustant la simulation à la courbe expérimentale par une régression

non linéaire des moindres carrés. Un exemple de trace expérimentale avec sa simulation est présenté **Figure 3**.

Figure 3 : Exemple de courbe expérimentale avec sa simulation dans le cas de la réaction de recombinaison du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ à 240 nm

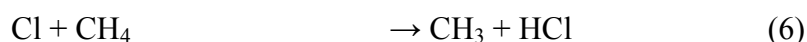
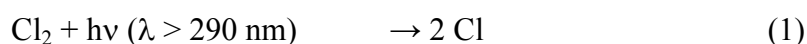


II.3.2. Etalonnage des concentrations initiales en radicaux

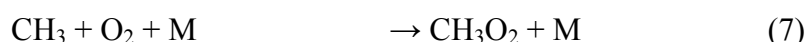
Comme nous l'avons vu précédemment, la formation des radicaux peroxyes est initiée par la photodissociation du chlore moléculaire (ou du brome moléculaire) en chlore atomique (en brome atomique). Ces photodissociations n'étant pas totales dans nos conditions expérimentales, il nous faut connaître le rendement de formation du chlore (ou du brome) atomique. Le rendement de photodissociation est défini ici comme le rapport $[\text{Cl}]_{\text{produit}} / [\text{Cl}_2]_{\text{avant éclair}}$ (ou $[\text{Br}]_{\text{produit}} / [\text{Br}_2]_{\text{avant éclair}}$ dans le cas du brome). Afin de déterminer ce rendement, nous utilisons un précurseur en radicaux dont la section efficace d'absorption et le mécanisme réactionnel du radical associé sont bien connus.

II.3.2.a. Rendement de formation du chlore atomique

Le précurseur en radicaux utilisé ici est le méthane. Les concentrations en méthane et en oxygène ont été ajustées afin que la conversion de chlore atomique en radicaux méthylperoxy CH_3O_2 soit totale.



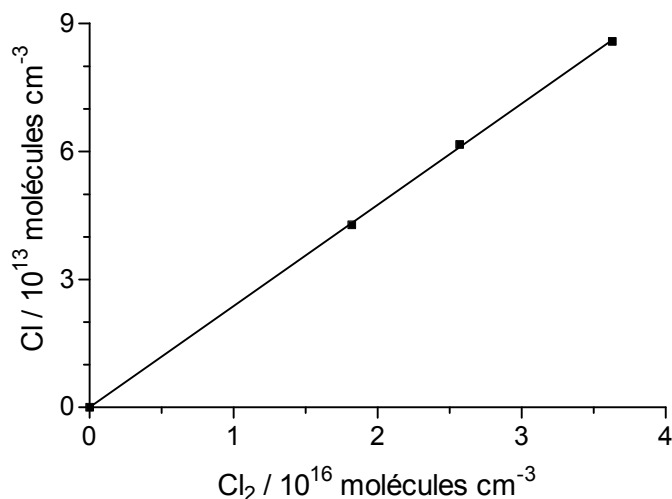
$$k_6(298 \text{ K}) = 1,02 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Pilgrim et coll. (1997))}$$



$$k_7(298 \text{ K}) = 9,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$

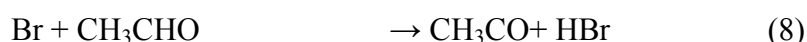
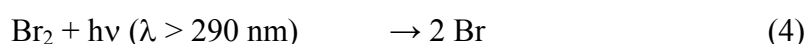
Les traces expérimentales sont enregistrées à 240 nm correspondant au maximum d'absorption du radical CH_3O_2 ($\sigma_{240\text{nm}} = 4,24 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$) dont le spectre d'absorption ultraviolet est bien établi (Tyndall et coll. (2001)). Connaissant la section efficace d'absorption du radical CH_3O_2 et l'absorbance totale à 240 nm, on peut mesurer la concentration initiale en radicaux CH_3O_2 et donc remonter à la concentration initiale en chlore atomique. Les expériences sont effectuées pour plusieurs concentrations de chlore afin d'obtenir une corrélation satisfaisante entre les concentrations de Cl et Cl_2 (cf. **Figure 4**). On obtient finalement des rendements de photodissociation compris entre 2 et 2,5‰ selon les expériences, indépendamment du radical à générer.

Figure 4 : Exemple de corrélation obtenue lors de la photodissociation de Cl_2

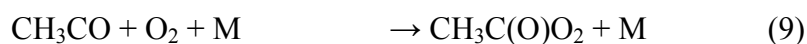


II.3.2.b. Rendement de formation du brome atomique

Le brome atomique étant peu réactif avec le méthane, nous avons choisi l'acétaldéhyde comme précurseur en radicaux pour déterminer le rendement de photodissociation du brome moléculaire. Les concentrations en acétaldéhyde et en oxygène ont également été choisies afin de convertir tout le brome atomique en radicaux acétylperoxydes $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.



$$k_8(298 \text{ K}) = 3,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et col. (1999))}$$



$$k_9(298 \text{ K}) = 3,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et col. (1997))}$$

Les traces expérimentales sont enregistrées à 207 et 240 nm correspondant aux maxima d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ ($\sigma_{207\text{nm}} = 6,80 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, $\sigma_{240\text{nm}} = 3,26 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$), dont le spectre d'absorption ultraviolet est bien établi (*Tyndall et coll. (2001)*). Le même protocole que celui précédemment exposé a été utilisé pour obtenir des rendements de photodissociation de Br_2 compris entre 3 et 3,5%.

II.3.3. Evaluation des incertitudes

La complexité des études effectuées et donc des mécanismes chimiques les décrivant étant grandissante, il est absolument nécessaire de déterminer les incertitudes liées à une grandeur mesurée afin de fournir un intervalle de confiance donnant une idée de la précision de la mesure. Outre la dispersion des valeurs expérimentales décrites par l'incertitude statistique, on définit également l'incertitude systématique qui représente la déviation "systématique" d'une mesure expérimentale par rapport à la valeur exacte, liée essentiellement à l'appareillage.

La méthode de propagation des erreurs présentée ici est directement inspirée d'ouvrages de références, comme celui de *Bevington (1969)*, ou des articles de *Cvetanovic et coll. (1975 et 1979)* et *Fahr et coll. (1993)*.

II.3.3.a. Incertitudes statistiques

Les erreurs statistiques sont définies comme la somme des fluctuations accidentelles d'une mesure autour de la valeur réelle. Les fluctuations étant aléatoires, l'augmentation du nombre de mesure permet d'améliorer la précision des résultats. La distribution des valeurs d'une grandeur x mesurée prend la forme d'une gaussienne centrée sur sa valeur moyenne x_{moy} quand le nombre de mesures n est grand. La déviation d'une mesure ($\sigma_{\text{stat},x}$) à la valeur moyenne est régie par la loi suivante :

$$\sigma_{\text{stat},x} = \sqrt{\frac{1}{n}} \times \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - x_{\text{moy}})^2}{n-1}} \quad (\text{II})$$

Ce calcul de σ_{stat} indique que la probabilité d'obtenir une mesure comprise entre $x_{\text{moy}} - 2\sigma_{\text{stat}}$ et $x_{\text{moy}} + 2\sigma_{\text{stat}}$ est de 95%. Comme le nombre de mesures effectuées lors de cette étude pour la mesure d'une grandeur est faible (inférieur à 20), la distribution de Gauss n'est plus vérifiée. Il convient alors de multiplier σ_{stat} par un coefficient donné par les tables de Student (au lieu d'un coefficient 2) pour ajuster l'intervalle de confiance à une probabilité de 95%.

II.3.3.b. Incertitudes systématiques

Contrairement aux précédentes, les erreurs systématiques correspondent à une déviation constante des mesures par rapport à la valeur réelle. Leurs origines sont diverses et peuvent être répertoriées en trois catégories :

- les erreurs opérationnelles, correspondant par exemple à un mauvais étalonnage des contrôleurs de débit, un décalage dans la sélection de la longueur d'onde,... Ces incertitudes sont faibles d'autant plus qu'elles sont considérées lors de la préparation de chaque expérience.
- les erreurs mécanistiques, provenant de la méconnaissance des mécanismes chimiques. Si l'absorption UV est une méthode de détection bien adaptée aux radicaux peroxydes, elle n'est pas très sélective, et il est parfois très difficile de séparer les espèces d'autant plus qu'elles absorbent souvent dans la même gamme de longueur d'onde. Le mécanisme chimique est alors déduit d'études de produits de réactions provenant

généralement d'autres laboratoires. Ceci n'a pas toujours été possible au cours de ce travail et une analyse de propagation des erreurs s'est révélée nécessaire.

- les erreurs méthodologiques, provenant des incertitudes sur les paramètres utilisés, que ce soit lors de la détermination des conditions expérimentales, ou lors des simulations des courbes expérimentales. Pour évaluer ces erreurs, la comparaison des valeurs obtenues avec une autre méthode expérimentale est nécessaire. Ceci a été fait à chaque fois que cela était possible.

II.3.3.c. Propagation des erreurs

Les mesures réalisées n'étant pas directes mais effectuées en intégrant numériquement un mécanisme chimique, il est nécessaire de vérifier l'influence des incertitudes des constantes utilisées dans le mécanisme sur la valeur mesurée par l'intermédiaire d'une analyse de propagation des erreurs. On procède par étapes, en sélectionnant les paramètres dont l'influence sur la grandeur mesurée n'est pas négligeable. Des courbes simulant les décroissances expérimentales sont artificiellement générées à l'aide d'un programme, intégrant le même jeu de paramètres que celui utilisé pour l'analyse des courbes expérimentales. On fait varier ensuite un à un les paramètres d'analyse puis on extrait une nouvelle valeur de la grandeur mesurée dont l'écart à la mesure correspond à une déviation systématique potentielle.

L'influence de chaque paramètre sur le système, sur la grandeur mesurée, est traduite sous la forme d'un coefficient de sensibilité $S_{y,x}$, du paramètre y sur la grandeur x :

$$S_{y,x} = (\Delta x / x) / (\Delta y / y) \quad \text{(III)}$$

Où $(\Delta y / y)$ et $(\Delta x / x)$ représentent les incertitudes relatives sur les paramètres y et la grandeur x . L'erreur systématique totale ($\sigma_{\text{syst},x}$) est alors définie par la relation suivante :

$$\sigma_{\text{syst},x} = x \sqrt{\sum_y \frac{S_{y,x}^2 \sigma_y^2}{y^2}} \quad \text{(IV)}$$

Où σ_y est l'écart type sur le paramètre y .

Finalement, l'erreur totale σ_x sur la grandeur x est déduit des incertitudes statistiques et systématiques :

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_{\text{stat},x}^2 + \sigma_{\text{syst},x}^2} \quad (\text{V})$$

Cependant, dans ce travail, l'erreur exprimée pour une mesure donnée représentera uniquement l'incertitude statistique (2σ). L'incertitude systématique fera l'objet d'une étude détaillée pour chaque réaction étudiée.

Chapitre 3

Etude des Réactions du Chlore Atomique avec une Série d'Aldéhydes

- Introduction -

Aujourd'hui l'acétaldéhyde est souvent utilisé comme modèle pour décrire la réactivité des aldéhydes dans les modèles de simulation de la chimie atmosphérique. La réactivité des radicaux acylperoxydes $RC(O)O_2$ avec le radical hydroperoxyde HO_2 n'étant parfaitement connues que pour le radical acétylperoxyde $CH_3C(O)O_2$ (*Tomas et coll. (2001)*) issu de l'oxydation de l'acétaldéhyde, nous avons choisi d'étudier l'effet de la substitution d'un atome d'hydrogène du radical acétylperoxyde par un groupement méthyle sur la réactivité des radicaux acylperoxydes avec le radical hydroperoxyde. Dans ce but nous avons étudié les réactions des radicaux pivaloylperoxydes $(CH_3)_3CC(O)O_2$, isobutyrylperoxydes $(CH_3)_2CHC(O)O_2$ et propionylperoxydes $CH_3CH_2C(O)O_2$ avec le radical HO_2 . Cependant, avant d'étudier ces réactions, il est nécessaire de choisir un initiateur de réactions radicalaires approprié à la formation initiale des radicaux acylperoxydes et hydroperoxydes dans des proportions contrôlables.

En laboratoire, le chlore atomique et le radical hydroxyle sont souvent utilisés pour générer des radicaux peroxydes. Les sources de radicaux OH , comme H_2O_2 ou HNO_3 , sont photodissociées pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Ceci est problématique car la photolyse des aldéhydes (pour $\lambda < 300$ nm) peut grandement compliquer l'analyse des résultats alors que la photodissociation du chlore moléculaire ($\lambda > 290$ nm) sur l'appareillage de photolyse éclair utilisé n'entraîne pas de photolyse significative des aldéhydes étudiés. Les réactions du brome atomique avec les aldéhydes permettent également de former des radicaux acylperoxydes, malheureusement le brome atomique ne réagit que trop lentement avec le méthanol, précurseur des radicaux HO_2 , pour former les radicaux hydroperoxydes en quantité suffisante (*Bierbach et coll. (1999)*). Nous avons donc choisi le chlore atomique afin d'oxyder le pivalaldéhyde $(CH_3)_3CCHO$, l'isobutyraldéhyde $(CH_3)_2CHCHO$ et le propionaldéhyde CH_3CH_2CHO pour former les radicaux acylperoxydes souhaités.

Avant d'étudier les réactions du radical HO_2 avec les radicaux acylperoxydes précédemment cités, nous avons donc étudié les réactions du chlore atomique avec le pivalaldéhyde $(CH_3)_3CCHO$, l'isobutyraldéhyde $(CH_3)_2CHCHO$ et le propionaldéhyde CH_3CH_2CHO , à température ambiante et pression atmosphérique, dans le but de proposer un mécanisme chimique décrivant les réactions des radicaux initialement formés en présence d'oxygène. Ainsi l'ajout du radical HO_2 , au temps initial, dans des proportions adéquates nous

permettra d'étudier les réactions du radical HO₂ avec les radicaux acylperoxyes choisis grâce à ce mécanisme. Les réactions du chlore avec les aldéhydes amènent à la formation de radicaux acyles et alkyles. Afin d'étudier la formation et la réactivité de ces radicaux alkyles et des radicaux alkylperoxyes qui en découlent et ainsi de s'affranchir de la formation des radicaux acyles et acylperoxyes, nous avons étudié les réactions du chlore atomique avec une série de cétones en présence d'oxygène (la 2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone (CH₃)₃CC(O)C(CH₃)₃ et la 1,1,1-triméthylacétone (CH₃)₃CC(O)CH₃ dans le cas du pivalaldéhyde, la 2,4-diméthyl-3-pentanone (CH₃)₂CHC(O)CH(CH₃)₂ et la 3-méthyl-2-butanone (CH₃)₂CHC(O)CH₃ dans le cas de l'isobutyraldéhyde et la 3-pentanone CH₃CH₂C(O)CH₂CH₃ et la 2-butanone CH₃CH₂C(O)CH₃ dans le cas du propionaldéhyde). La détermination du spectre d'absorption UV et de la réactivité du radical propionylperoxye CH₃CH₂C(O)O₂ ont également été nécessaire à la détermination des rapports de branchement de la réaction d'oxydation du propionaldéhyde par le chlore atomique.

La réactivité du chlore atomique avec les aldéhydes a fait l'objet de nombreuses études et leur cinétique de réaction est aujourd'hui relativement bien définie. Cependant, à l'exception de l'acétaldéhyde, il n'y a que peu d'information sur les mécanismes d'oxydation des aldéhydes par le chlore atomique. En ce qui concerne la réaction du chlore atomique avec l'acétaldéhyde, les études de *Niki et coll. (1985)* et *Bartels et coll. (1989)* ont montré que la voie majoritaire est l'abstraction de l'hydrogène aldéhydique (> 95%).

III.1. Etude des réactions du chlore atomique avec le pivalaldéhyde (CH₃)₃CCHO

III.1.1. Introduction

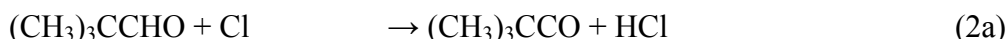
Nous avons commencé par étudier la réaction du chlore atomique avec le pivalaldéhyde car, en plus du radical acyle, cette réaction ne forme qu'un seul autre radical. En effet, tous les atomes d'hydrogènes du pivalaldéhyde (à l'exception de l'hydrogène aldéhydique) sont équivalents. Cette étude nous a ensuite servi de modèle pour étudier les réactions du chlore atomique avec l'isobutyraldéhyde et le propionaldéhyde car ces réactions peuvent former trois types de radicaux différents (un radical acyle et deux radicaux alkyles) ce qui complexifie l'étude de ces réactions.

Notre but, lors de cette étude, est de fournir un mécanisme réactionnel pouvant simuler les courbes expérimentales générées à partir de l'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore atomique afin de pouvoir, par la suite, étudier la réaction entre le radical pivaloylperoxy et le radical hydroperoxy. Pour cela, il nous a fallu, dans un premier temps, déterminer le rapport de branchement de la voie de formation du radical pivaloyle issu de la réaction entre le chlore atomique et le pivalaldéhyde. Dans un deuxième temps, il nous a fallu confirmer cette valeur en déterminant, par une autre approche, l'influence de la voie complémentaire sur ce mécanisme. Cette influence a été évaluée en étudiant les réactions du chlore atomique avec la 2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone et la 1,1,1-triméthylacétone en présence d'oxygène ce qui nous a permis de mesurer les spectres UV et la réactivité des radicaux initialement formés par la réaction du chlore atomique avec ces cétones. Enfin, la validité de ce mécanisme a été vérifiée et discutée en mesurant la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical pivaloylperoxy et en la comparant à des mesures déjà existantes.

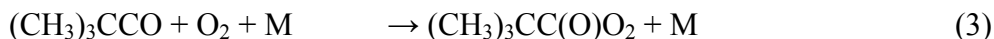
III.1.2. Détermination du rapport de branchement de la réaction $\text{Cl} + (\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$

Afin d'étudier la réaction du chlore atomique avec le pivalaldéhyde $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, nous avons utilisé un mélange gazeux $((\text{CH}_3)_3\text{CCHO} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2)$ dont les concentrations étaient les suivantes : $[\text{Cl}_2] = (3-4) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}] = (2,1-8,0) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{O}_2] = 2,3 \times 10^{19}$ molécules cm^{-3} , $[\text{N}_2] = 1 \times 10^{18}$ molécules cm^{-3} . Les concentrations en oxygène et en pivalaldéhyde ont été choisies afin de former les radicaux peroxyes en quelques microsecondes mais aussi afin de convertir chaque atome de chlore en radical peroxy. Il n'y a pas d'absorption (correspondant à la formation de radicaux) détectée lors de la photolyse du mélange gazeux sans chlore moléculaire ce qui suggère que ce travail est exempt de complications liées à la formation d'espèces radicalaires provenant de la photolyse du pivalaldéhyde.

Dans un premier temps, nous avons supposé que le chlore atomique ne réagissait qu'avec l'hydrogène aldéhydique comme dans le cas de la réaction du brome atomique avec le pivalaldéhyde (*Tomas et Lesclaux (2000)*) pour former le radical pivaloyle $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}$ qui, en réagissant rapidement avec l'oxygène, forme des radicaux pivaloylperoxyes $(\text{CH}_3)_3\text{CC(O)O}_2$.



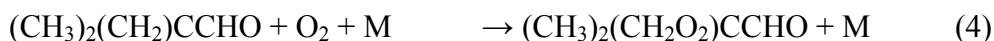
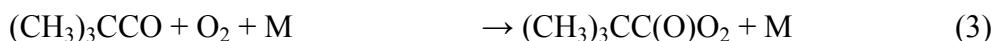
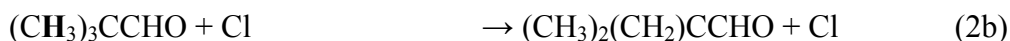
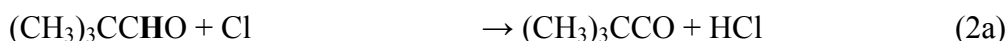
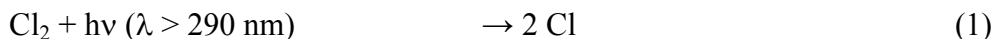
$k_2(298\text{K}) = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Ullerstam et coll. (2001)*)



$k_3(298\text{K}) = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Atkinson et coll. (1999)*, supposée équivalente à la réaction du radical acétyle)

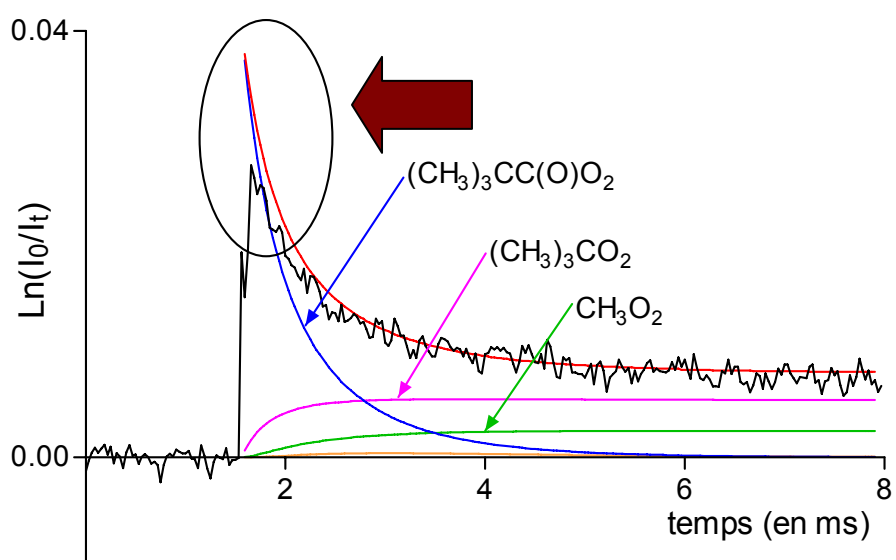
Cependant les traces expérimentales n'ont pas pu être simulées correctement (cf. **Figure 1**) en utilisant le mécanisme réactionnel (cf. **Tableau 1**) ne prenant en compte que la formation initiale de radicaux pivaloylperoxy.

Dans un second temps, en nous inspirant des travaux de *Niki et coll. (1985)* et *Bartels et coll. (1989)* qui ont montré que la voie majoritaire de la réaction du chlore atomique avec l'acétaldéhyde est l'abstraction de l'hydrogène aldéhydique (> 95%), nous avons pris en compte l'attaque du chlore atomique sur le groupement tertbutyle $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ du pivalaldéhyde.

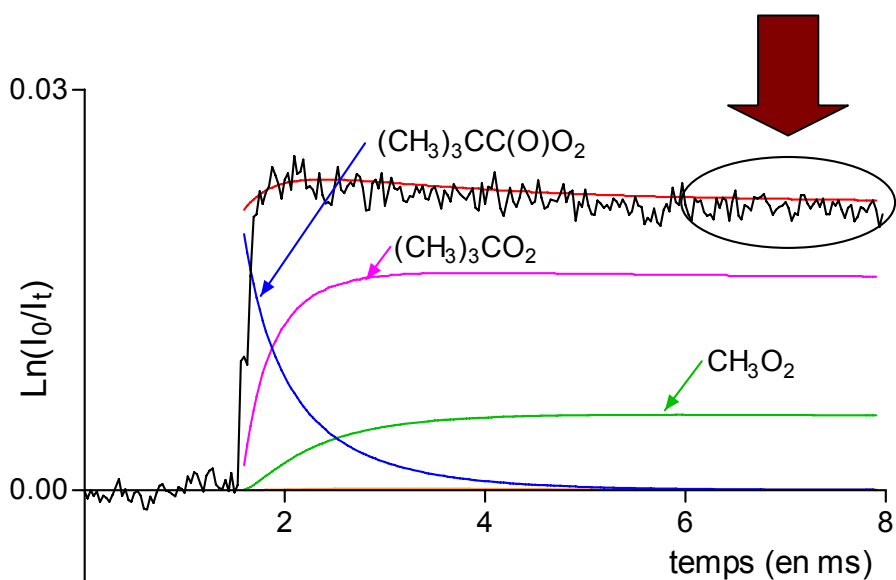


$k_4(298\text{K}) = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Sun et Bozzelli (2004)*, supposée équivalente à la réaction du radical néopentyle)

Figure 1: Courbes expérimentales obtenues lors de la photolyse d'un mélange de $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$. La simulation de la courbe expérimentale est obtenue en intégrant numériquement le mécanisme chimique décrit dans le **Tableau 1**. Ce mécanisme ne prend en compte que la formation initiale du radical pivaloylperoxy.



207 nm



240 nm

Tableau 1 : Mécanisme chimique ne prenant en compte que la formation du radical pivaloylperoxye lors de la photolyse d'un mélange de Cl₂ / (CH₃)₃CCHO / N₂ / O₂ à 298 K.

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
5	2 (CH ₃) ₃ CC(O)O ₂ → 2 (CH ₃) ₃ CC(O)O + O ₂	k ₅ = 1,45 × 10 ⁻¹¹	Ce travail
6	(CH ₃) ₃ CC(O)O + M → (CH ₃) ₃ C + CO ₂ + M	Décomposition thermique rapide	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
7	(CH ₃) ₃ C + O ₂ + M → (CH ₃) ₃ CO ₂ + M	k ₇ > 1 × 10 ⁻¹²	<i>Mallard et coll. (1997)</i>
8	(CH ₃) ₃ CO ₂ + (CH ₃) ₃ CO ₂ → 2 (CH ₃) ₃ CO + O ₂	k ₈ = 3 × 10 ⁻¹⁷	<i>Mallard et coll. (1997)</i>
9	(CH ₃) ₃ CO + M → (CH ₃) ₂ CO + CH ₃ + M	k ₉ = 2500	<i>Fittschen et coll. (2000)</i>
10	CH ₃ + O ₂ + M → CH ₃ O ₂ + M	k ₁₀ = 1,8 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
11a	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → 2 CH ₃ O + O ₂	k ₁₁ = 3,5 × 10 ⁻¹³	<i>Tyndall et coll. (2001)</i>
11b	→ CH ₂ O + CH ₃ OH + O ₂	k _{11a} /k ₁₁ = 0,37	<i>Tyndall et coll. (2001)</i>
12	CH ₃ O + O ₂ → CH ₂ O + HO ₂	k ₁₂ = 1,92 × 10 ⁻¹⁵	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
13	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	k ₁₃ = 3 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
14	(CH ₃) ₃ CC(O)O ₂ + (CH ₃) ₃ CO ₂ → (CH ₃) ₃ CC(O)O + (CH ₃) ₃ CO + O ₂	k ₁₄ = 1,25 × 10 ⁻¹¹	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
15a	(CH ₃) ₃ CC(O)O ₂ + CH ₃ O ₂ → (CH ₃) ₃ CC(O)O + CH ₃ O + O ₂	k ₁₅ = 1,27 × 10 ⁻¹¹	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
15b	→ (CH ₃) ₃ CC(O)OH + CH ₂ O + O ₂	k _{15a} /k ₁₅ = 0,7	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
16a	(CH ₃) ₃ CC(O)O ₂ + HO ₂ → (CH ₃) ₃ CC(O)OOH + O ₂	k ₁₆ = 4-5 × 10 ⁻¹¹	Voir chapitre 4
16b	→ (CH ₃) ₃ CC(O)OH + O ₃	k _{16b} /k ₁₆ = 0,2 ^b	<i>Tomas et coll. (2001)</i>
17a	(CH ₃) ₃ CO ₂ + CH ₃ O ₂ → (CH ₃) ₃ CO + CH ₃ O + O ₂	k ₁₇ = 3,1 × 10 ⁻¹⁵	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
17b	→ (CH ₃) ₃ COH + CH ₂ O + O ₂	k _{17a} /k ₁₇ = 0,9	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
18	(CH ₃) ₃ CO ₂ + HO ₂ → (CH ₃) ₃ COOH + O ₂	k ₁₈ = 5,2 × 10 ⁻¹² ^b	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
19	CH ₃ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ OOH + O ₂	k ₁₉ = 5,2 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹, sauf k₉ en s⁻¹

^b Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à par celles correspondant à la réaction du radical méthyl- ou acétyl-peroxye.

La méthode de détermination du rapport de branchement α_2 ($\alpha_2 = k_{2a}/k_2$) repose sur la différence d'absorption à 207 nm entre les radicaux pivaloylperoxydes ($\sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2) = 6,73 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ *Tomas et coll. (2000)*) et les radicaux 2,2-diméthyl-3-oxo-propylperoxyde ($\sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}) = 1,75 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$) (cf. **Figure 2**). Le spectre du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ n'étant pas connu, nous l'avons, dans un premier temps, assimilé au spectre du radical néopentylperoxyde $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}_2$ (*Wallington et coll. (1992)*) car ce radical présente une structure similaire au radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$, mais où un groupement CH_3 est remplacé par un groupement CHO . La valeur de la section efficace d'absorption du radical néopentylperoxyde n'ayant pas été mesurée à 207 nm par *Wallington et coll. (1992)*, le spectre d'absorption UV du radical néopentylperoxyde a été simulé par une Gaussienne afin d'extrapoler cette section efficace d'absorption à 207 nm (l'erreur engendrée par cette hypothèse est discutée plus loin dans le paragraphe III.1.4.).

Le mécanisme présenté dans le **Tableau 1** est utilisé pour optimiser la somme des sections efficaces d'absorption, σ_{tot} , qui, à 207 nm, correspond à la seule formation des radicaux pivaloylperoxydes. Cette section efficace d'absorption, associée avec la longueur du chemin optique ($l = 68 \text{ cm}$) et la concentration totale en radicaux calibrée en remplaçant le pivalaldéhyde par du méthane dans les mêmes conditions, représente donc l'absorbance totale à 207 nm. Cette absorbance totale est ensuite décomposée en celle due au radical pivaloylperoxyde et en celle due au radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$, pour déterminer le rapport de branchement α_2 .

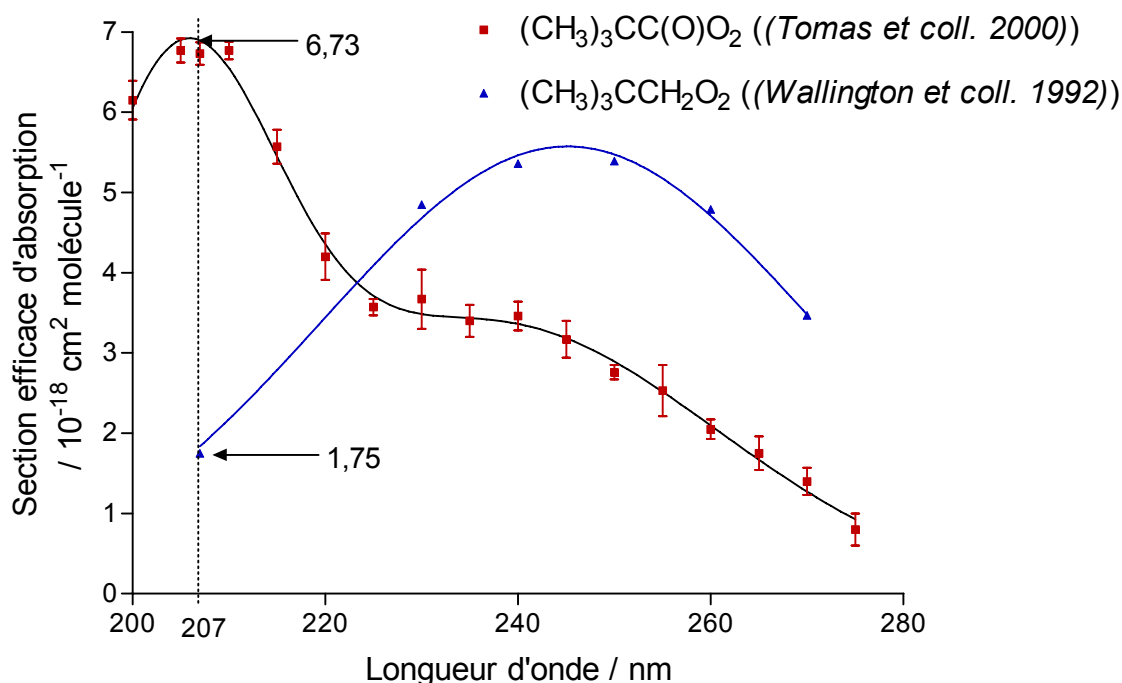
$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2) \times \alpha_2 + \sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}) \times (1 - \alpha_2)$$

$$\Rightarrow \alpha_2 = \frac{\sigma_{\text{tot}} - \sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO})}{\sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2) - \sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO})}$$

Cinq mesures de α_2 ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant à la valeur moyenne suivante :

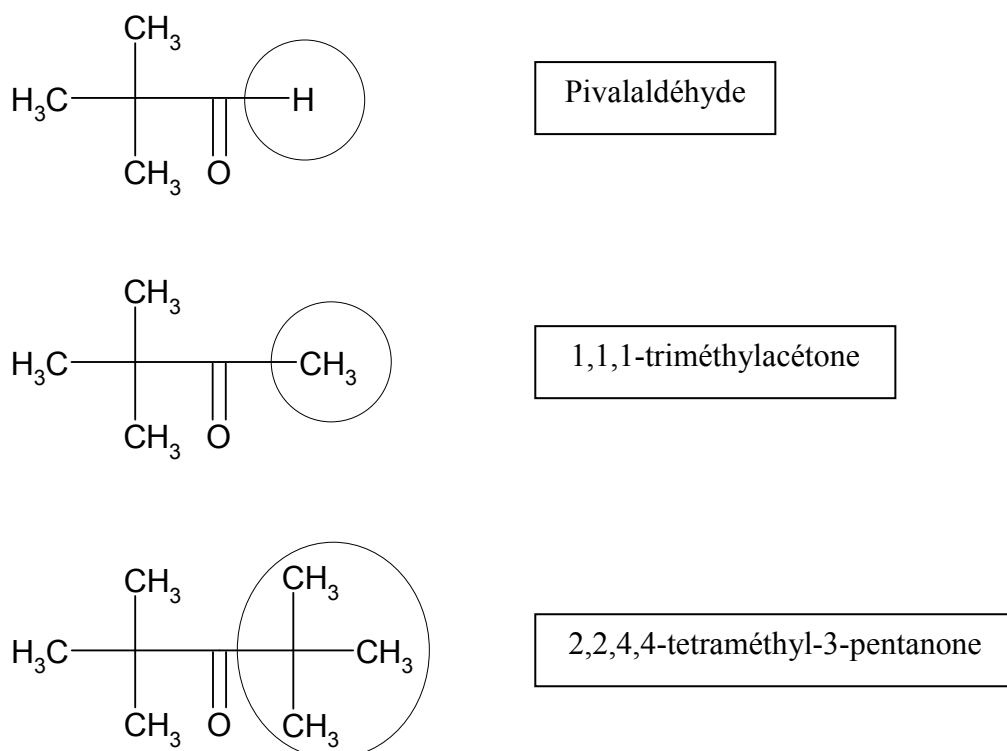
$$\alpha_2 = (0,88 \pm 0,06)$$

Figure 2 : Comparaison des spectres d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}_2$ et $((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$



Afin de compléter le mécanisme décrit dans le **Tableau 1**, il a été nécessaire de déterminer le spectre d'absorption UV et la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$. Cependant, la voie de formation de ce radical ne représentant que 12% de la réaction d'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore atomique (ce qui ne représente que 5% à 15% de l'absorbance initiale totale, suivant la longueur d'onde d'étude), l'étude du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ n'a pas pu être effectuée directement. Pour étudier la réactivité du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$, nous avons choisi d'étudier des radicaux présentant une structure similaire, issus des réactions de la 1,1,1-triméthylacétone (TMA) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et de la 2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone (TMP) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ avec le chlore atomique en présence d'oxygène. Ces composés ont été choisis car ils sont structurellement proches du pivalaldéhyde (pour la 1,1,1-triméthylacétone l'hydrogène aldéhydique a été remplacé par un groupement méthyle alors que pour la 2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone l'hydrogène aldéhydique a été remplacé par un groupement tertbutyle (cf. **Figure 3**)).

Figure 3 : Comparaison entre le pivalaldéhyde, la 1,1,1-triméthylacétone et la 2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone.



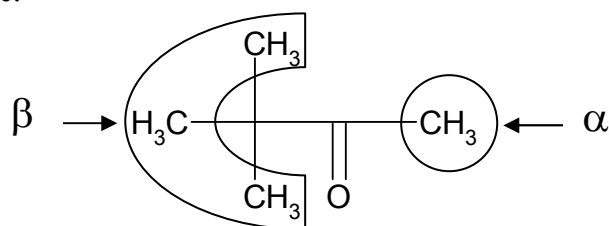
III.1.3. Détermination du spectre d'absorption UV et de la constante de vitesse de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$

III.1.3.a. Détermination du spectre d'absorption UV du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$

Comme nous l'avons précisé précédemment, le spectre d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ a été déduit en l'assimilant aux spectres d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

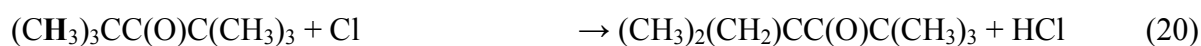
La réactivité du chlore atomique avec la TMP et la TMA n'étant pas connue à ce jour, nous avons utilisé des relations structure réactivité afin d'explorer chaque voie d'oxydation de la TMP et de la TMA par le chlore atomique. La réactivité du chlore atomique avec un groupement tertbutyle placé en position alpha d'un groupement carbonyle a été assimilée à la réactivité du chlore atomique sur le groupement tertbutyle du pivalaldéhyde. Cette réactivité

correspond donc à 12% ($= (1-\alpha_2) \times 100\%$) de la réactivité du chlore atomique avec le pivalaldéhyde (la constante de vitesse de la réaction du chlore atomique avec le pivalaldéhyde utilisé correspond à la moyenne des valeurs données par trois études différentes de cette réaction (*Le Crâne et coll. (2004), Thévenet et coll. (2000), Ullerstam et coll. (2000)*)). Contrairement à la TMP, tous les groupements méthyles de la TMA ne sont pas équivalents. En effet, elle possède trois groupements méthyles en position β du groupement carbonyle (ces trois groupements méthyles font partis d'un groupement tertbutyle placé en position alpha d'un groupement carbonyle) et un groupement méthyle en position α du groupement carbonyle.

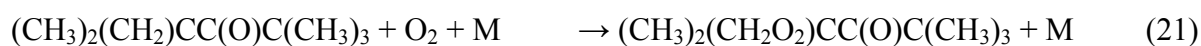


La réactivité du chlore atomique sur ce groupement méthyle a été assimilée à la moitié de la réactivité du chlore atomique avec l'acétone (l'acétone possède deux groupement méthyles autour du groupement carbonyle alors que la TMA n'en possède qu'un) (*Atkinson et coll. (1999)*). Le rapport des constantes de vitesse des réactions du chlore atomique avec la TMA indique la formation à hauteur de 10% du radical $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et 90% du radical que l'on cherche à étudier $((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3)$. Les hypothèses émises à partir de ces relations structure réactivité n'ont pas pour but de fournir des valeurs exactes des constantes de vitesse des réactions du chlore atomique avec la TMP et la TMA mais plutôt de fournir une estimation de ces constantes de vitesse afin de s'assurer que tout le chlore atomique initialement formé est converti en radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) mais aussi d'estimer les rapports de branchement des deux voies de la réaction du TMA avec le chlore atomique.

Pour la TMP :

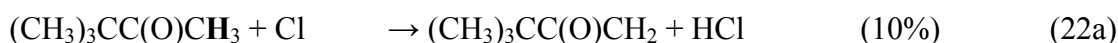


$k_{20}(298\text{K}) = 3,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Le Crâne et coll. (2004), Thévenet et coll. (2000), Ullerstam et coll. (2000)*)



$k_{21}(298\text{K}) = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Sun et Bozzelli (2004)*, supposée équivalente à la réaction du radical néopentyle))

Pour la TMA :



$$k_{22a}(298\text{K}) = 1.75 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



$$k_{22b}(298\text{K}) = 1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Le Crâne et coll. (2004), Thévenet et coll. (2000), Ullerstam et coll. (2000))}$$



$$k_{23}(298\text{K}) = 1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999), supposée équivalente à la réaction du radical acétonyle)}$$



$$k_{24}(298\text{K}) = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Sun et Bozzelli (2004), supposée équivalente à la réaction du radical néopentyle)}$$

La réactivité des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) avec l'oxygène a été assimilée à la celle du radical néopentyle $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)\text{CCH}_3$ avec l'oxygène (Sun et Bozzelli (2004)) car ces radicaux présentent une structure similaire, mais où un groupement CH_3 est remplacé par un groupement $\text{RC}(\text{O})$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). Ceci nous permet de nous assurer la conversion totale du chlore atomique en radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) avec les mélanges gazeux utilisés (TMP (ou TMA) / Cl_2 / O_2 / N_2): $[\text{Cl}_2] = (3-5) \times 10^{16} \text{ molécules cm}^{-3}$, $[\text{TMP}] = (1-3,3) \times 10^{16} \text{ molécules cm}^{-3}$, $[\text{TMA}] = (0,8-2,1) \times 10^{16} \text{ molécules cm}^{-3}$, $[\text{O}_2] = 2,3 \times 10^{19} \text{ molécules cm}^{-3}$, $[\text{N}_2] = 1 \times 10^{18} \text{ molécules cm}^{-3}$. Il n'y a pas d'absorption (correspondant à la formation de radicaux) détectée lors de la photolyse du mélange gazeux sans chlore moléculaire.

Les sections efficaces d'absorption des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) ont été calibrées par rapport à celles du radical méthylperoxy en remplaçant la TMA ou la TMP par le méthane dans les mêmes conditions expérimentales. Pour pouvoir déterminer le spectre d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$, nous intégrons numériquement un mécanisme chimique nous permettant d'extrapoler le signal expérimental au temps zéro (cf. **Tableau 2**, pour plus de clarté, seules les réactions les plus importantes ont été reportées). Les sections efficaces d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (cf. **Tableau 3** et **Figure 4**) sont alors calculées à partir des absorbances initiales obtenues à chaque longueur d'onde. Dans le cas de la TMA, le radical

$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ est formé en même temps que le radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$. Le spectre d'absorption UV et la réactivité de ce radical $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ ont été assimilés à ceux du radical acétonylperoxy (*Bridier et coll. (1993), Nielsen et coll. (2002)*).

Comme on peut le remarquer sur la **Figure 4**, les spectres d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ sont identiques aux incertitudes près avec un maximum d'absorption situé vers 250 nm ($(\sigma_{250\text{nm}}((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3) = 5,30 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1})$). Premièrement, cela nous permet de valider l'hypothèse émise sur les rapport de branchement de la réaction d'oxydation de la TMA par le chlore atomique (10%/90%). Deuxièmement, nous avons donc décidé d'assimiler, en suivant le même raisonnement, le spectre d'absorption UV du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ aux spectres d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). Les sections efficaces d'absorption UV du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ déduites à 207 nm et 240 nm pourront ainsi être utilisées dans le mécanisme d'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène.

Comme on peut le remarquer sur la **Figure 5**, les spectres d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) et du radical néopentylperoxy $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}_2$ sont identiques aux incertitudes près ce qui suggère que le groupement carbonyle des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ n'a que peu d'influence sur les spectres d'absorption UV des radicaux peroxyes lorsqu'il est situé en position β du groupement peroxye. Ce résultat complètement original est à comparer avec l'influence du groupement carbonyle sur les spectres lorsque celui-ci est directement lié à un groupement peroxye (comme pour le radical acétylperoxye) ou situé en position α d'un groupement peroxye (comme pour le radical acétonylperoxye) afin de pouvoir évaluer l'effet de la distance des interactions entre un groupement carbonyle et un groupement peroxye sur les spectres d'absorption des radicaux peroxyes.

Tableau 2 : Mécanisme chimique utilisé pour simuler les courbes expérimentales obtenues suite à la photolyse d'un mélange de Cl₂ / TMP (ou TMA) / N₂ / O₂ à 298 K (pour plus de clarté, seules les réactions les plus importantes ont été reportées).

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a		Références	
		R = (CH ₃) ₃ C	R = CH ₃		
25a	2 (CH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)CC(O)R	→ 2 (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + O ₂	k ₂₅ = 4,57 × 10 ⁻¹²	k ₂₅ = 4,77 × 10 ⁻¹²	Ce travail <i>Wallington et coll. (1992)</i>
25b		→ (CH ₃) ₂ (CH ₂ OH)CC(O)R + (CH ₃) ₂ (CHO)CC(O)R + O ₂	k _{25a} /k ₂₅ = 0,4 ^b	k _{25a} /k ₂₅ = 0,4 ^b	
26	(CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + M	→ (CH ₃) ₂ CC(O)R + CH ₂ O + M	k ₂₆ = 1,05 × 10 ⁶ ^b	k ₂₆ = 1,05 × 10 ⁶ ^b	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
27	(CH ₃) ₂ CC(O)R + O ₂ + M	→ (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R + M	k ₂₇ > 1 × 10 ⁻¹²	k ₂₇ > 1 × 10 ⁻¹²	
28	2 (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R	→ 2 (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	k ₂₈ < 5 × 10 ⁻¹⁴	k ₂₈ < 5 × 10 ⁻¹⁴	Ce travail
29	(CH ₃) ₂ COC(O)R + M	→ (CH ₃) ₂ CO + RCO + M	instantanée	instantanée	
30	RCO + O ₂ + M	→ RC(O)O ₂ + M	k ₃₀ = 5 × 10 ⁻¹² ^c	k ₃₀ = 5 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
31	2 RC(O)O ₂	→ 2 RC(O)O + O ₂	k ₃₁ = 1,4 × 10 ⁻¹¹	k ₃₁ = 1,54 × 10 ⁻¹¹	
32	RC(O)O + M	→ R + CO ₂ + M	décomposition thermique rapide	décomposition thermique rapide	
33	R + O ₂ + M	→ RO ₂ + M	k ₃₃ > 1 × 10 ⁻¹²	k ₃₃ = 1,8 × 10 ⁻¹²	<i>Mallard et coll. (1997)</i> <i>/Atkinson et coll. (1999)</i>
34a	(CH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)CC(O)R + (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R	→ (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	k ₃₄ = 1 × 10 ⁻¹² ^{b, c}	k ₃₄ = 1 × 10 ⁻¹² ^{b, c}	
34b		→ (CH ₃) ₂ (CHO)CC(O)R + (CH ₃) ₂ COHC(O)R + O ₂	k _{34a} /k ₃₄ = 0,7	k _{34a} /k ₃₄ = 0,7	
35a	(CH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)CC(O)R + RC(O)O ₂	→ (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + RC(O)O + O ₂	k ₃₅ = 1,4 × 10 ⁻¹¹ ^c	k ₃₅ = 1,4 × 10 ⁻¹¹ ^c	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
35b		→ (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + RC(O)OH + O ₂	k _{35a} /k ₃₅ = 0,70	k _{35a} /k ₃₅ = 0,70	
36	(CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R + RC(O)O ₂	→ (CH ₃) ₂ COC(O)R + RC(O)O + O ₂	k ₃₆ = 1,25 × 10 ⁻¹¹ ^c	k ₃₆ = 1,25 × 10 ⁻¹¹ ^c	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
37a	2 (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O ₂	→ 2 (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + O ₂	-	k ₃₇ = 8 × 10 ⁻¹² ^d	
37b		→ (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ OH + 2 (CH ₃) ₃ CC(O)CHO + O ₂	-	k _{37a} /k ₃₇ = 0,75 ^d	
38	(CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + M	→ (CH ₃) ₃ CC(O) + CH ₂ O + M	-	k ₃₈ = 1,6 × 10 ⁶ ^d	<i>Jenkin et coll. (1993)</i>
39	(CH ₃) ₃ CC(O) + O ₂ + M	→ (CH ₃) ₃ CC(O)O ₂ + M	-	k ₃₉ = 5 × 10 ⁻¹² ^c	
40a	(CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O ₂ + (CH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)CC(O)R	→ (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + O ₂	-	k ₄₀ = 5 × 10 ⁻¹² ^d	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
40b		→ produits moléculaires	-	k _{40a} /k ₄₀ = 0,6 ^d	
41a	(CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O ₂ + (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R	→ (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	-	k ₄₁ = 4 × 10 ⁻¹² ^d	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
41b		→ (CH ₃) ₃ CC(O)CHO + (CH ₃) ₂ C(OH)C(O)R	-	k _{41a} /k ₄₁ = 0,9 ^d	
42a	(CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O ₂ + RC(O)O ₂	→ (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + RC(O)O + O ₂	-	k ₄₂ = 3 × 10 ⁻¹² ^d	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
42b		→ (CH ₃) ₃ CC(O)CHO + RC(O)OH + O ₂	-	k _{42a} /k ₄₂ = 0,5 ^d	

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹, sauf k₂₆ en s⁻¹

^b Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions des radicaux néopentyl- ou tertbutyl-peroxyde.

^c Supposées similaires aux réactions des radicaux acétyl- ou méthyl-peroxyde.

^d Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions du radical acétonylperoxyde.

Tableau 3 : Sections efficaces d'absorption ($/ 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$) des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Longueur d'onde / nm	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$
207	$1,71 \pm 0,14$	$1,65 \pm 0,09$
210	$2,11 \pm 0,11$	$2,09 \pm 0,14$
220	$3,46 \pm 0,09$	$3,35 \pm 0,12$
230	$4,42 \pm 0,05$	$4,50 \pm 0,11$
240	$5,24 \pm 0,34$	$5,20 \pm 0,22$
250	$5,35 \pm 0,09$	$5,18 \pm 0,19$
260	$4,50 \pm 0,38$	$4,62 \pm 0,42$
270	$3,64 \pm 0,24$	$3,77 \pm 0,31$
280	$2,23 \pm 0,26$	$2,65 \pm 0,31$
290	$1,32 \pm 0,41$	$1,84 \pm 0,21$

Figure 4 : Spectres d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3)_2$ avec leurs barres d'erreurs (2σ). La courbe en trait plein représente une régression non linéaire commune aux deux spectres en utilisant la fonction simple Gaussienne suivante : $\sigma((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}) = 5,38 \times \exp. \{-0,5 \times [(\lambda - 245,9)/26,1]^2\}$ avec $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ou CH_3 , σ exprimé en $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ et λ représentant la longueur d'onde d'analyse.

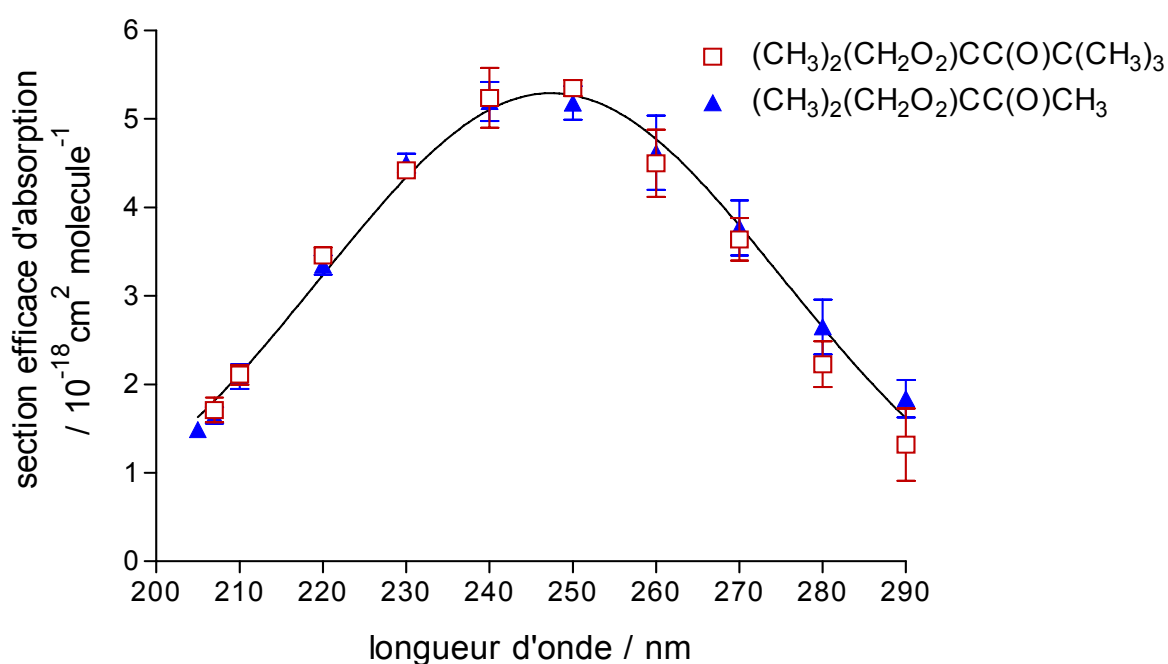
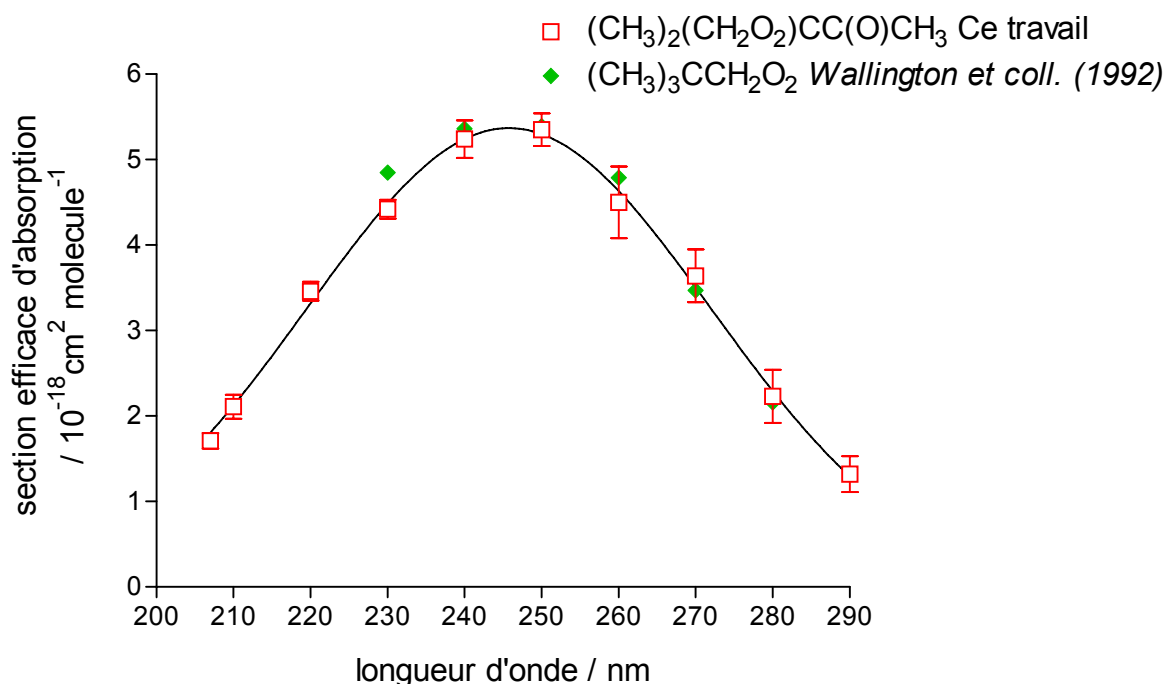


Figure 5 : Comparaison entre les spectres d'absorption UV des radicaux néopentylperoxye $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}_2$ et 2,2-diméthyl-3-oxo-butylperoxye $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$.



Afin de déterminer la précision des sections efficaces d'absorption mesurées, une analyse de propagation des erreurs a été effectuée. Les principales sources d'erreurs systématiques, sur la mesure des spectres d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), proviennent de la section efficace d'absorption du radical CH_3O_2 ($\sigma_{240\text{nm}}(\text{CH}_3\text{O}_2) = 4,24 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ (Tyndall et coll. (2001))) utilisé pour calibrer la concentration initiale en radicaux, et de l'extrapolation au temps zéro de la simulation des courbes expérimentales. Pour le radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$, elles proviennent également du rapport de branchement de la réaction 22 ($\alpha_{22} = k_{22a}/k_{22}$) et du spectre d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$.

L'incertitude liée à $\sigma(\text{CH}_3\text{O}_2)$ est estimée à 20% ce qui introduit une incertitude de 20% sur la section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ à 240 nm. L'incertitude liée à l'extrapolation au temps zéro est essentiellement due à la constante de vitesse de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ (k_{22}) (décroissance initiale de la courbe expérimentale). L'incertitude de 10% sur la constante de vitesse k_{22} induit une incertitude de 5% sur $\sigma((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3)$. Notons qu'une variation de la constante de vitesse k_{22} supérieure à 10% ne nous permettait plus de simuler correctement les courbes

expérimentales. Une variation de 20% et 50% respectivement sur $\sigma((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2)$ et le rapport de branchement α_{22} induit une variation de moins de 5% sur la section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ à 240 nm. Le spectre d'absorption du radical acétonylperoxy a été choisi comme référence pour le spectre d'absorption UV du radical $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, car le groupement "C(O)CH₂O₂" est présent dans les deux radicaux. Le spectre d'absorption UV du radical acétonylperoxy mesuré par *Bridier et coll. (1993)* a été préféré au spectre d'absorption UV mesuré par *Nielsen et coll. (2002)* car ce dernier spectre ne nous a pas permis de simuler correctement les courbes expérimentales (la bande intense mesurée vers 210 nm par *Nielsen et coll. (2002)* pour le spectre d'absorption du radical acétonylperoxy n'est pas visible sur nos courbes expérimentales et semble plutôt correspondre au spectre du radical acétylperoxy issu de la décomposition du radical acétonoxy). L'erreur globale sur la section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ à 240 nm est estimée à 22%. Une étude similaire de propagation d'erreurs a été conduite à 207 nm pour aboutir à une erreur globale de 25% sur la section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$.

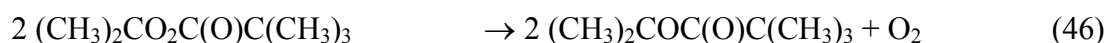
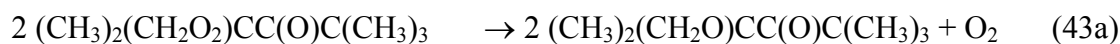
Une étude identique a été effectuée sur le radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$. L'erreur estimée est de 18% à 207 nm et 19% à 240 nm sur les sections efficaces d'absorption.

III.1.3.b. Détermination de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$

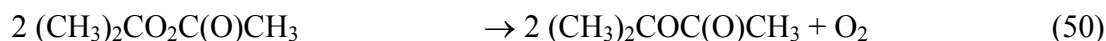
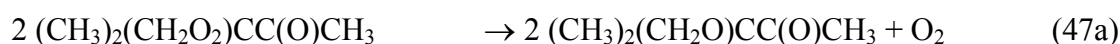
Comme dans l'étude précédente de son spectre d'absorption UV, la constante de vitesse de réaction de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ a été déterminée en l'assimilant à celles des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Les mélanges gazeux utilisés lors de l'étude des constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ sont les mêmes (et dans les mêmes gammes de concentration) que ceux utilisés lors de l'étude des spectres d'absorption UV de ces mêmes radicaux. Après formation, la réaction de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ initie une série complexe de réactions qui sont détaillées dans le **Tableau 2**. Cependant, seules quelques réactions régissent l'évolution principale des courbes expérimentales car plusieurs réactions font intervenir des composés présents en quantité négligeable. Ainsi, les réactions suivantes régissent l'évolution du système chimique :

Pour le mélange gazeux TMP / Cl₂ / O₂ / N₂ :



Pour le mélange gazeux TMA / Cl₂ / O₂ / N₂ :



Les traces expérimentales sont enregistrées pour des longueurs d'onde comprises entre 207 et 270 nm. Les constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux (CH₃)₂(CH₂O₂)CC(O)CH₃ et (CH₃)₂(CH₂O₂)CC(O)C(CH₃)₃ k₄₃ et k₄₇ ont été mesurées entre 220 et 270 nm, où l'absorption des radicaux (CH₃)₂(CH₂O₂)CC(O)CH₃ et (CH₃)₂(CH₂O₂)CC(O)C(CH₃)₃ est suffisamment forte pour observer des décroissances initiales particulièrement adaptées à la détermination des constantes de vitesse (cf. **Figures 6** et **7**).

Le mécanisme réactionnel décrit dans le **Tableau 2** a servi de modèle pour simuler les traces expérimentales. Les constantes de vitesse sont ajustées afin de simuler aux mieux les courbes expérimentales. Dix-huit mesures de k₄₃ et k₄₇ (cf. **Tableau 4**) ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique ; amenant aux valeurs moyennes suivantes :

$$k_{43} = (4,57 \pm 0,38) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{47} = (4,77 \pm 0,35) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Figure 6 : Traces expérimentales obtenues à 207 nm ([A] : 8 ms et [B] : 40 ms) et 240 nm ([C] : 8 ms) par photolyse d'un mélange gazeux de Cl_2 / TMP / O_2 / N_2 à 298 K.

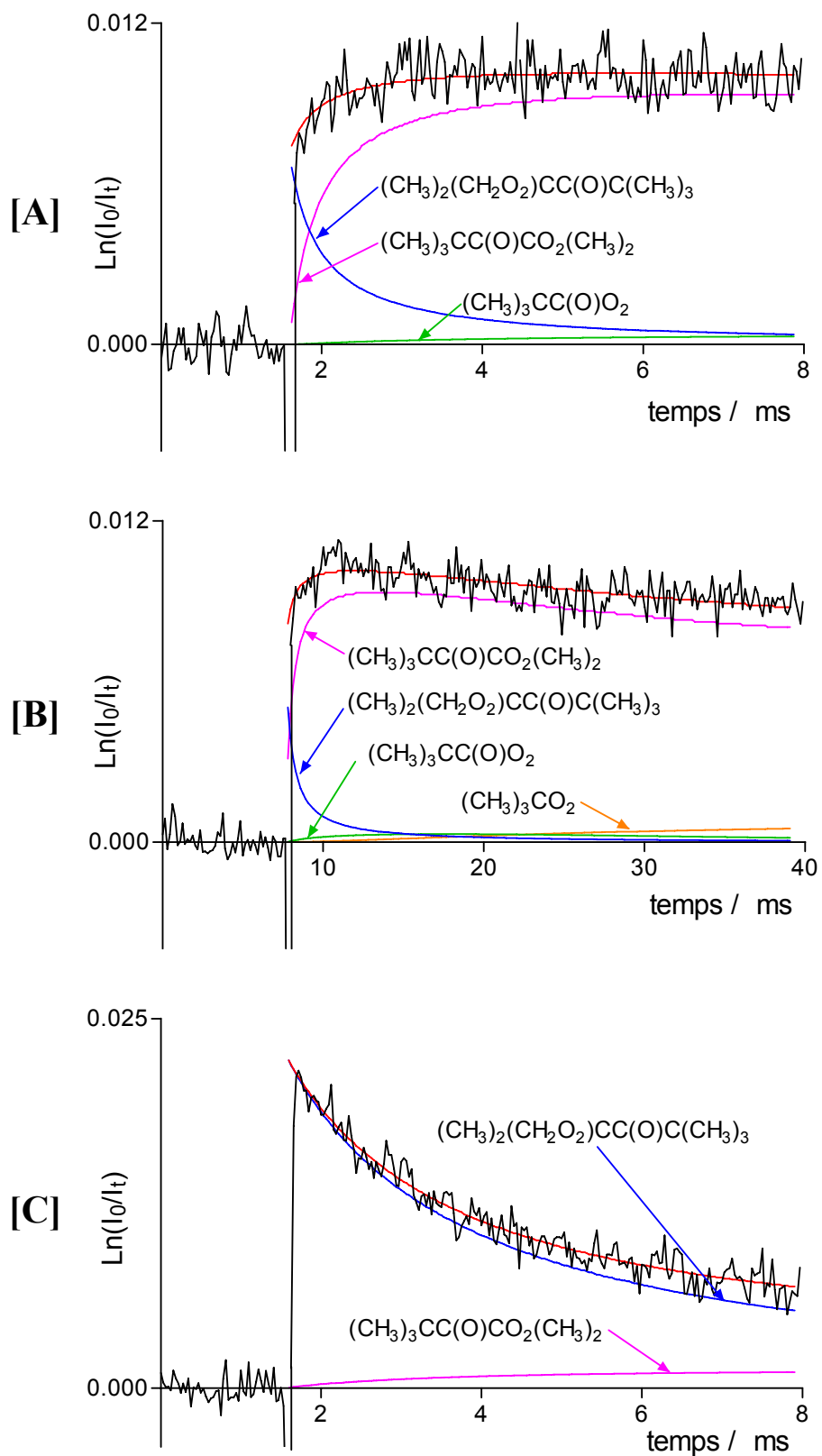


Figure 7 : Traces expérimentales obtenues à 207 nm ([A] : 8 ms et [B] : 50 ms) et 240 nm ([C] : 8 ms) par photolyse d'un mélange gazeux de Cl_2 / TMA / O_2 / N_2 à 298 K.

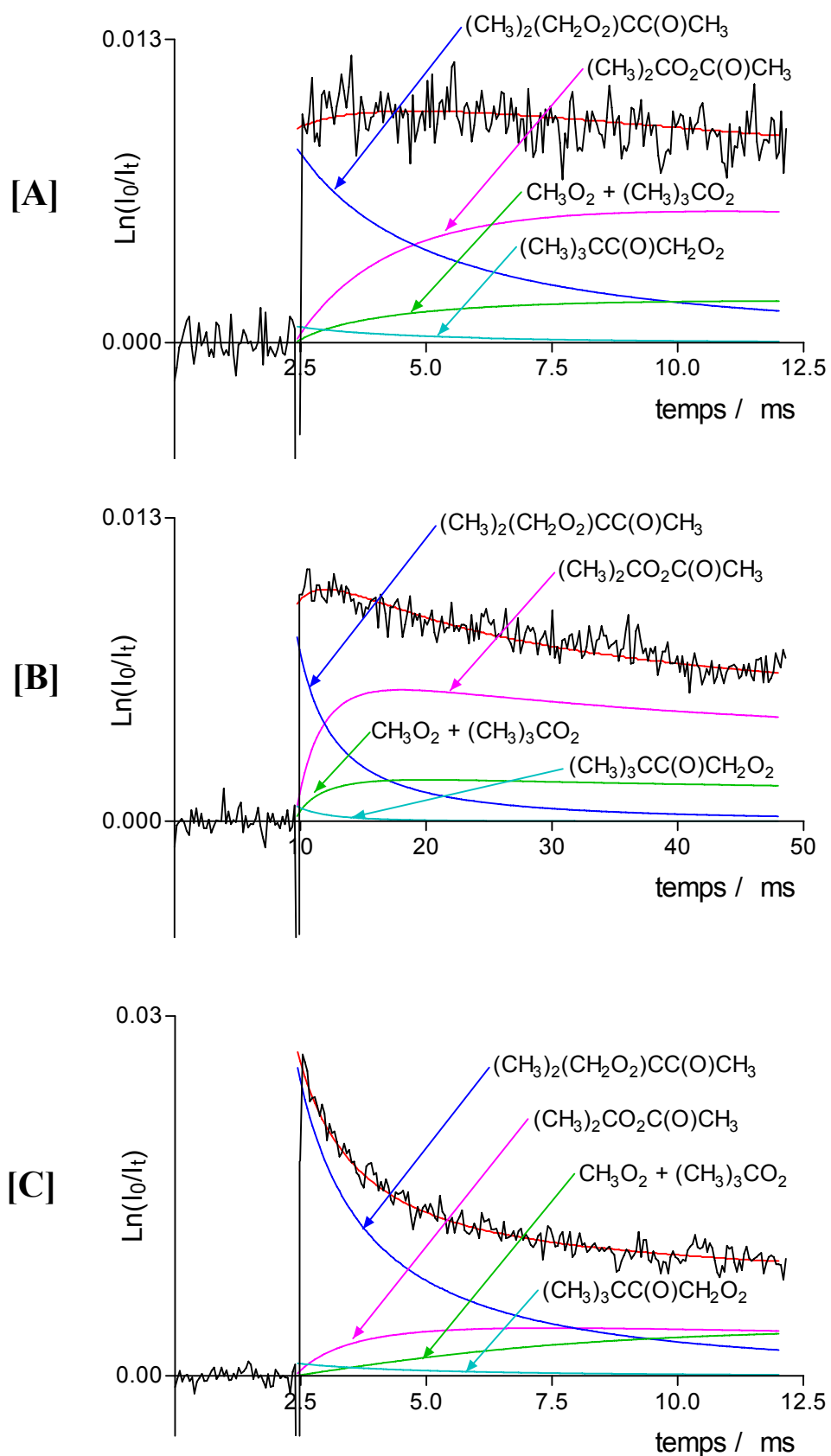


Tableau 4 : Constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ (k_{47}) et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (k_{43}) ($/ 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mesurées entre 220 et 270 nm.

n° de la mesure	k_{43}	k_{47}
1 (220 nm)	4,00	4,40
2 (230 nm)	4,25	3,99
3 (240 nm)	5,17	4,86
4 (250 nm)	4,75	3,94
5 (260 nm)	5,65	5,48
6 (270 nm)	6,00	5,12
7 (220 nm)	3,48	5,11
8 (230 nm)	4,68	4,74
9 (240 nm)	4,63	4,50
10 (250 nm)	5,36	5,94
11 (260 nm)	4,56	4,41
12 (270 nm)	5,15	6,18
13 (220 nm)	2,94	4,20
14 (230 nm)	4,00	3,81
15 (240 nm)	4,09	4,59
16 (250 nm)	4,62	5,20
17 (260 nm)	4,80	3,98
18 (270 nm)	4,08	5,34
Moyenne	$4,57 \pm 0,38$	$4,77 \pm 0,35$

Dans le cas du TMA, les principales sources d'erreurs systématiques proviennent des valeurs de la section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, de la constante de vitesse de la réaction croisée entre le radical $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et le radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ (k_{40}) et du rapport de branchement de la réaction étudiée $\alpha_{47}=k_{47a}/k_{47}$. L'incertitude liée à $\sigma((\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$ a été estimée à 30% ce qui introduit une incertitude de 28% sur la constante de vitesse k_{47} . La variation de la constante de vitesse k_{40} d'un facteur 2 induit une variation de seulement 3% sur la constante de vitesse k_{47} . L'incertitude liée à α_{47} a été estimée à 30% ce qui introduit une incertitude de 26% sur la constante de vitesse k_{47} . L'erreur globale qui en résulte est de 38% sur la constante de vitesse k_{47} . Une étude similaire a été effectuée dans le cas du TMP pour aboutir à une incertitude systématique de 29% sur la valeur de la constante de vitesse k_{43} .

On peut s'apercevoir que les constantes de vitesse mesurées pour les réactions de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) sont environ quatre fois supérieures à la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical néopentylperoxy $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}_2$ (*Wallington et coll. (1992)*). Ceci est peut être due à un effet à longue distance du groupement carbonyle sur les réactions de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). En effet, *Albaladejo et coll. (2003)* et *Cuevas et coll. (2004)* ont déjà observé cet effet à longue distance du groupement carbonyle sur les réactions du chlore atomique avec une série de cétones.

Les spectres d'absorption UV (cf. **Figure 8** et **Tableau 5**) et les constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (k_{50}) et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (k_{46}) ont pu être estimés à partir de l'absorption résiduelle des courbes expérimentales sur de longues échelles de temps. Les constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) ont été estimées à 207 et 210 nm, où les sections efficaces d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) sont suffisamment importantes et pour des échelles de temps de 40 et 50 ms (cf. **Figures 6** et **7**) après réaction totale des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). Ceci nous a permis d'estimer une valeur limite des constantes de vitesse k_{46} et k_{50} à température ambiante et pression atmosphérique :

$$k_{43} < 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{47} < 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dans le **Tableau 5**, les valeurs importantes des incertitudes sur les sections efficaces des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ sont essentiellement dues à la faible connaissance des mécanismes de dégradation des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et à la faible contribution au signal des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ à certaines longueurs d'onde (cf. **Figure 6 [C]** et **Figure 7 [C]**), après les réactions des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

On peut également remarquer sur la **Figure 8** que les spectres d'absorption des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ sont similaires sauf dans la région spectral située entre 200 et 220 nm où le radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ possède une bande environ deux fois plus intense que le radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Figure 8 : Spectres d'absorption UV des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ avec leurs barres d'erreurs (2σ)

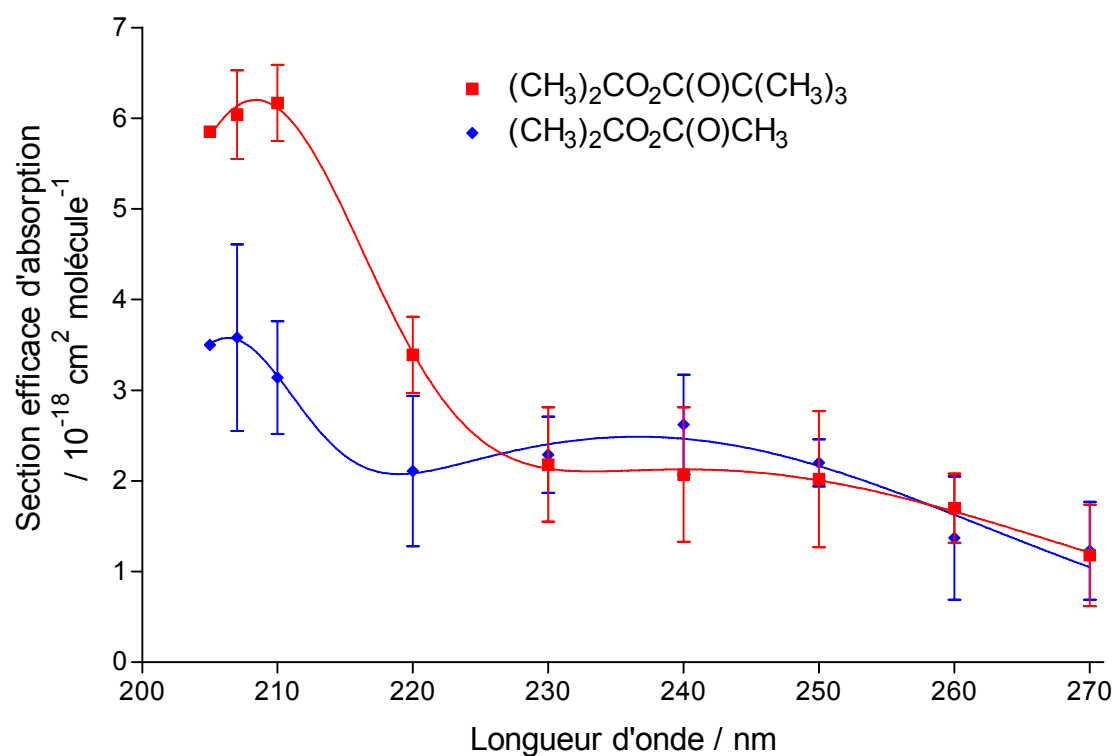
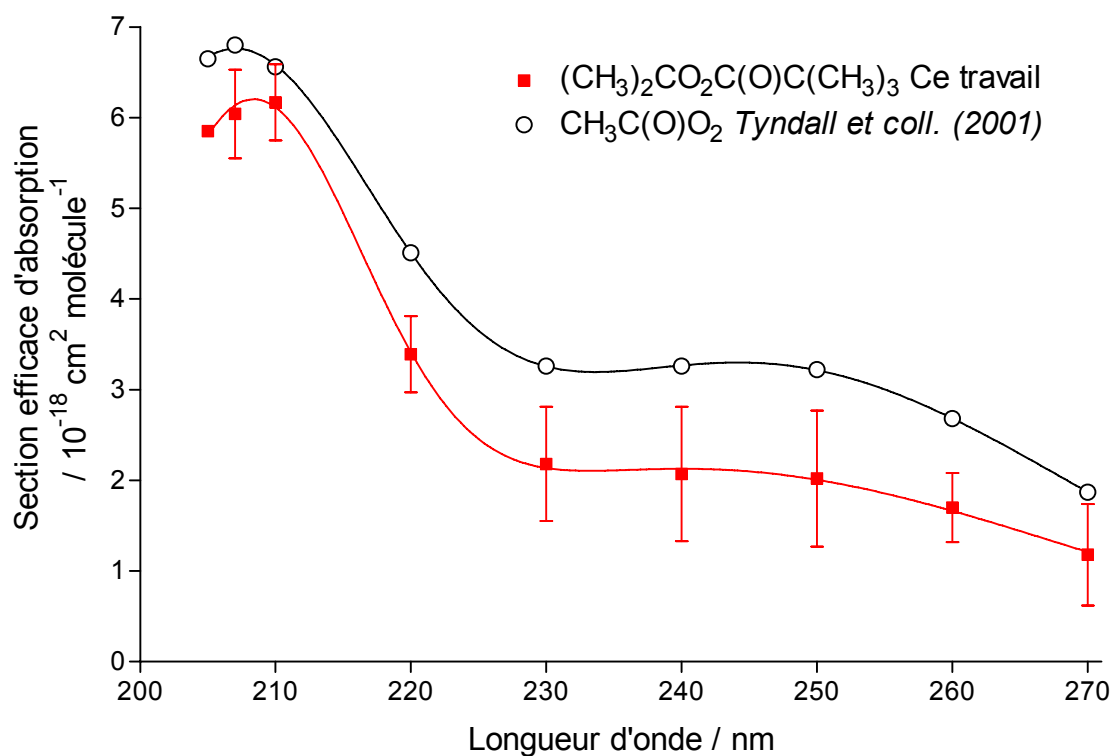


Tableau 5 : Sections efficaces d'absorption ($/ 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$) des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Longueur d'onde / nm	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$
207	$3,58 \pm 1,03$	$6,04 \pm 0,49$
210	$3,14 \pm 0,62$	$6,17 \pm 0,42$
220	$2,11 \pm 0,83$	$3,39 \pm 0,42$
230	$2,29 \pm 0,42$	$2,18 \pm 0,63$
240	$2,62 \pm 0,55$	$2,07 \pm 0,74$
250	$2,20 \pm 0,26$	$2,02 \pm 0,75$
260	$1,37 \pm 0,68$	$1,70 \pm 0,38$
270	$1,23 \pm 0,24$	$1,18 \pm 0,31$

En comparant le spectre d'absorption UV du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ avec le spectre d'absorption du radical acétylperoxy $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (cf. **Figure 9**), on peut remarquer que les deux spectres sont très proches (le spectre d'absorption du radical acétylperoxy a été choisi ici comme modèle pour les spectres des radicaux acylperoxy $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ car les spectres des radicaux acylperoxy sont tous similaires (aux incertitudes près) quelque soit le groupement alkyle R (*Tomas et coll. (2000)* et *Tyndall et coll. (2001)*)). Cependant l'absorption attribuée au radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ne peut être assimilée à celle d'un radical acylperoxy car la réactivité lente du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (cf. **Figure 4 [B]** $k_{43} < 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est incompatible avec la réactivité très rapide des radicaux acylperoxy ($k_{298\text{K}}(\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{RC}(\text{O})\text{O}_2) \sim 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cette réactivité lente est plutôt compatible avec la présence d'un radical tertiaire ce qui suggère que le spectre d'absorption mesuré (cf. **Figure 8** et **Tableau 5**) correspond bien au radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Ce raisonnement sur la réactivité attendue par un radical peroxy tertiaire peut également être tenu pour le radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Figure 9 : Comparaison du spectre d'absorption UV du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ avec le spectre d'absorption UV du radical acétylperoxy.



L'étude des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ nous a ainsi permis d'évaluer le spectre d'absorption UV et la réactivité du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$. Les valeurs des sections efficaces et de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ ont été assimilées aux sections efficaces et à la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$, car le radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ est structurellement plus proche du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ que du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

La section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ nous permettra de mesurer, à 207 nm, le rapport de branchement de la réaction d'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore atomique α_2 avec plus de précision. Quant aux constantes de vitesse du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$, elles nous permettront de simuler au mieux les courbes expérimentales obtenues lors de la photolyse du mélange gazeux $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$.

III.1.4. Amélioration du mécanisme d'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène

Dans un premier temps, le rapport de branchement α_2 a été de nouveau mesuré avec la nouvelle valeur de la section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ à 207 nm :

$$\alpha_2 = (0,88 \pm 0,06)$$

La nouvelle valeur du rapport de branchement α_2 est identique à la première mesure car l'approximation faite en première approche sur la section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ est proche de la valeur mesurée mais aussi car l'absorption due au radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ représente moins de 5% de l'absorption totale à 207 nm.

Dans leurs études de l'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore atomique, *Ullerstam et coll. (2001)* et *Thévenet et coll. (2000)* ont comparé la réactivité du pivalaldéhyde avec la réactivité d'alcane structurellement proches de ce dernier (par exemple le néopentane) pour conclure que l'arrachement de l'hydrogène aldéhydique ne représentait que 25% à 33% de la réaction totale du pivalaldéhyde avec le chlore atomique. Notre étude montre que cette conclusion est fautive et donc que les relations structure-réactivité utilisant les alcanes ne peuvent pas s'appliquer à la réactivité de composés carbonylés.

Notre but ici est de fournir un mécanisme suffisamment complet pour pouvoir simuler les courbes expérimentales obtenues lors de la photolyse du mélange gazeux $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ afin de pouvoir ensuite étudier la réaction du radical pivaloylperoxyyle avec le radical hydroperoxyyle. Les réactions présentées dans le **Tableau 6** ont été ajoutées aux réactions du **Tableau 1**, nous permettant ainsi de simuler parfaitement les courbes expérimentales résultant de l'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène (cf. **Figure 10**). Afin de vérifier la validité de ce mécanisme réactionnel, la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical pivaloylperoxyyle k_5 a été mesurée. Dix mesures de k_5 ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant à la valeur moyenne suivante :

$$k_5 = (1,45 \pm 0,07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur de la constante de vitesse k_5 étant en excellent accord avec la mesure effectuée par *Tomas et Lesclaux (2000)* ($k_5 = 1,43 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) effectuée avec le même montage expérimental mais en utilisant le brome atomique comme initiateur des réactions radicalaires, elle nous permet de valider le mécanisme réactionnel utilisé pour simuler les courbes expérimentales générées par l'oxydation du pivalaldéhyde par le chlore moléculaire en présence d'oxygène. Ce mécanisme réactionnel ayant été validé, une analyse de propagation des erreurs des constantes utilisées dans ce mécanisme sur la mesure du rapport de branchement α_2 peut être effectuée. La détermination du rapport de branchement α_2 dépend de l'étalonnage de la concentration totale en radicaux, et des sections efficaces d'absorption des radicaux $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$.

Les incertitudes liées à la section efficace d'absorption du radical pivaloylperoxyyle sont estimées à 20%, ce qui induit une incertitude de 19% sur la valeur du rapport de branchement α_2 . Comme nous l'avons vu précédemment, les incertitudes liées à la section efficace d'absorption du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ ont été estimées à 25% ce qui induit une incertitude de moins de 1% sur la valeur du rapport de branchement α_2 . Une variation de 20% sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical pivaloylperoxyyle génère une variation de 6%. Une variation de 50% sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ génère une variation de moins de 5%. De même, une variation de 50% de la valeur de la constante de vitesse $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ génère une variation de 14%. Une variation de la valeur de la constante de vitesse $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ entre 1×10^{-11} et $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$

molécule⁻¹ s⁻¹ ne change pas la valeur du rapport de branchement α_2 . L'erreur globale qui résulte de cette étude de propagation des erreurs est de 25% sur le rapport de branchement α_2 .

Figure 10: Traces expérimentales obtenues à 207 et 240 nm à partir de la photolyse du mélange gazeux suivant Cl₂ / (CH₃)₃CCHO / O₂ / N₂. L'ajustement de la simulation à la courbe expérimentale est le résultat d'une simulation prenant en compte la formation de 100% de radicaux pivaloylperoxydes [A], ou de la formation de 88% de radicaux pivaloylperoxydes et 12 % de radicaux (CH₃)₂(CH₂O₂)CCHO [B]

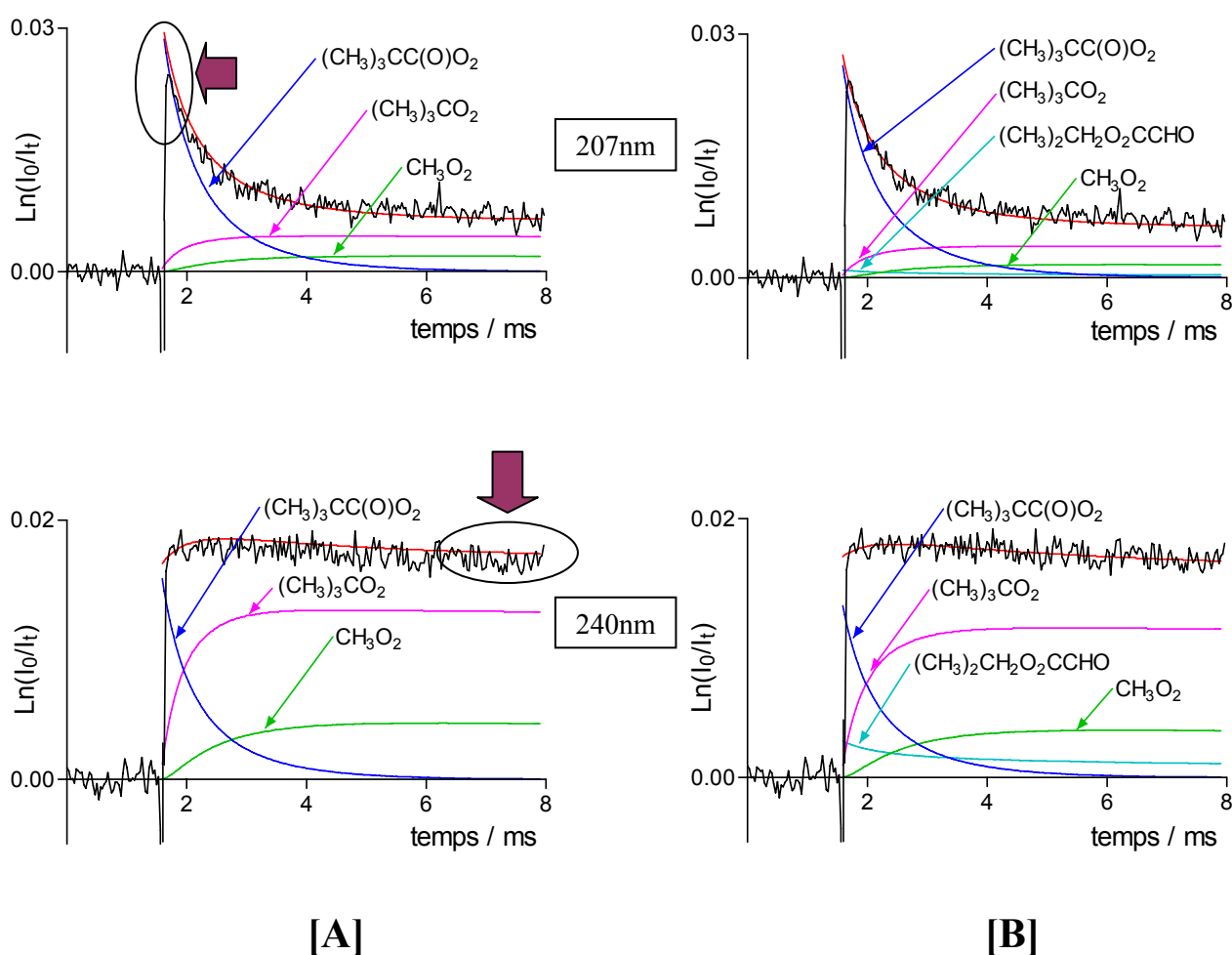


Tableau 6 : Réactions ajoutées au mécanisme réactionnel présenté dans le **Tableau 1** afin de tenir compte de la formation initiale du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$

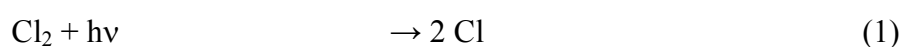
n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
51a	$2 (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} \rightarrow 2 (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + \text{O}_2$	$k_{51} = 4 \times 10^{-12}$	Ce travail
51b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + \text{O}_2$	$k_{51a}/k_{51} = 0,4$ ^b	<i>Wallington et coll. (1992)</i>
52	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + \text{M} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$k_{52} = 1,05 \times 10^{6b}$	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
53	$(\text{CH}_3)_2\text{CCHO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + \text{M}$	$k_{53} > 1 \times 10^{-12}$	<i>Mallard et coll. (1997)</i>
54	$2 (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} \rightarrow 2 (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{O}_2$	$k_{54} < 5 \times 10^{-14}$	Ce travail
55	$(\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{M} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CHO} + \text{M}$	instantanée	
56	$\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{56} = 5,5 \times 10^{-12}$	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
57a	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{57} = 1,4 \times 10^{-11c}$	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
57b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OH}$	$k_{57a}/k_{57} = 0,7$ ^b	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
58a	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_3\text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_3\text{CO} + \text{O}_2$	$k_{58} = 2,5 \times 10^{-14c}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
58b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CHO})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{O}_2$	$k_{58a}/k_{58} = 0,7$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
59a	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$k_{59} = 2,5 \times 10^{-12c}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
59b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	$k_{59a}/k_{59} = 0,4$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
59c	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{CCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$		
60	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + \text{HO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OOH})\text{CCHO} + \text{O}_2$	$k_{60} = 1,42 \times 10^{-11b}$	<i>Rowley et coll. (1992)</i>
61a	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{O}_2$	$k_{61} = 5 \times 10^{-13b,c}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
61b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{61a}/k_{61} = 0,7$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
62	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{62} = 1,25 \times 10^{-11c}$	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
63	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_3\text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_3\text{CO} + \text{O}_2$	$k_{63} = 1 \times 10^{-15b}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
64a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$k_{64} = 1 \times 10^{-13b}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
64b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{64a}/k_{64} = 0,7$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
65	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + \text{HO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COOHCHO} + \text{O}_2$	$k_{65} = 5,2 \times 10^{-12c}$	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>

^a unités : en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$, sauf k_{52} en s^{-1}

^b Constantes de vitesse non disponible dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions des radicaux néopentyl- ou tert-butyl-peroxyde.

^c Considéré comme équivalent aux constantes de vitesse des réactions des radicaux acétyl- ou méthyl-peroxyde.

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de T.J. Wallington à Dearborn (Michigan, Etats-Unis) (*Le Crâne et coll. (2004)*). Le montage expérimental utilisé à Dearborn est une chambre atmosphérique dans laquelle les radicaux, issus de la photolyse (en continue) d'un mélange gazeux par l'intermédiaire de 22 lampes UV, sont détectés par spectrométrie d'absorption infrarouge. Le mélange gazeux utilisé est constitué de pivalaldéhyde et de Cl₂ dans 700 Torr de N₂. Si la réaction du chlore atomique avec pivalaldéhyde ne formait que des radicaux pivaloyle, seuls (CH₃)₃CC(O)Cl, (CH₃)₃CCl et CO serait détectés dans la gamme spectrale comprise entre 800 cm⁻¹ et 2000 cm⁻¹ en absence d'oxygène.



Cependant, après soustraction des contributions de (CH₃)₃CC(O)Cl, (CH₃)₃CCl et CO du spectre d'absorbance totale mesuré après la photodissociation du chlore moléculaire en chlore atomique, une absorbance résiduelle a été détectée et a été attribuée à la présence du radical (CH₃)₂(CH₂Cl)CCHO.



En suivant le taux de formation du (CH₃)₃CC(O)Cl par rapport au taux de disparition du pivalaldéhyde le groupe de T.J. Wallington a pu mesurer le rapport de branchement α_2 :

$$\alpha_2 = (0,81 \pm 0,08)$$

Nous avons ainsi pu déterminer, avec un bon accord, le rapport de branchement α_2 avec deux montages expérimentaux différents ce qui nous permet de valider la valeur de ce rapport de branchement.

III.2. Etude de la réaction Cl + (CH₃)₂CHCHO

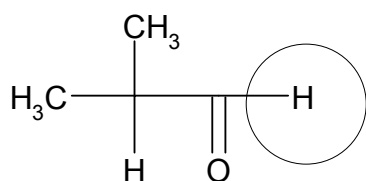
III.2.1. Introduction

Comme nous l'avons déjà expliqué dans la partie précédente (Partie III.1.), l'étude de la réaction du chlore atomique avec le pivalaldéhyde nous a servi de base afin de pouvoir étudier la réaction du chlore atomique avec l'isobutyraldéhyde. Néanmoins, cette dernière réaction amenant à la formation initiale de deux radicaux différents en plus du radical isobutyroyle, il nous est d'abord apparu nécessaire de déterminer les rapports de branchement entre les voies (70b) et (70c) avant de pouvoir déterminer celui amenant à la formation du radical isobutyroyle :

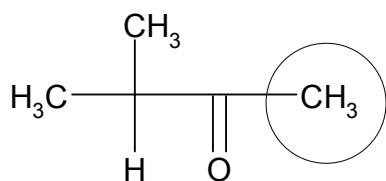


Afin d'évaluer les rapports de branchement amenant à la formation des deux radicaux CH₃(CH₂)CHCHO et (CH₃)₂CCHO, nous avons d'abord étudié les réactions du chlore atomique avec la 2,4-diméthyl-3-pentanone (DMP) et la 3-méthyl-2-butanone (3MB) pour s'affranchir de la présence de l'hydrogène aldéhydique, ces cétones étant structurellement proches de l'isobutyraldéhyde (cf. **Figure 11**). L'étude de l'oxydation de la DMP et de la 3MB nous a également permis de vérifier l'impact des voies (70b) et (70c) sur le mécanisme d'oxydation de l'isobutyraldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène. Enfin, la validité de ce mécanisme a été vérifiée et discutée en mesurant la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical isobutyroylperoxy et en la comparant à des mesures déjà existantes.

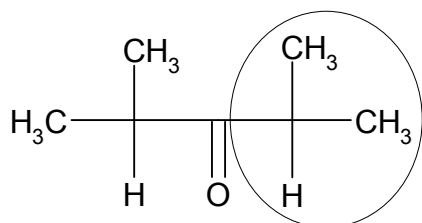
Figure 11 : Comparaison entre l'isobutyraldéhyde, la 3-méthyl-2-butanone et la 2,4-diméthyl-3-pentanone.



Isobutyraldéhyde



3-méthyl-2-butanone (3MB)

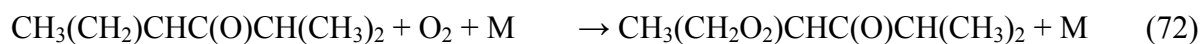
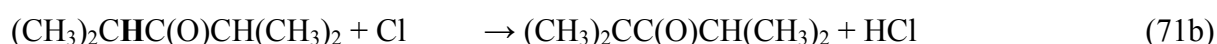


2,4-diméthyl-3-pentanone (DMP)

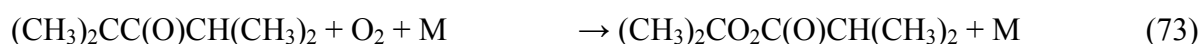
III.2.2. Etude des réactions du chlore atomique avec $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Afin d'étudier la réaction du chlore atomique avec la DMP et la 3MB, nous avons utilisé le mélange gazeux suivant (DMP (ou 3MB) / Cl_2 / O_2 / N_2) dont les concentrations étaient les suivantes : $[\text{Cl}_2] = (3-4) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{DMP}] = 2 \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[3\text{MB}] = (1,5-4,0) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{O}_2] = 2,3 \times 10^{19}$ molécules cm^{-3} , $[\text{N}_2] = 1 \times 10^{18}$ molécules cm^{-3} .

Pour la DMP :

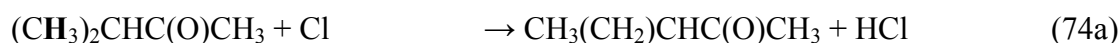


$k_{72}(298\text{K}) = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Sun et Bozzelli (2004)*, supposée équivalente à la réaction du radical néopentyle))



$k_{73}(298\text{K}) > 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Mallard et coll. (1997)*, supposée équivalente à la réaction du radical tertbutyle))

Pour la 3MB :



$k_{75}(298\text{K}) = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Sun et Bozzelli (2004)*, supposée équivalente à la réaction du radical néopentyle))



$k_{76}(298\text{K}) > 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Mallard et coll. (1997)*, supposée équivalente à la réaction du radical tertbutyle))



$k_{77}(298\text{K}) = 1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Atkinson et coll. (1999)*, supposée équivalente à la réaction du radical acétonyle)

Dans le cas de la 3MB, nous avons assimilé la réactivité du chlore atomique sur le groupement méthyle situé en position α du groupement carbonyle à la moitié de celle du chlore atomique sur l'acétone (comme dans le cas de l'étude de la réactivité du chlore atomique avec le groupement méthyle situé en position α du groupement carbonyle de la TMA). Cette réactivité associée à la réactivité du chlore atomique avec la 3MB (*Cuevas et coll. (2004)*) nous permet d'évaluer le rapport de branchement, associé à la formation du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2$, à hauteur de 5 à 10%.

Les spectres d'absorption UV et la réactivité des radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHC}(\text{O})\text{R}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3) et $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ n'étant pas connus, nous avons choisi, dans un premier temps, de les assimiler aux spectres d'absorption UV et à la réactivité des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ respectivement (cette hypothèse sera discutée lors de l'analyse de propagation des erreurs). Néanmoins, les radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3) et $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ diffèrent un peu vis-à-vis de leur structure (un groupement CH_3 a été remplacé par un groupement H). Par conséquent, nous avons élargi l'intervalle de confiance des sections efficaces d'absorptions des radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHC}(\text{O})\text{R}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3) afin de tenir compte des incertitudes liées à celles-ci. Ainsi, en ne prenant en compte que l'absorption initiale des courbes expérimentales obtenues à partir du mélange DMP (ou 3MB) / Cl_2 / O_2 / N_2 , nous avons déterminé que les deux rapports de branchement α_{71} ($\alpha_{71} = k_{71a} / k_{71}$), α_{74} ($\alpha_{74} = k_{74a} / k_{74}$) pouvaient être compris, dans une première approche, entre 0,20 et 0,85. Par la suite, nous définirons le rapport de branchement θ_{74} ($\theta_{74} = k_{74a} / (k_{74a} + k_{74b})$) afin de seulement prendre en compte la formation du radical $(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ par rapport à la formation du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Nous avons donc considéré dans notre modèle les constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHC}(\text{O})\text{R}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3) afin d'affiner la valeur des rapports de branchement α_{71} et α_{74} . En effet, les radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3) sont des radicaux peroxytes primaires qui, d'après les résultats obtenus sur les radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ou CH_3), devraient posséder une constante de vitesse de réaction de recombinaison comprise entre 1 et $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, alors que les radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3) sont des radicaux peroxytes tertiaires qui devraient avoir une constante de vitesse de réaction de recombinaison inférieure à $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, d'après les résultats obtenus sur les radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ou CH_3). Ainsi la formation initiale d'une trop grande quantité de radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ou CH_3) ne permettait pas de simuler correctement les courbes expérimentales obtenues à 240 nm car celles-ci présentent une décroissance initiale rapide, non compatible avec la réactivité des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$. Les meilleures simulations des courbes expérimentales (cf. **Figures 12** et **13**) (obtenues avec le mécanisme réactionnel présenté

Tableau 7) ont été obtenues avec les rapports de branchement suivant (à température ambiante et pression atmosphérique) :

$$\alpha_{71} = 0,66 \pm 0,15$$

$$\alpha_{74} = 0,70 \pm 0,15 \quad \Leftrightarrow \theta_{74} \approx 0,75$$

Les valeurs de ces rapports de branchement peuvent sembler élevées lorsque l'on compare la réactivité du chlore atomique sur un hydrogène positionné sur un carbone tertiaire à la réactivité du chlore atomique sur un hydrogène positionné sur un carbone primaire. Néanmoins, dans leurs études de l'oxydation d'une série de cétones par le chlore atomique, *Albaladejo et coll. (2003)* et *Cuevas et coll. (2004)* ont pu remarquer que le groupement carbonyle avait un effet inhibiteur à longue distance sur la réactivité du chlore atomique sur les groupements alkyles situés de part et d'autre du groupement carbonyle. Ainsi, on pourrait expliquer la valeur de ces deux rapports de branchement par un effet inhibiteur fort du groupement carbonyle sur l'hydrogène situé sur le carbone tertiaire (près du groupement carbonyle) et un effet inhibiteur plus faible du groupement carbonyle (du à un éloignement du groupement carbonyle) sur les deux groupements méthyles, d'autant plus que l'effet est réparti sur six atomes hydrogènes.

Dans le cas de la 3MB (comme dans le cas de la TMA), le spectre d'absorption UV du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ est en bon accord avec le spectre du radical acétylperoxy déterminé par *Bridier et coll. (1993)* alors que le spectre d'absorption UV du radical acétylperoxy déterminé par *Nielsen et coll. (2002)* n'a pas permis de simuler correctement les courbes expérimentales obtenues à partir de l'oxydation de la 3MB par le chlore atomique. Lors de la formation des radicaux peroxy, il n'y a pas eu de bande d'absorption intense détectée autour de 210 nm, pouvant correspondre au spectre d'absorption UV du radical acétylperoxy déterminé par *Nielsen et coll. (2002)*.

Cette étude nous a également permis d'évaluer la section efficace d'absorption à 240 nm, et les constantes de vitesse des réactions de recombinaison, des radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHC}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3) à température ambiante et pression atmosphérique. Ainsi les meilleures simulations ont été obtenues pour :

$$\sigma_{240\text{nm}}((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}) = (4,70 \pm 0,40) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$$

$$k_{78}(298\text{K}) = (3 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Figure 12 : Traces expérimentales obtenues, à 207 nm et 240 nm, par photolyse d'un mélange gazeux de Cl_2 / DMP / O_2 / N_2 à 298 K.

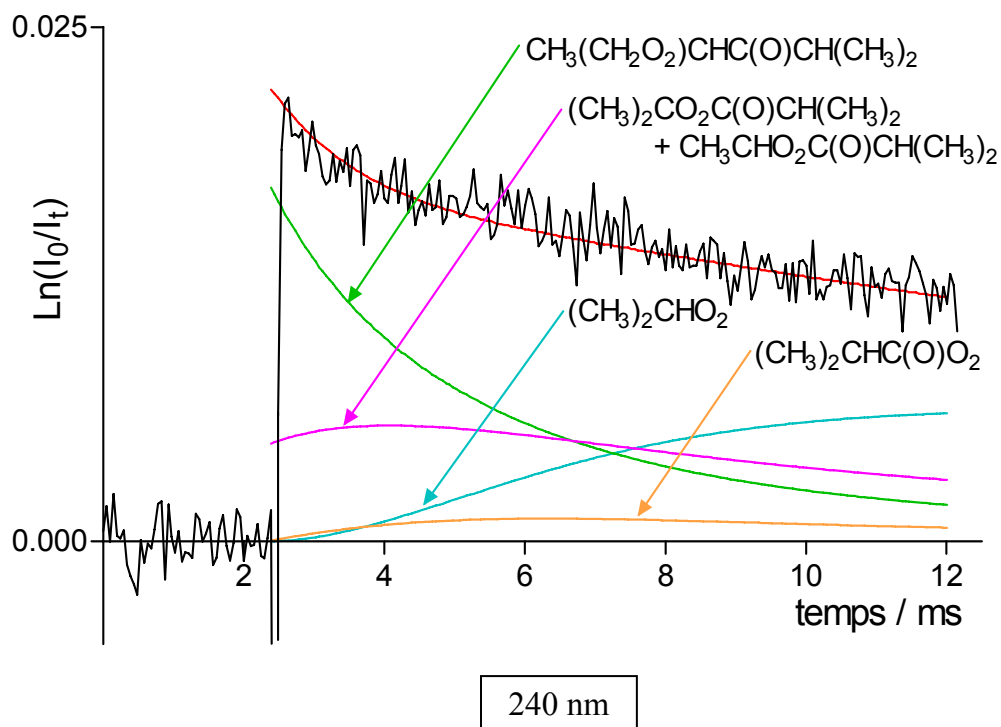
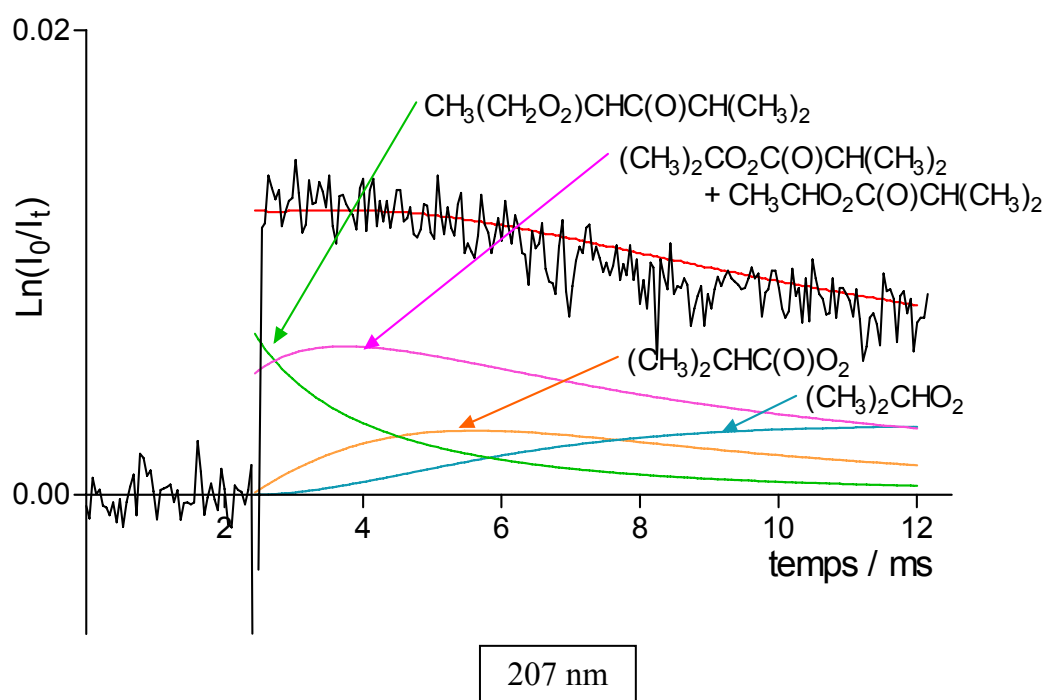
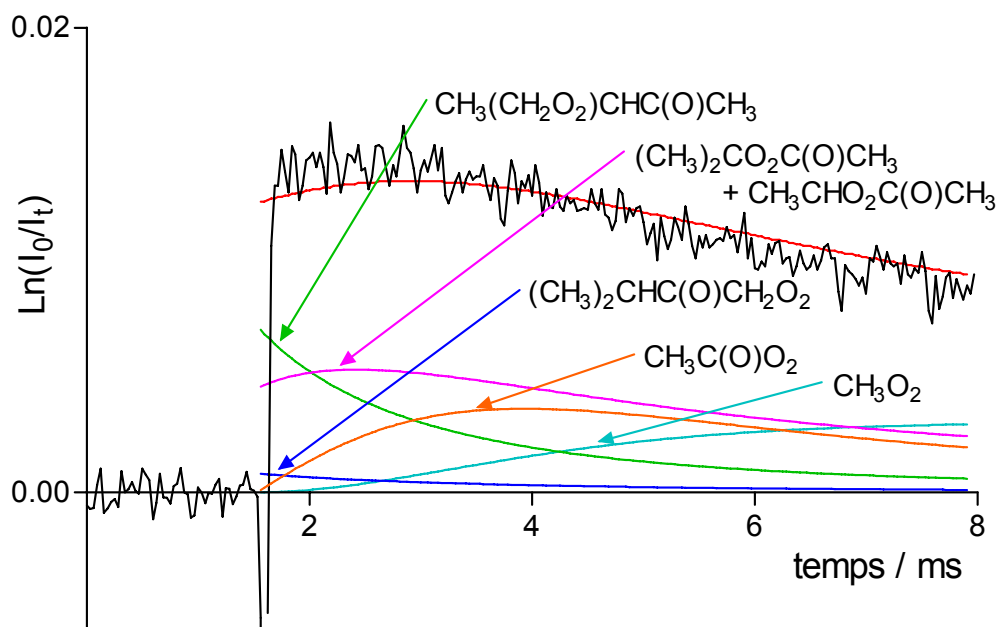
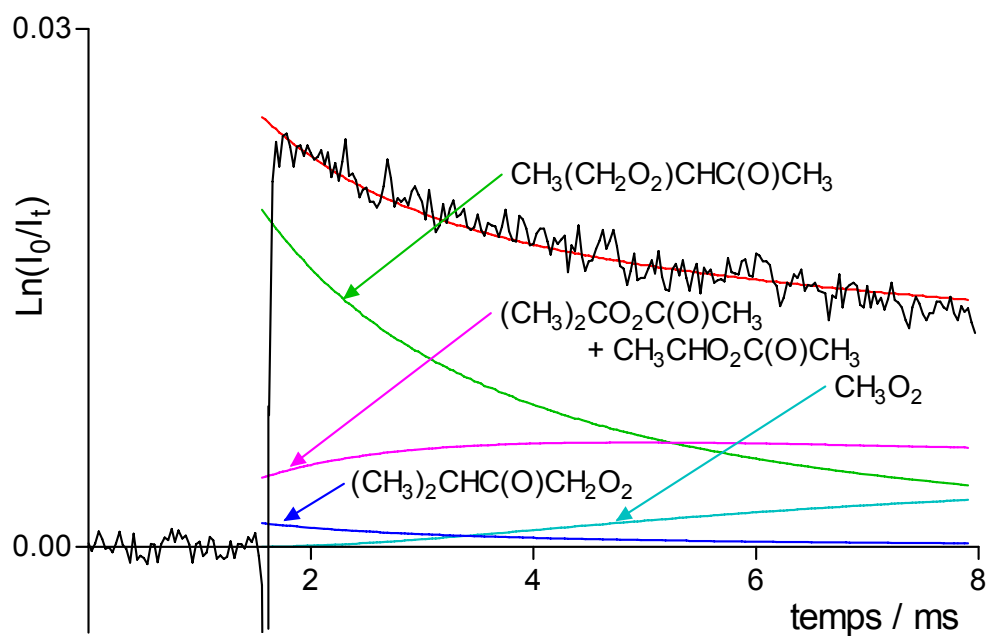


Figure 13 : Traces expérimentales obtenues, à 207 nm et 240 nm, par photolyse d'un mélange gazeux de Cl_2 / 3MB / O_2 / N_2 à 298 K.



207 nm



240 nm

Tableau 7 : Mécanisme chimique utilisé pour simuler les courbes expérimentales obtenues suite à la photolyse d'un mélange de Cl₂ / DMP (ou 3MB) / N₂ / O₂ à 298 K ; pour plus de clarté, seules les réactions les plus importantes ont été reportées.

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a		Références	
		R = (CH ₃) ₂ CH	R = CH ₃		
78a	2 CH ₃ (CH ₂ O ₂)CHC(O)R	→ 2 CH ₃ (CH ₂ O)CHC(O)R + O ₂	k ₇₈ = 3 × 10 ⁻¹²	k ₇₈ = 3 × 10 ⁻¹²	Ce travail
78b		→ CH ₃ (CH ₂ OH)CHC(O)R + CH ₃ (CHO)CHC(O)R + O ₂	k _{78a} /k ₇₈ = 0,4 ^b	k _{78a} /k ₇₈ = 0,4 ^b	Wallington et coll. (1992)
79	CH ₃ (CH ₂ O)CHC(O)R + M	→ CH ₃ CHC(O)R + CH ₂ O + M	k ₇₉ = 1,05 × 10 ⁶ b	k ₇₉ = 1,05 × 10 ⁶ b	Lightfoot et coll. (1992)
80	CH ₃ CHC(O)R + O ₂ + M	→ CH ₃ CHO ₂ C(O)R + M	k ₈₀ = 1,1 × 10 ⁻¹¹ b	k ₈₀ = 1,1 × 10 ⁻¹¹ b	Mallard et coll. (1997)
81a	2 CH ₃ CHO ₂ C(O)R	→ 2 CH ₃ CHOC(O)R + O ₂	k _{81a} = 1 × 10 ⁻¹²	k _{81a} = 1 × 10 ⁻¹²	Voir partie III.3.
82	CH ₃ CHOC(O)R + M	→ CH ₃ CHO + RCO + M	Instantanée	instantanée	
28	2 (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R	→ 2 (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	k ₂₈ < 5 × 10 ⁻¹⁴	k ₂₈ < 5 × 10 ⁻¹⁴	Ce travail
29	(CH ₃) ₂ COC(O)R + M	→ (CH ₃) ₂ CO + RCO + M	Instantanée	instantanée	
30	RCO + O ₂ + M	→ RC(O)O ₂ + M	k ₃₀ = 5 × 10 ^{-12c}	k ₃₀ = 5 × 10 ⁻¹²	Atkinson et coll. (1999)
31	2 RC(O)O ₂	→ 2 RC(O)O + O ₂	k ₃₁ = 1,4 × 10 ⁻¹¹	k ₃₁ = 1,54 × 10 ⁻¹¹	Tomas et Lesclaux (2000) /Atkinson et coll. (1999)
33	RC(O)O + M (+O ₂)	→ RO ₂ + CO ₂ + M	k ₃₃ = 1,1 × 10 ⁻¹¹	k ₃₃ = 1,8 × 10 ⁻¹²	Atkinson et coll. (1999)
83a	CH ₃ (CH ₂ O ₂)CHC(O)R + CH ₃ CHO ₂ C(O)R	→ CH ₃ (CH ₂ O)CHC(O)R + CH ₃ CHOC(O)R + O ₂	k ₈₃ = 2 × 10 ⁻¹²	k ₈₃ = 2 × 10 ⁻¹²	Villenave et Lesclaux (1996)
83b		→ produits moléculaires	k _{83a} /k ₈₃ = 0,5	k _{83a} /k ₈₃ = 0,5	Villenave et Lesclaux (1996)
84a	CH ₃ (CH ₂ O ₂)CHC(O)R + RC(O)O ₂	→ CH ₃ (CH ₂ O)CHC(O)R + RC(O)O + O ₂	k ₈₄ = 1,4 × 10 ⁻¹¹ b, c	k ₈₄ = 1,4 × 10 ⁻¹¹ b, c	Villenave et Lesclaux (1998)
84b		→ (CH ₃)CHOCHC(O)R + RC(O)OH + O ₂	k _{84a} /k ₈₄ = 0,7	k _{84a} /k ₈₄ = 0,7	Villenave et Lesclaux (1998)
85a	CH ₃ (CH ₂ O ₂)CHC(O)R + (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R	→ CH ₃ (CH ₂ O)CHC(O)R + (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	k ₈₅ = 1 × 10 ⁻¹²	k ₈₅ = 1 × 10 ⁻¹²	Villenave et Lesclaux (1996)
85b		→ produits moléculaires	k _{85a} /k ₈₅ = 0,7	k _{85a} /k ₈₅ = 0,7	Villenave et Lesclaux (1996)
86	(CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R + CH ₃ C(O)O ₂	→ (CH ₃) ₂ COC(O)R + RC(O)O + O ₂	k ₈₆ = 1,25 × 10 ^{-11c}	k ₈₆ = 1,25 × 10 ⁻¹¹ c	Villenave et Lesclaux (1998)
87a	2 (CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₂ O ₂	→ 2 (CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₂ O + O ₂	-	k ₈₇ = 8 × 10 ⁻¹² d	Bridier et coll. (1993)
87b		→ produits moléculaires	-	k _{87a} /k ₈₇ = 0,75 ^d	Bridier et coll. (1993)
88	(CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₂ O + M	→ (CH ₃) ₂ CHC(O) + CH ₂ O + M	-	k ₈₈ = 1,6 × 10 ⁶ d	Jenkin et coll. (1993)
89	(CH ₃) ₂ CHC(O) + O ₂ + M	→ (CH ₃) ₂ CHC(O)O ₂ + M	-	k ₈₉ = 4 × 10 ⁻¹² c	Atkinson et coll. (1999)
90a	(CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₂ O ₂ + CH ₃ (CH ₂ O ₂)CHC(O)CH ₃	→ (CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₂ O + CH ₃ (CH ₂ O)CHC(O)R + O ₂	-	k ₉₀ = 4 × 10 ⁻¹² d	Villenave et Lesclaux (1996)
90b		→ produits moléculaires	-	k _{90a} /k ₉₀ = 0,6 ^d	Villenave et Lesclaux (1996)
91a	(CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₂ O ₂ + (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)CH ₃	→ (CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₂ O + (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	-	k ₉₁ = 4 × 10 ⁻¹² d	Villenave et Lesclaux (1996)
91b		→ produits moléculaires	-	k _{91a} /k ₉₁ = 0,9 ^d	Villenave et Lesclaux (1996)

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹, sauf k₇₉ et k₈₈ en s⁻¹

^b Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions des radicaux néopentyl- ou tertbutyl-peroxyde.

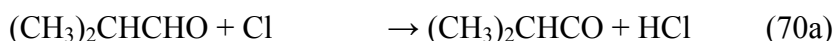
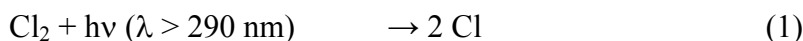
^c Supposées similaires aux réactions des radicaux acétyl- ou méthyl-peroxyde.

^d Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions du radical acétonylperoxyde.

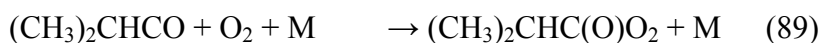
III.2.3. Détermination du rapport de branchement de la réaction Cl + (CH₃)₂CHCHO

Afin d'étudier la réaction du chlore atomique avec l'isobutyraldéhyde (CH₃)₂CHCHO, nous avons utilisé un mélange gazeux ((CH₃)₂CHCHO / Cl₂ / O₂ / N₂) dont les concentrations étaient les suivantes : [Cl₂] = (3-4) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [(CH₃)₂CHCHO] = (1,8-6,5) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [O₂] = 2,3 × 10¹⁹ molécules cm⁻³, [N₂] = 1 × 10¹⁸ molécules cm⁻³.

Comme dans le cas du pivalaldéhyde, nous avons constaté que le mécanisme ne prenant en compte que la formation initiale du radical isobutyroylperoxy ne permettait pas de simuler parfaitement les courbes expérimentales issues de l'oxydation de l'isobutyraldéhyde par le chlore atomique (cf. **Tableau 8** et **Figure 15**) :

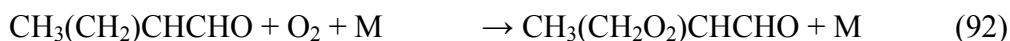
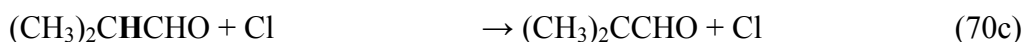
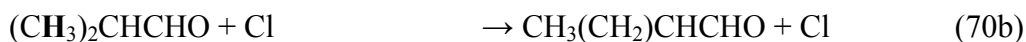


$k_{70}(298\text{K}) = 1,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Ullerstam et coll. (2001))

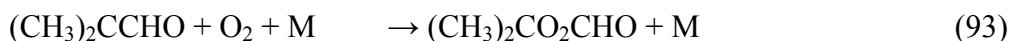


$k_{89}(298\text{K}) = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et coll. (1999), supposée équivalente à la réaction du radical acétyle)

Nous avons alors considéré deux autres voies correspondant à l'attaque du chlore atomique sur le groupement isopropyle de l'isobutyraldéhyde :

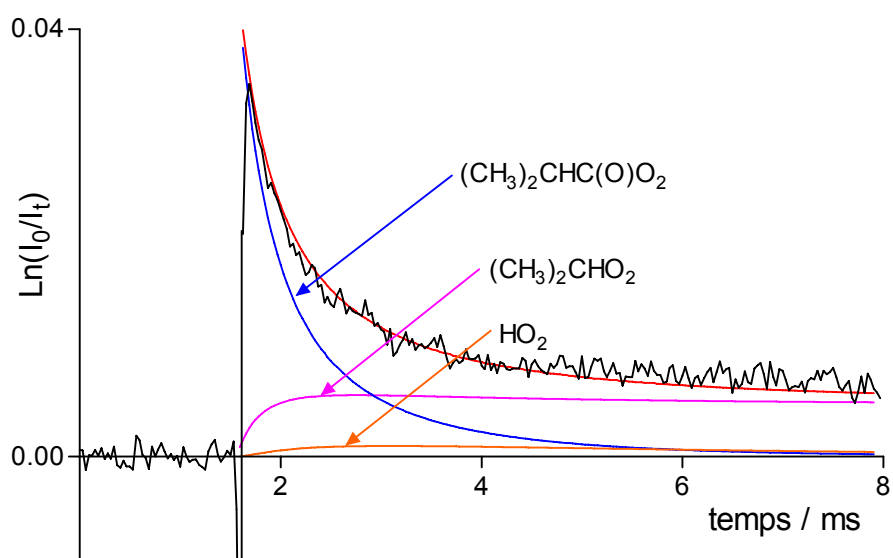


$k_{92}(298\text{K}) = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Sun et Bozzelli (2004), supposée équivalente à la réaction du radical néopentyle)

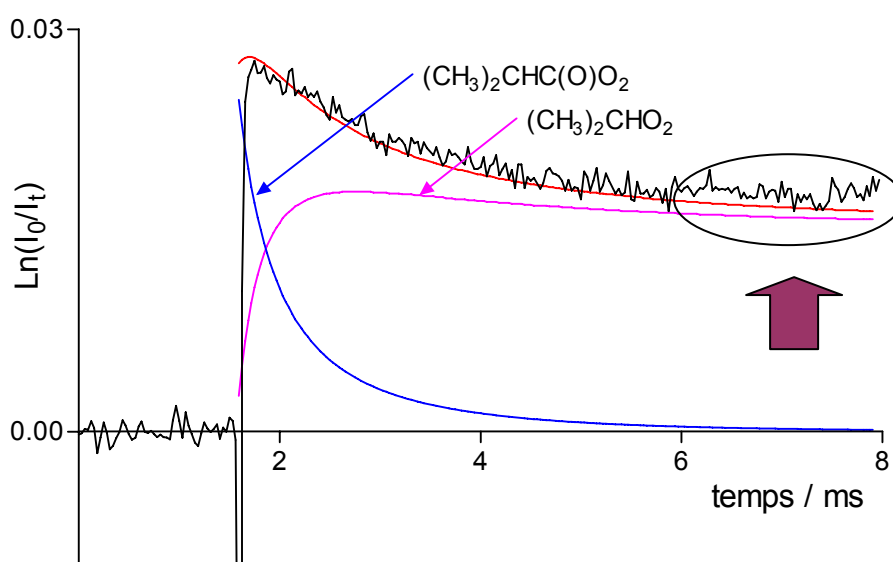


$k_{93}(298\text{K}) > 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Mallard et coll. (1997), supposée équivalente à la réaction du radical tertbutyle))

Figure 15 : Courbes expérimentales obtenues lors de la photolyse d'un mélange de $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ / Cl_2 / O_2 / N_2 . La simulation de la courbe expérimentale est obtenue en intégrant numériquement le mécanisme chimique décrit dans le **Tableau 8**. Ce mécanisme ne prend en compte que la formation initiale du radical isobutyroylperoxy.



207 nm



240 nm

Tableau 8 : Mécanisme chimique ne prenant en compte que la formation du radical isobutyroylperoxy lors de la photolyse d'un mélange de Cl₂ / (CH₃)₂CHCHO / N₂ / O₂ à 298 K.

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
94	2 (CH ₃) ₂ CHC(O)O ₂ → 2 (CH ₃) ₂ CHC(O)O + O ₂	k ₉₄ = 1,44 × 10 ⁻¹¹	Ce travail
95	(CH ₃) ₂ CHC(O)O + M → (CH ₃) ₂ CH + CO ₂ + M	Décomposition thermique rapide	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
96	(CH ₃) ₂ CH + O ₂ + M → (CH ₃) ₂ CHO ₂ + M	k ₉₆ = 1,1 × 10 ⁻¹¹	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
97a	2 (CH ₃) ₂ CHO ₂ → 2 (CH ₃) ₂ CHO + O ₂	k ₉₇ = 1 × 10 ⁻¹⁵	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
97b	(CH ₃) ₂ CHO ₂ → (CH ₃) ₂ CO + (CH ₃) ₂ CHOH + O ₂	k _{97a} /k ₉₇ = 0,56	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
98	(CH ₃) ₂ CHO + O ₂ → (CH ₃) ₂ CO + HO ₂	k ₉₈ = 7,7 × 10 ⁻¹⁵	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
13	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	k ₁₃ = 3 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
99a	(CH ₃) ₂ CHC(O)O ₂ + (CH ₃) ₂ CHO ₂ → (CH ₃) ₂ CHC(O)O + (CH ₃) ₂ CHO + O ₂	k ₉₉ = 1 × 10 ⁻¹¹	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
99b	(CH ₃) ₂ CHC(O)O ₂ + (CH ₃) ₂ CHO ₂ → (CH ₃) ₂ CHC(O)OH + (CH ₃) ₂ CO + O ₂	k _{99a} /k ₉₉ = 0,35	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
100a	(CH ₃) ₂ CHC(O)O ₂ + HO ₂ → (CH ₃) ₂ CHC(O)OOH + O ₂	k ₁₀₀ = 2-3 × 10 ⁻¹¹	Voir chapitre 4
100b	(CH ₃) ₂ CHC(O)O ₂ + HO ₂ → (CH ₃) ₂ CHC(O)OH + O ₃	k _{100b} /k ₁₀₀ = 0,2 ^b	<i>Tomas et coll. (2001)</i>
101	(CH ₃) ₂ CHO ₂ + HO ₂ → (CH ₃) ₂ CHOOH + O ₂	k ₁₀₁ = 5,2 × 10 ⁻¹² ^b	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹

^b Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant à la réaction du radical méthyl- ou acétyl-peroxy.

Avant de proposer un mécanisme nous permettant de simuler au mieux les courbes expérimentales résultant de l'oxydation de l'isobutyraldéhyde par le chlore atomique, il est nécessaire de mesurer le rapport de branchement menant à la formation du radical isobutyroyle.

Comme dans le cas du pivalaldéhyde, le rapport de branchement α_{70} ($\alpha_{70} = k_{70a}/k_{70}$) a été mesuré à 207 nm. A cette longueur d'onde, les radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ possèdent des sections efficaces d'absorption relativement faibles ($\sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}) = 1,75 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, supposée équivalente à celle du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $\sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}) = 2,29 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, supposée équivalente à celle du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ mesurée à partir de la 3MB) alors que le radical isobutyroylperoxyde possède une section efficace d'absorption plus forte ($\sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2) = 6,80 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ *Tomas et coll. (2000)*).

Le mécanisme présenté dans le **Tableau 8** est utilisé pour optimiser la somme des sections efficaces d'absorption, σ_{tot} , qui, à 207 nm, correspond essentiellement à la seule formation des radicaux isobutyroylperoxydes. Cette section efficace d'absorption, associée avec la longueur du chemin optique ($l = 68 \text{ cm}$) et avec la concentration totale en radicaux calibrée en remplaçant l'isobutyraldéhyde par du méthane dans les mêmes conditions, représente donc l'absorbance totale initiale à 207 nm. Afin de déterminer le rapport de branchement α_{70} , cette absorbance totale est ensuite décomposée en celle due au radical isobutyroylperoxyde, en celle due au radical $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et en celle due au radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$, en utilisant le rapport de branchement θ_{74} déterminé lors de l'étude précédente de la 3MB afin de fixer la proportion de radicaux formés $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ formés (que nous avons supposée identique à la proportion de radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ formés car ceux-ci sont structurellement plus proches des radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ que les radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2) \times \alpha_{70} + \sigma_1 \times (1 - \alpha_{70}) \times \theta_{74} + \sigma_2 \times (1 - \alpha_{70}) \times (1 - \theta_{74})$$

Avec $\sigma_1 = \sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO})$

Et $\sigma_2 = \sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO})$

$$\alpha_{70} = \frac{\sigma_{\text{tot}} - \sigma_1 \times \theta_{74} - \sigma_2 \times (1 - \theta_{74})}{\sigma_{207\text{nm}}((\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2) - \sigma_1 \times \theta_{74} - \sigma_2 \times (1 - \theta_{74})}$$

Cinq mesures de α_{70} ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant à la valeur moyenne suivante :

$$\alpha_{70} = (0,85 \pm 0,05)$$

En utilisant le rapport de branchement θ_{74} , nous avons également pu estimer les rapports de branchement des voies (70b) et (70c)

$$\beta_{70} = \frac{k_{70b}}{k_{70}} = 0,12 \pm 0,04$$

$$\gamma_{70} = \frac{k_{70c}}{k_{70}} = 0,03 \pm 0,01$$

Les spectres des radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ n'étant pas parfaitement connus, nous avons vérifié la cohérence des trois rapports de branchement (α_{70} , β_{70} et γ_{70}) à 240 nm avec succès. En effet, à cette longueur d'onde, les sections efficaces d'absorption des trois radicaux peroxytes initialement formés par la réaction du chlore atomique avec l'isobutyraldéhyde sont différentes de celles mesurées à 207 nm, notamment pour les radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ et $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ ($\sigma_{240\text{nm}}((\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2) = 4,05 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ (Tomas et coll. (2000)), $\sigma_{240\text{nm}}(\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}) = 4,70 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, supposée équivalente à celle du radical $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ et $\sigma_{240\text{nm}}((\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}) = 2,46 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, supposée équivalente à celle du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ mesurée à partir de la 3MB)

Les principales sources d'erreurs systématiques sur le rapport de branchement α_{70} proviennent de l'étalonnage de la concentration totale en radicaux, et des sections efficaces d'absorption des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$. Les incertitudes liées à la section efficace d'absorption du radical isobutyroylperoxyte sont estimées à 20%, ce qui induit une incertitude de 20% sur la valeur du rapport de branchement α_{70} . Nous avons estimé les incertitudes liées aux sections efficaces d'absorption des radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ à 25% et 50% (respectivement) ce qui induit une

incertitude de moins de 3% sur la valeur du rapport de branchement α_{70} . Une variation de 20% sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical isobutyroylperoxy génère une variation de 8% sur la valeur du rapport de branchement α_{70} . Une variation de 50% sur les valeurs des constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ génère une variation de moins de 5% sur le rapport de branchement α_{70} . De même, une variation de 50% des valeurs des constantes de vitesse $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ et $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ génère une variation de 11% sur la valeur du rapport de branchement α_{70} . Enfin, Une variation de la valeur de la constante de vitesse $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ entre 1×10^{-11} et $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ne change pas la valeur du rapport de branchement α_{70} . L'erreur globale qui résulte de cette étude de propagation des erreurs est de 25% sur le rapport de branchement α_{70} .

III.2.4. Amélioration du mécanisme d'oxydation de l'isobutyraldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène

Notre but ici est de fournir un mécanisme suffisamment complet pour pouvoir simuler les courbes expérimentales obtenues lors de la photolyse du mélange gazeux $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ afin de pouvoir ensuite étudier la réaction du radical isobutyroylperoxy avec le radical hydroperoxy. Les réactions présentées dans le **Tableau 9** ont été ajoutées aux réactions déjà présentées dans le **Tableau 8**, nous permettant ainsi de simuler parfaitement les courbes expérimentales résultant de l'oxydation de l'isobutyraldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène (cf. **Figure 16**). Afin de vérifier la validité de ce mécanisme réactionnel, la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical isobutyroylperoxy k_{94} a été mesurée. Six mesures de k_{94} ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant à la valeur moyenne suivante :

$$k_{94} = (1,44 \pm 0,10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur de la constante de vitesse k_{94} étant en excellent accord avec la mesure effectuée par *Tomas et Lesclaux (2000)* ($k_{94} = 1,44 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) effectuée avec le même montage expérimental, mais en utilisant le brome atomique comme initiateur des réactions radicalaires, elle nous permet de valider le mécanisme réactionnel utilisé.

Figure 16: Traces expérimentales obtenues à 207 et 240 nm à partir de la photolyse du mélange gazeux suivant $\text{Cl}_2 / (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO} / \text{O}_2 / \text{N}_2$. L'ajustement de la simulation à la courbe expérimentale est le résultat d'une simulation prenant en compte la formation de 100% de radicaux isobutyroylperoxydes **[A]**, ou de la formation de 85% de radicaux isobutyroylperoxydes, 12 % de radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et 3% de radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ **[B]**

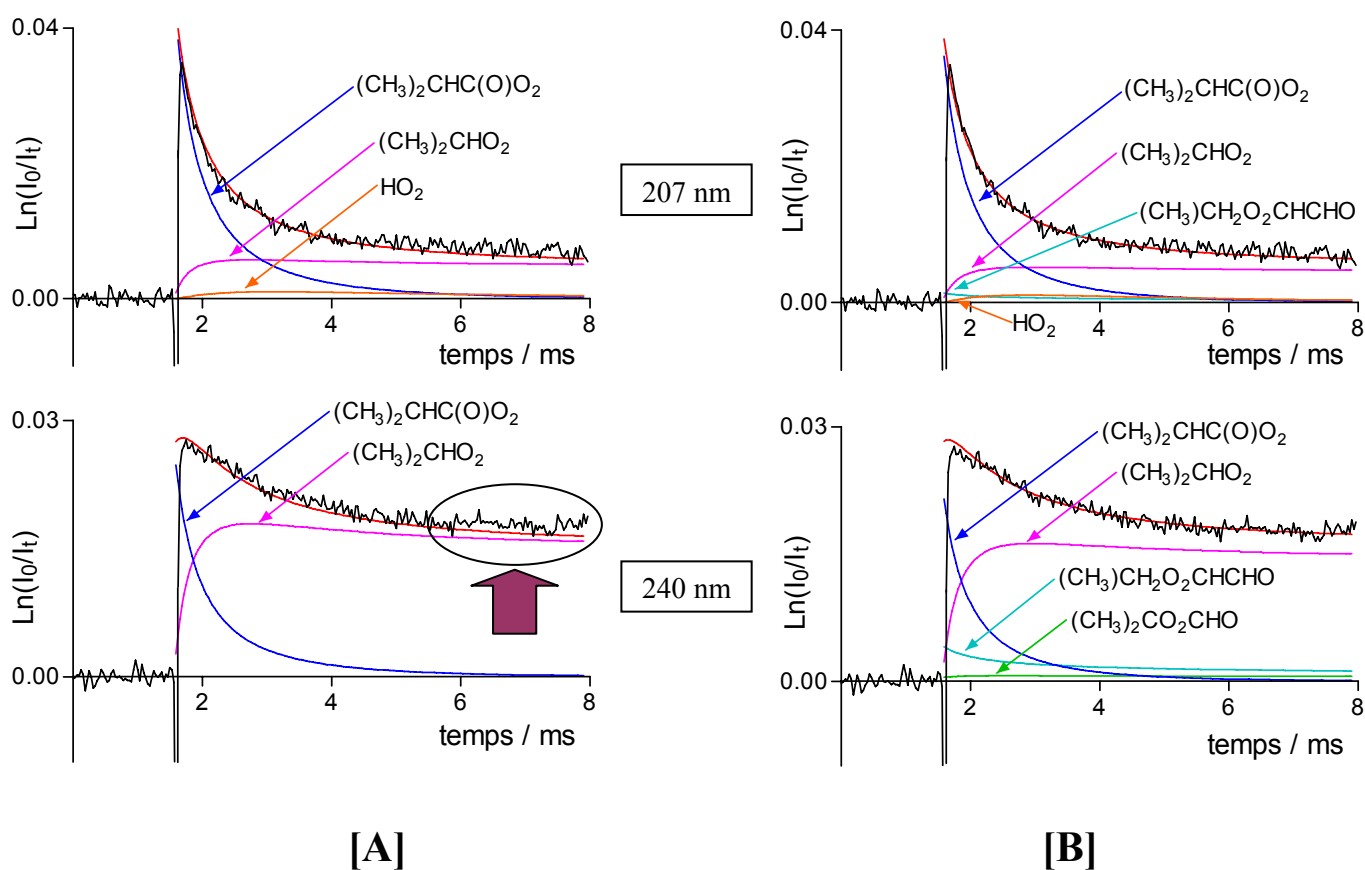


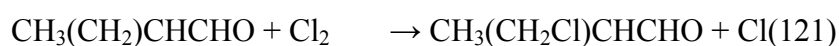
Tableau 9 : Réactions ajoutées au mécanisme réactionnel présenté dans le **Tableau 8** afin de tenir compte de la formation initiale des radicaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
102a	$2 \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO} \rightarrow 2 \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O})\text{CHCHO} + \text{O}_2$	$k_{102} = 3 \times 10^{-12}$	Ce travail
102b	$\rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{OH})\text{CHCHO} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{CHO})_2 + \text{O}_2$	$k_{102a}/k_{102} = 0,4^b$	<i>Wallington et coll. (1992)</i>
103	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O})\text{CHCHO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$k_{103} = 1,05 \times 10^{6b}$	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
104	$\text{CH}_3\text{CHCHO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} + \text{M}$	$k_{104} > 1 \times 10^{-12b}$	<i>Mallard et coll. (1997)</i>
105a	$2 \text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{O}_2$	$k_{105} = 2 \times 10^{-12}$	Voir partie III.3.
105b	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{105a}/k_{105} = 0,5^b$	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
106	$\text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CHO} + \text{M}$	Instantanée	
56	$\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{56} = 5,5 \times 10^{-12}$	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
107a	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{107} = 1,4 \times 10^{-11b,c}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
107b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OH}$	$k_{107a}/k_{107} = 0,7^{b,c}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
108a	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O})\text{CHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{108} = 1,4 \times 10^{-13b}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
108b	\rightarrow Produits moléculaires	$k_{108a}/k_{108} = 0,5^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
109	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{OOH})\text{CHCHO} + \text{O}_2$	$k_{109} = 1,42 \times 10^{-11b}$	<i>Rowley et coll. (1992)</i>
110a	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO} + \text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O})\text{CHCHO} + \text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{O}_2$	$k_{110} = 1 \times 10^{-13b}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
110b	\rightarrow Produits moléculaires	$k_{110a}/k_{110} = 0,5^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
111a	$\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{111} = 1 \times 10^{-11b}$	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
111b	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_2$	$k_{111a}/k_{111} = 0,35^b$	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
112a	$\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{112} = 1 \times 10^{-13}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
112b	\rightarrow Produits moléculaires	$k_{112a}/k_{112} = 0,5^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
54	$2 (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} \rightarrow 2 (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{O}_2$	$k_{54} < 5 \times 10^{-14}$	Ce travail
113	$(\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{M} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CHO} + \text{M}$	Instantanée	
114	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{114} = 1,25 \times 10^{-11b}$	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
115a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{115} = 6 \times 10^{-15b}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
115b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{O}_2$	$k_{115a}/k_{115} = 0,7^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
116a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O})\text{CHCHO} + \text{O}_2$	$k_{116} = 5 \times 10^{-13b}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
116b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO} + (\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CHO})_2 + \text{O}_2$	$k_{116a}/k_{116} = 0,7^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
117a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{O}_2$	$k_{117} = 1 \times 10^{-13b}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
117b	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{117a}/k_{117} = 0,7^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>

^a unités : en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$, sauf k_{103} en s^{-1}

^b Constantes de vitesse non disponible dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions des radicaux néopentyl- ou tertbutyl- ou isopropyl-peroxyde. ^c Considéré comme équivalent aux constantes de vitesse des réactions des radicaux acétyl- ou méthyl-peroxyde.

Cette étude a également fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe de T.J. Wallington (*Le Crâne et coll. (2004)*). Le mélange gazeux utilisé est constitué d'isobutyraldéhyde et de Cl₂ dans 700 Torr de N₂. Ici encore, une absorption résiduelle a été détectée, après la soustraction des contributions de (CH₃)₂CHC(O)Cl, (CH₃)₂CHCl et CO au spectre d'absorbance totale mesuré après la photodissociation du chlore moléculaire, et a été attribuée à la présence des radicaux CH₃(CH₂Cl)CHCHO et (CH₃)₂CClCHO.



En suivant le taux de formation du (CH₃)₂CHC(O)Cl par rapport au taux de disparition de l'isobutyraldéhyde le groupe de T.J. Wallington a pu mesurer le rapport de branchement α_{70} :

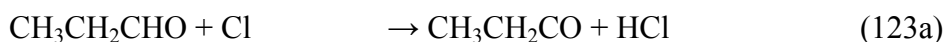
$$\alpha_{70} = (0,85 \pm 0,10)$$

Nous avons ainsi pu déterminer, avec un excellent accord, le rapport de branchement α_{70} avec deux montages expérimentaux différents, ce qui nous permet de valider la valeur de ce rapport de branchement.

III.3. Etude de la réaction Cl + CH₃CH₂CHO

III.3.1. Introduction

Comme précédemment, l'étude de la réaction du chlore atomique avec le pivalaldéhyde nous a servi de modèle afin de pouvoir étudier la réaction du chlore atomique avec le propionaldéhyde. Néanmoins, comme la réaction du chlore atomique avec l'isobutyraldéhyde, cette réaction amène à la formation initiale de deux radicaux différents en plus du radical propionyle. Par conséquent, il nous a été d'abord nécessaire de déterminer les rapports de branchement entre les voies (123b) et (123c) avant de pouvoir déterminer le rapport de branchement de la réaction d'oxydation du propionaldéhyde par le chlore atomique amenant à la formation du radical propionyle :



Afin de pouvoir mesurer le rapport de branchement amenant à la formation du radical propionyle (puis propionylperoxyde en présence d'oxygène) et ainsi proposer un mécanisme chimique décrivant la dégradation des produits initialement formés en présence d'oxygène, il a été d'abord nécessaire de mesurer le spectre d'absorption UV et d'étudier la réactivité du radical propionylperoxyde. Afin d'étudier le radical propionylperoxyde, nous avons d'abord utilisé le brome atomique comme initiateur, afin de nous assurer que seul le radical propionyle soit formé lors de l'initiation des réactions radicalaires :

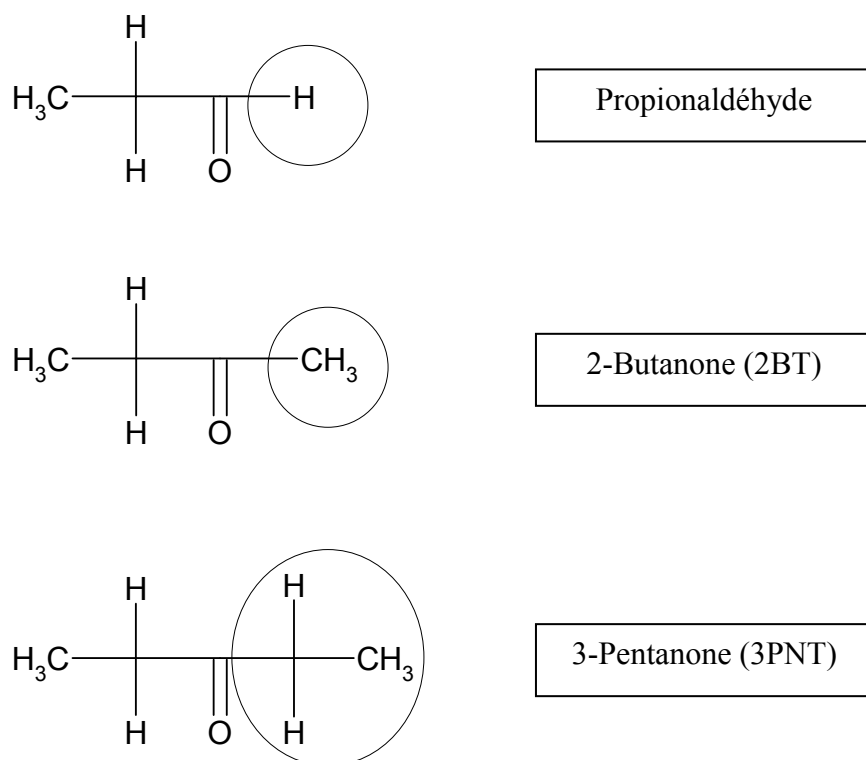


De plus, l'étude du radical propionylperoxyde est utile dans la compréhension des systèmes chimiques atmosphériques, comme nous l'avons déjà vu dans le **Chapitre 1**. Même si les études sur les radicaux acylperoxydes se sont élargies à des radicaux tels que (CH₃)₃CC(O)O₂ ou (CH₃)₂CHC(O)O₂ (*Tomas et Lesclaux (2000)*) ces dernières années, peu

d'informations sont connues sur la réactivité du radical propionylperoxy (*Bencsura et coll. (2001)*).

Enfin, dans le but de déterminer les rapports de branchement entre les deux radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$, nous avons également étudié les réactions du chlore atomique avec la 3-pentanone (3PNT) et la 2-butanone (2BT) car ces cétones sont structurellement proches du propionaldéhyde (cf. **Figure 17**).

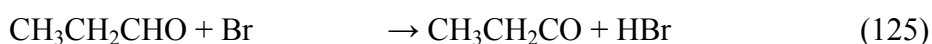
Figure 17 : Comparaison entre le propionaldéhyde, la 2-Butanone et la 3-Pentanone.



III.3.2. Etude du radical propionylperoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$

III.3.2.a. Détermination du spectre d'absorption UV du radical propionylperoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$

Pour former le radical propionylperoxy, nous avons utilisé le brome atomique afin de nous assurer de la sélectivité de la réaction d'initiation. Chaque atome de brome réagit avec l'hydrogène aldéhydique du propionaldéhyde pour former le radical propionyle (*Tomas et Lesclaux (2000)*). La formation des radicaux propionylperoxy est assurée par la présence de 710 Torr d'oxygène (*Tomas et coll. (2000)*) dans le mélange gazeux ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} / \text{Br}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$).



$$k_{125}(298 \text{ K}) = 7,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ramacher et coll. (2000))}$$



$$k_{126}(298\text{K}) = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999), supposée équivalente à la réaction du radical acétyle)}$$

Les concentrations des espèces utilisées lors de cette étude sont les suivantes : $[\text{Br}_2] = (1-3) \times 10^{15} \text{ molécules cm}^{-3}$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}] = (0,55-2,22) \times 10^{16} \text{ molécules cm}^{-3}$, $[\text{O}_2] = 2,3 \times 10^{19} \text{ molécules cm}^{-3}$, $[\text{N}_2] = 1 \times 10^{18} \text{ molécules cm}^{-3}$.

Les sections efficaces d'absorption du radical propionylperoxy ont été calibrées par rapport à celles du radical acétylperoxy en remplaçant le propionaldéhyde par l'acétaldéhyde dans les mêmes conditions expérimentales. Lors de la photodissociation du brome moléculaire, la lumière de l'éclair diffusée dans le monochromateur provoque une perte d'information pendant 50 à 100 μs . Par conséquent, pour pouvoir déterminer le spectre d'absorption UV du radical propionylperoxy nous utilisons un mécanisme chimique (cf. **Tableau 11**) nous permettant d'extrapoler le signal au temps zéro. Les sections efficaces d'absorption UV du radical propionylperoxy (cf. **Tableau 12** et **Figure 21**) sont alors calculées à partir des absorbances initiales obtenues pour chaque longueur d'onde choisie.

Comme on peut le voir sur la **Figure 22**, le spectre d'absorption UV du radical propionylperoxy est très similaire aux spectres d'absorption UV des radicaux acétylperoxy (*Tyndall et coll. (2001)*), isobutyroylperoxy $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ (*Tomas et coll. (2000)*) et

pivaloylperoxy ($(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$) (Tomas et coll. (2000)), avec deux maxima d'absorption. Le spectre présente une bande plus intense à 207 nm ($\sigma_{207} = 6,71 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$) et une moins intense à 240 nm ($\sigma_{240} = 3,30 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$). Cette similitude montre que l'allure du spectre d'absorption UV est typique des radicaux acylperoxy $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ et que le groupement chromophore $-\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est peu influencé par la présence du groupement alkyle R.

Les sources principales d'incertitudes systématiques sur le spectre d'absorption UV du radical propionylperoxy proviennent de l'étalonnage de la concentration initiale totale en radicaux, de la section efficace d'absorption de HBr ($\sigma(\text{HBr})$). L'incertitude liée à l'étalonnage de la concentration totale en radicaux provient de l'incertitude liée à la section efficace d'absorption du radical acétylperoxy $\sigma(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)$. L'incertitude liée à $\sigma(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)$ est estimée au maximum à 20%, ce qui introduit une incertitude de 19% sur la section efficace d'absorption du radical propionylperoxy $\sigma(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2)$ à 207 nm. L'incertitude liée à $\sigma(\text{HBr})$ est estimée à 30 % ce qui introduit une incertitude de 7,5% sur $\sigma(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2)$. L'erreur globale qui en résulte est de 22% sur $\sigma(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2)$ à 207 nm. Une étude similaire de propagation des erreurs a été conduite à 240 nm et a permis d'aboutir à une erreur globale de 23% sur la section efficace d'absorption du radical propionylperoxy.

Tableau 11 : Mécanisme chimique utilisé pour simuler les courbes expérimentales obtenues à partir d'un mélange de Br₂ / CH₃CH₂CHO / N₂ / O₂ à 298 K.

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
127	2 CH ₃ CH ₂ C(O)O ₂ → 2 CH ₃ CH ₂ C(O)O + O ₂	k ₁₂₇ = 1,68 × 10 ⁻¹¹	Ce travail
128	CH ₃ CH ₂ C(O)O + M → CH ₃ CH ₂ + CO ₂ + M	Décomposition thermique rapide	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
129	CH ₃ CH ₂ + O ₂ + M → CH ₃ CH ₂ O ₂ + M	k ₁₂₉ = 7,8 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
130a	2 CH ₃ CH ₂ O ₂ → 2 CH ₃ CH ₂ O + O ₂	k ₁₃₀ = 6,4 × 10 ⁻¹⁴	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
130b	→ CH ₃ CH ₂ OH + CH ₃ CHO + O ₂	k _{130a} /k ₁₃₀ = 0,66	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
131	CH ₃ CH ₂ O + O ₂ → CH ₃ CHO + HO ₂	k ₁₃₁ = 9,6 × 10 ⁻¹⁵	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
13	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	k ₁₃ = 3 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
132a	CH ₃ CH ₂ C(O)O ₂ + CH ₃ CH ₂ O ₂ → CH ₃ CH ₂ C(O)O + CH ₃ CH ₂ O + O ₂	k ₁₃₂ = 1,20 × 10 ⁻¹¹	Ce travail
132b	→ CH ₃ CH ₂ C(O)OH + CH ₃ CHO + O ₂	k _{132a} /k ₁₃₂ = 0,82	Ce travail
133a	CH ₃ CH ₂ C(O)O ₂ + HO ₂ → CH ₃ CH ₂ C(O)OOH + O ₂	k ₁₃₃ = 1,4-2 × 10 ⁻¹¹	voir chapitre 4
133b	→ CH ₃ CH ₂ C(O)OH + O ₃	k _{133b} /k ₁₃₃ = 0,2 ^b	<i>Tomas et coll. (2001)</i>
134	CH ₃ CH ₂ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ CH ₂ OOH + O ₂	k ₁₃₄ = 7,6 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹

^b Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions du radical acétylperoxy.

Tableau 12 : Sections efficaces d'absorption UV du radical propionylperoxy ($/ 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$)

Longueur d'onde (nm)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	Longueur d'onde (nm)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$
200	$6,05 \pm 0,30$	240	$3,30 \pm 0,25$
205	$6,53 \pm 0,50$	245	$3,23 \pm 0,12$
207	$6,71 \pm 0,19$	250	$2,81 \pm 0,27$
210	$6,40 \pm 0,30$	255	$2,69 \pm 0,31$
215	$5,46 \pm 0,09$	260	$2,11 \pm 0,32$
220	$4,32 \pm 0,20$	265	$1,91 \pm 0,24$
225	$3,65 \pm 0,31$	270	$1,39 \pm 0,15$
230	$3,22 \pm 0,30$	275	$1,12 \pm 0,25$
235	$3,37 \pm 0,18$	280	$0,78 \pm 0,41$

Figure 21 : Spectre d'absorption UV du radical propionylperoxy mesuré entre 200 et 280 nm. Le trait plein correspond à une double gaussienne ajustée sur les points expérimentaux, dont l'expression est : $\sigma(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2) = 5,6 \times \exp \{-0,5 \times [(\lambda - 204,3)/11,2]^2\} + 3,22 \times \exp \{-0,5 \times [(\lambda - 239,9)/23,7]^2\}$ avec σ exprimé en $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ et λ représentant la longueur d'onde choisie.

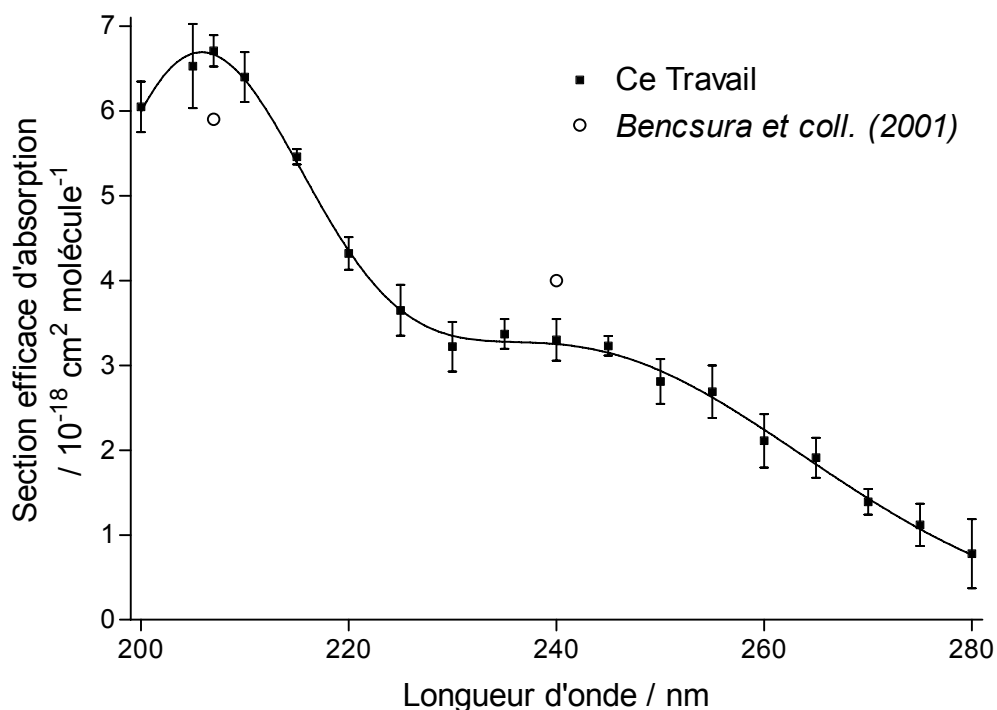
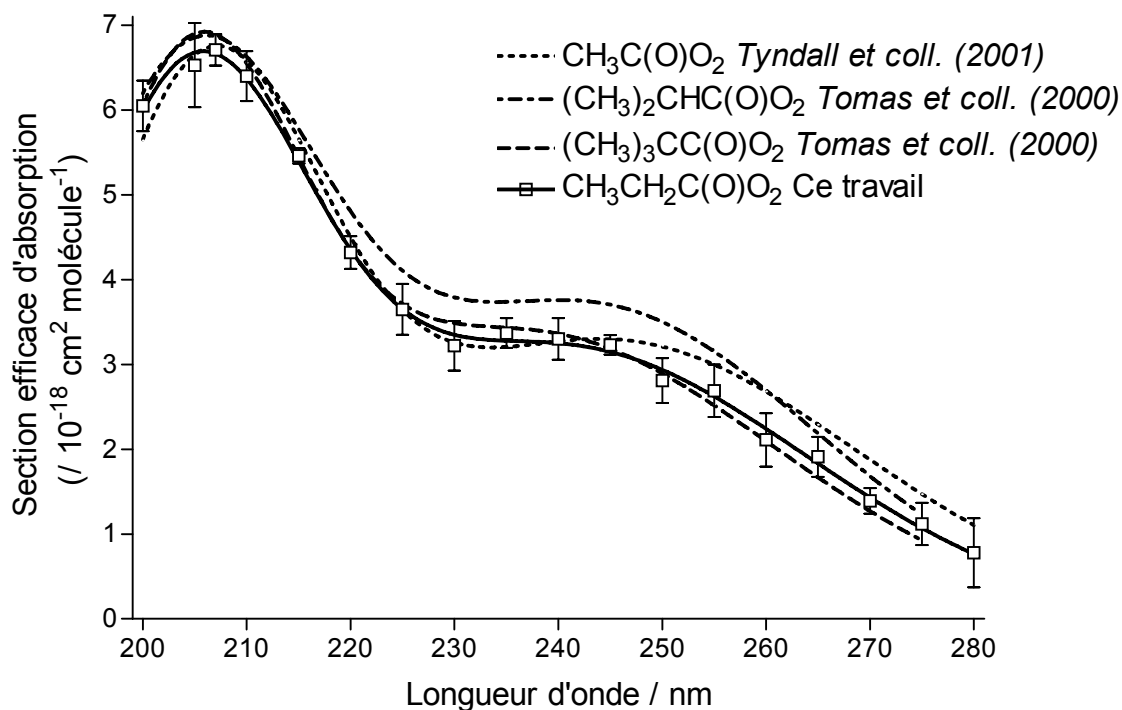
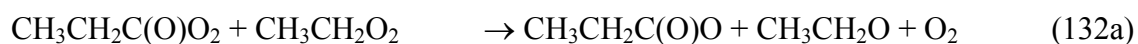


Figure 22 : Comparaison entre les spectres d'absorption UV des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.



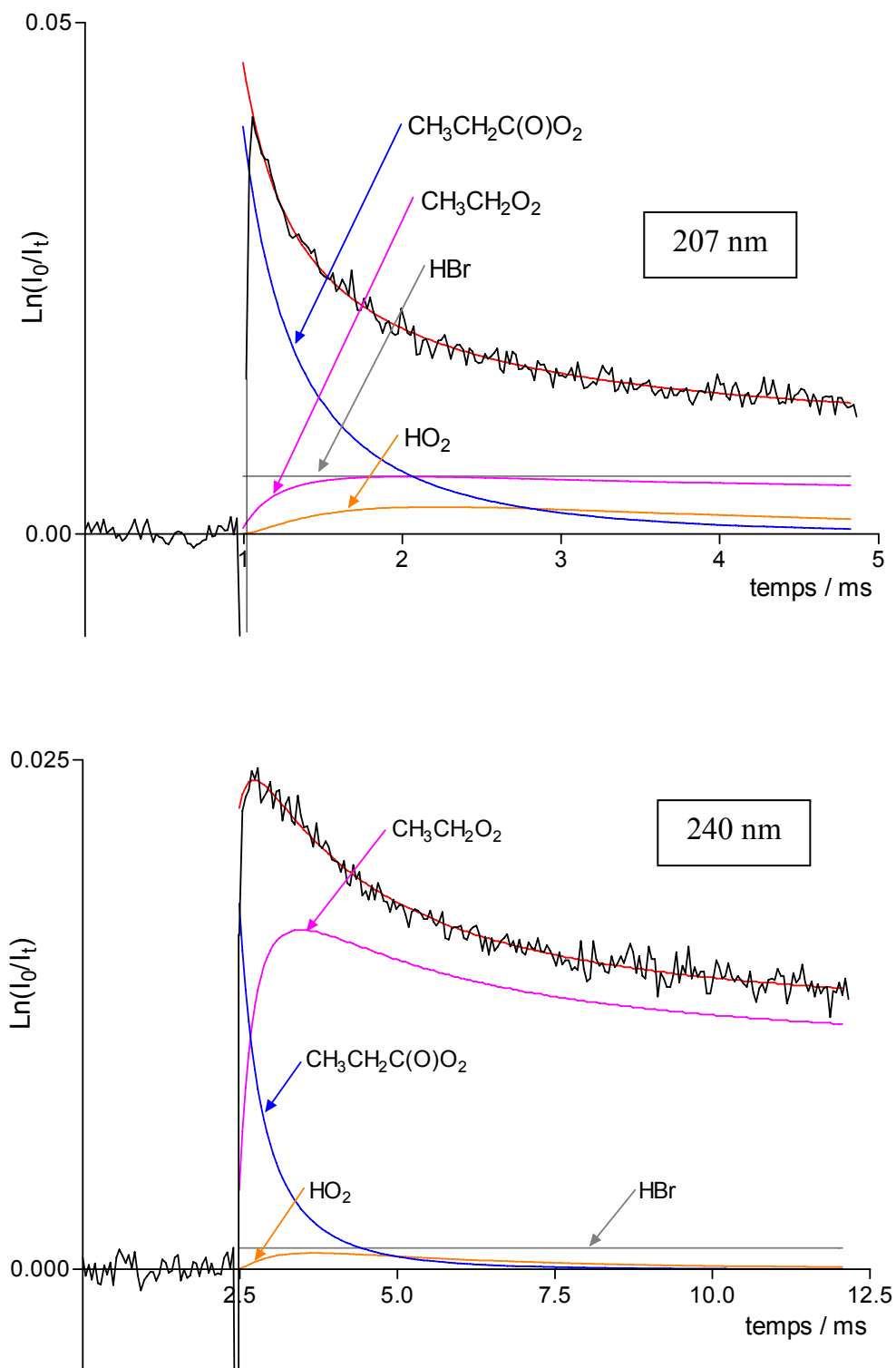
III.3.2.b. Etude de la réactivité du radical propionylperoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ avec lui-même et avec le radical éthylperoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$

Le mélange gazeux utilisé ici est le même que celui précédemment utilisé lors de l'étude du spectre d'absorption du radical propionylperoxy. Après formation du radical, la réaction de recombinaison du radical propionylperoxy initie une série complexe de réactions qui sont détaillées dans le **Tableau 11**. Cependant, seules quelques réactions régissent l'évolution des courbes expérimentales car plusieurs réactions font intervenir des composés présents en très petite quantité. Ainsi les réactions suivantes régissent principalement l'évolution du système chimique :



Les traces expérimentales sont enregistrées à 207 et 240 nm ce qui correspond aux maxima d'absorption respectifs des radicaux propionylperoxyde et éthylperoxyde (*Tyndall et coll. (2001)*). La constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical propionylperoxyde k_{127} a été mesurée à 207 nm où la concentration et la section efficace d'absorption du radical propionylperoxyde dominent toutes celles des autres espèces absorbant dans le milieu réactionnel. Cet écart entre l'absorption du radical propionylperoxyde et l'absorption de tous les autres radicaux permet de générer des traces expérimentales avec une forte décroissance initiale (cf. **Figure 23**), adaptée à la détermination de la constante de vitesse k_{127} . La constante de vitesse de la réaction croisée du radical propionylperoxyde avec le radical éthylperoxyde k_{132} (avec le rapport de branchement associé $\alpha_{132} = k_{132a}/k_{132}$) a été mesurée à 240 nm où les deux espèces absorbent significativement. A cette longueur d'onde, les traces expérimentales présentent une faible décroissance initiale (cf. **Figure 23**). En réagissant, les radicaux propionylperoxydes forment des radicaux éthylperoxydes comme décrit ci-dessus. Or, à 240 nm, ces deux radicaux ont des sections efficaces d'absorption équivalentes. Combiné à la faible réactivité des radicaux éthylperoxydes (avec eux-mêmes), les courbes expérimentales présentent une faible décroissance initiale.

Figure 23 : Traces expérimentales obtenues, à 207 et 240 nm, par photolyse d'un mélange gazeux de Br_2 / $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ / O_2 / N_2 à 298 K.



Le mécanisme réactionnel détaillé **Tableau 11** a servi de modèle pour simuler les traces expérimentales. Les constantes de vitesse sont ajustées afin de simuler au mieux les courbes expérimentales. Onze mesures de k_{127} , k_{132} et α_{132} (cf. **Tableau 13**) ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique :

$$k_{127} = (1,68 \pm 0,08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{132} = (1,20 \pm 0,06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha_{132} = (0,82 \pm 0,04)$$

Tableau 13 : Constante de vitesse de la réaction de recombinaison ($/ 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) du radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (k_{127}), constante de vitesse ($/ 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) de la réaction croisée du radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ avec le radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ (k_{132}), avec le rapport de branchement associé (α_{132}).

Mesure n°	k_{127}	k_{132}	α_{132}
1	1,61	1,16	0,744
2	1,82	1,24	0,812
3	1,71	1,23	0,864
4	1,72	1,19	0,824
5	1,52	1,27	0,937
6	1,81	1,27	0,848
7	1,62	1,16	0,748
8	1,85	1,24	0,769
9	1,62	1,14	0,807
10	1,64	1,27	0,765
11	1,54	0,99	0,848
Moyenne	$1,68 \pm 0,08$	$1,20 \pm 0,06$	$0,82 \pm 0,04$

Notre mesure de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical propionylperoxy est en bon accord avec la mesure effectuée par *Bencsura et coll. (2001)* ($k_{127} = (1,44 \pm 0,28) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en utilisant un appareillage de photolyse laser couplé aussi à une détection par spectrométrie d'absorption UV.

Comme pour le spectre d'absorption UV du radical propionylperoxy, une analyse de la propagation des erreurs a été effectuée sur la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical propionylperoxy k_{127} . Les principales sources d'erreurs systématiques proviennent de la section efficace d'absorption du radical propionylperoxy à

207 nm $\sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2)$ et de la constante de vitesse de la réaction croisée entre le radical propionylperoxy et le radical éthylperoxy k_{132} . L'incertitude liée à $\sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2)$ a été estimée à 22% ce qui introduit une incertitude de 32% sur la constante de vitesse k_{127} . Une incertitude maximale de 50% sur la constante de vitesse k_{132} induit une incertitude de 12% sur la constante de vitesse k_{127} . L'erreur globale qui en résulte est de 34% sur la constante de vitesse k_{127} .

Comme on peut le remarquer dans le **Tableau 14**, la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est similaire à celles des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (*Tyndall et coll. (2001)*), $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ (*Tomas et Lesclaux (2000)*), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ (*Tomas et Lesclaux (2000)*), et $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (*Caralp et coll. (1999)*) à température ambiante. Contrairement aux radicaux alkylperoxy RO_2 , le groupement alkyle R des radicaux acylperoxy $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ semble n'avoir que peu d'influence sur les constantes de vitesse des réactions de recombinaison de ces radicaux.

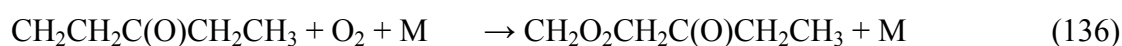
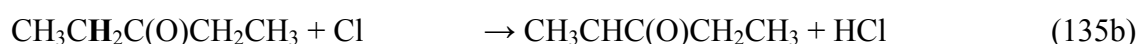
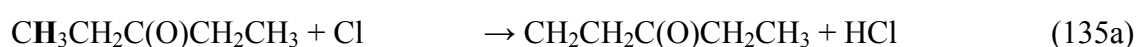
Tableau 14 : Comparaison des constantes de vitesse des réactions de recombinaison de quelques radicaux acylperoxy à 298 K

Radical	Constantes de vitesse (en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Références
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$1,4 \times 10^{-11}$	<i>Tyndall et coll. (2001)</i>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$1,68 \times 10^{-11}$	Ce travail
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$	$1,44 \times 10^{-11}$	<i>Tomas et coll. (2000)</i>
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$	$1,43 \times 10^{-11}$	<i>Tomas et coll. (2000)</i>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$1,28 \times 10^{-11}$	<i>Caralp et coll. (1999)</i>

III.3.3. Etude des réactions du chlore atomique avec $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$

Afin d'étudier la réaction du chlore atomique avec la 3PNT et la 2BT, nous avons utilisé un mélange gazeux (3PNT (ou 2BT) / Cl_2 / O_2 / N_2) dont les concentrations étaient les suivantes : $[\text{Cl}_2] = (3-4) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[3\text{PNT}] = (2-4) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[2\text{BT}] = (2-3,5) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{O}_2] = 2,3 \times 10^{19}$ molécules cm^{-3} , $[\text{N}_2] = 1 \times 10^{18}$ molécules cm^{-3} .

Pour la 3PNT :

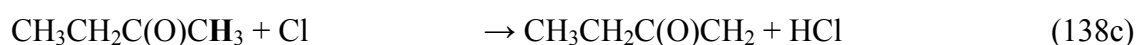


$k_{136}(298\text{K}) = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et coll. (1999), supposée équivalente à la réaction du radical n-propyle))

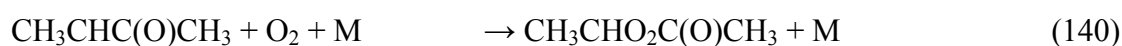


$k_{137}(298\text{K}) = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et coll. (1999), supposée équivalente à la réaction du radical isopropyle))

Pour la 2BT :



$k_{139}(298\text{K}) = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et coll. (1999), supposée équivalente à la réaction du radical n-propyle))



$k_{140}(298\text{K}) = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et coll. (1999), supposée équivalente à la réaction du radical isopropyle))



$k_{141}(298\text{K}) = 1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Atkinson et coll. (1999)*), supposée équivalente à la réaction du radical acétonyle)

Dans le cas de la 2BT, nous avons assimilé la réactivité du chlore atomique sur le groupement méthyle situé en position α du groupement carbonyle, à la moitié de la réactivité du chlore atomique sur l'acétone (comme dans le cas précédent de la réactivité du chlore atomique avec le groupement méthyle situé en position α du groupement carbonyle de la TMA et de la 3MB). Cette réactivité associée à la réactivité du chlore atomique avec la 2BT (*Atkinson et coll. (1999)*) nous permet d'évaluer le rapport de branchement, associé à la formation du radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$, à hauteur de 5 à 10%.

Les spectres d'absorption UV des radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ou CH_3) et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ n'étant pas connus, nous avons choisi de les assimiler, dans un premier temps, aux spectres d'absorption UV des radicaux $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ respectivement. Dans le cas des radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ou CH_3), nous avons supposé que le groupement $\text{RC}(\text{O})$ de ces radicaux avait peu d'influence sur leurs spectres d'absorption UV (comme dans le cas précédent des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ou CH_3)). Ainsi, comme lors de l'étude de l'oxydation de la DMP et de la 3MB, nous avons pu déduire des décroissances expérimentales une bonne estimation des rapports de branchement α_{135} ($\alpha_{135} = k_{135a} / k_{135}$), α_{138} ($\alpha_{138} = k_{138a} / k_{138}$) et β_{138} ($\beta_{138} = k_{138b} / k_{138}$). Les meilleures simulations des courbes expérimentales (cf. **Figures 18** et **19**) (obtenues avec le mécanisme réactionnel présenté **Tableau 10**) ont été obtenues avec les rapports de branchement suivants (à température ambiante et pression atmosphérique) :

$$\alpha_{135} = 0,5 \pm 0,2$$

$$\alpha_{138} = 0,45 \pm 0,2$$

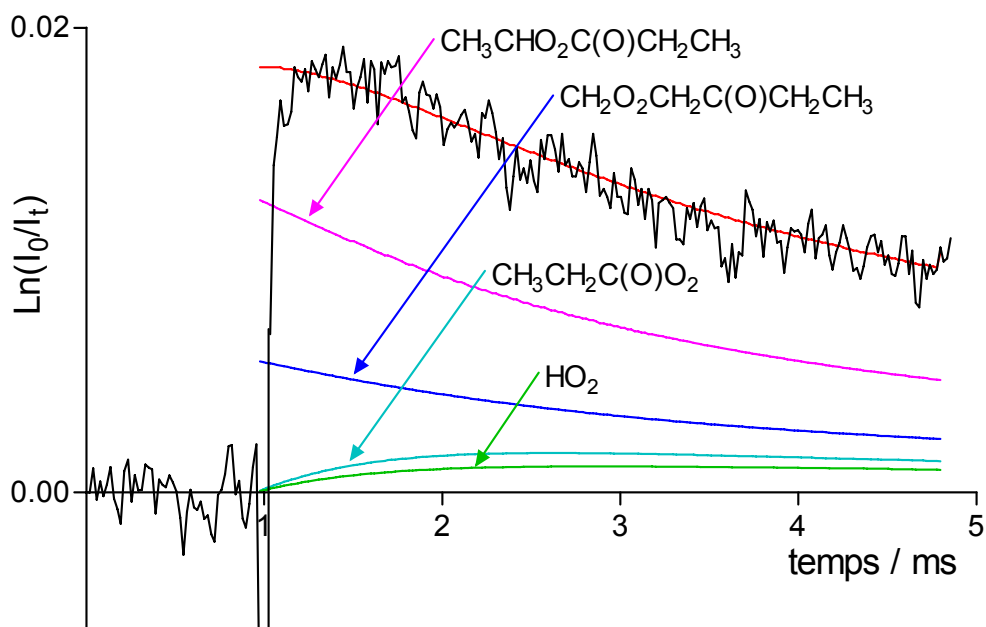
$$\beta_{138} = 0,45 \pm 0,2$$

Cette étude nous a également permis d'évaluer les constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ou CH_3) à température ambiante et pression atmosphérique.

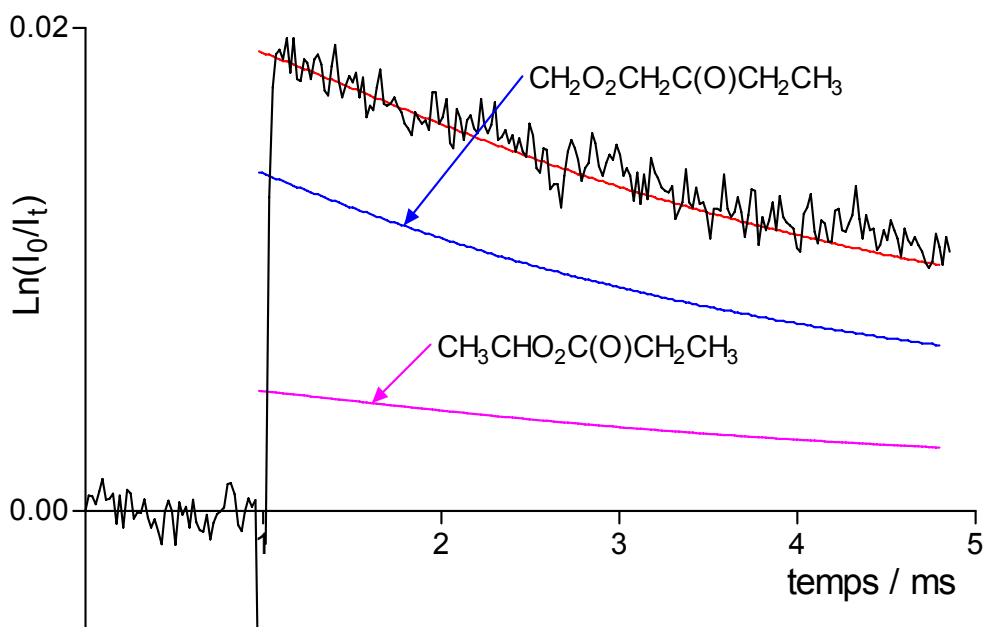
$$k_{142}(298\text{K}) = (2 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{144}(298\text{K}) = (2 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Figure 18 : Traces expérimentales obtenues, à 207 nm et 240 nm, par photolyse d'un mélange gazeux de Cl_2 / 3PNT / O_2 / N_2 à 298 K.

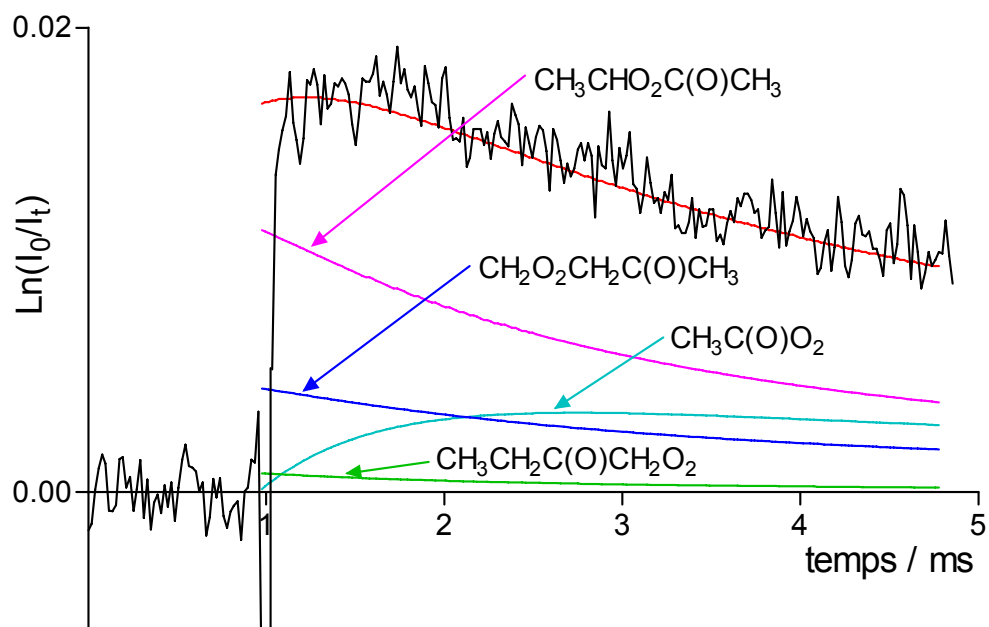


207 nm

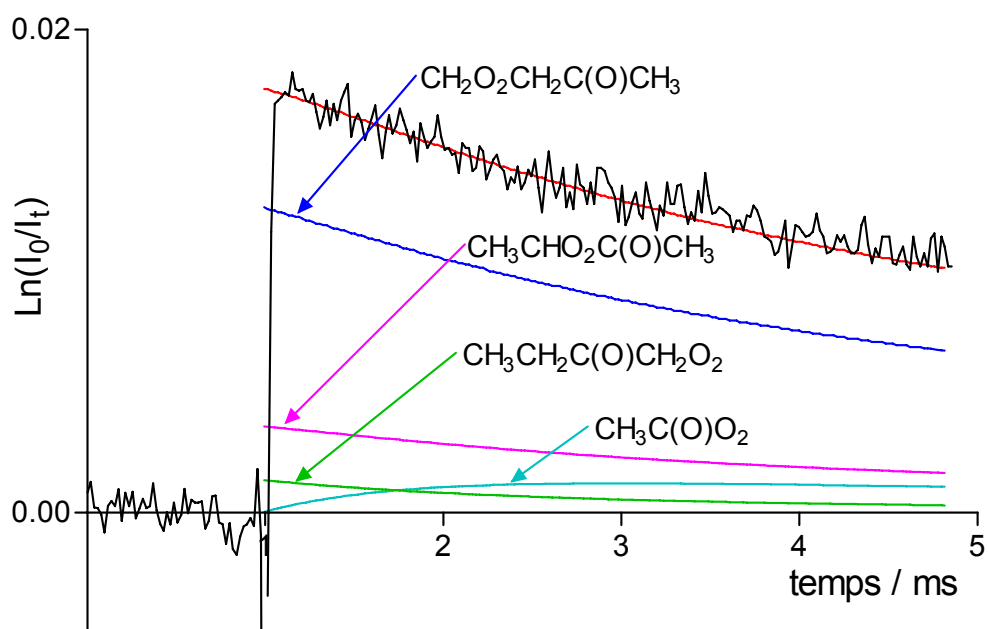


240 nm

Figure 19 : Traces expérimentales obtenues, à 207 nm et 240 nm, par photolyse d'un mélange gazeux de $\text{Cl}_2 / 2\text{BT} / \text{O}_2 / \text{N}_2$ à 298 K.



207 nm



240 nm

Tableau 10 : Mécanisme chimique utilisé pour simuler les courbes expérimentales obtenues suite à la photolyse d'un mélange de Cl₂ / 3PNT (ou 2BT) / N₂ / O₂ à 298 K ; pour plus de clarté, seules les réactions les plus importantes ont été reportées.

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a		Références	
		R = CH ₃ CH ₂	R = CH ₃		
142a	2 CH ₂ O ₂ CH ₂ C(O)R	→ 2 CH ₂ OCH ₂ C(O)R + O ₂	k ₁₄₂ = 2 × 10 ⁻¹²	k ₁₄₂ = 2 × 10 ⁻¹²	Ce travail
142b		→ CH ₂ OHCH ₂ C(O)R + CHOCH ₂ C(O)R + O ₂	k _{142a} /k ₁₄₂ = 0,5 ^b	k _{142a} /k ₁₄₂ = 0,5 ^b	
143	CH ₂ OCH ₂ C(O)R + O ₂ + M	→ CHOCH ₂ C(O)R + HO ₂ + M	k ₁₄₃ = 9,7 × 10 ⁻¹⁵ ^b	k ₁₄₃ = 9,7 × 10 ⁻¹⁵ ^b	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
81a	2 CH ₃ CHO ₂ C(O)R	→ 2 CH ₃ CHOC(O)R + O ₂	k ₈₁ = 2 × 10 ⁻¹²	k ₈₁ = 2 × 10 ⁻¹²	Ce travail
81b		→ CH ₃ CH(OH)C(O)R + CH ₃ C(O)C(O)R + O ₂	k _{81a} /k ₈₁ = 0,5 ^b	k _{81a} /k ₈₁ = 0,5 ^b	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
82	CH ₃ CHOC(O)R + M	→ CH ₃ CHO + RCO + M	Instantanée	instantanée	
30	RCO + O ₂ + M	→ RC(O)O ₂ + M	k ₃₀ = 5 × 10 ⁻¹² ^c	k ₃₀ = 5 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
31	2 RC(O)O ₂	→ 2 RC(O)O + O ₂	k ₃₁ = 1,68 × 10 ⁻¹¹	k ₃₁ = 1,54 × 10 ⁻¹¹	Ce travail <i>/Atkinson et coll. (1999)</i>
33	RC(O)O + M (+O ₂)	→ RO ₂ + CO ₂ + M	k ₃₃ = 7,8 × 10 ⁻¹²	k ₃₃ = 1,8 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
144a	CH ₂ O ₂ CH ₂ C(O)R + CH ₃ CHO ₂ C(O)R	→ CH ₂ OCH ₂ C(O)R + CH ₃ CHOC(O)R + O ₂	k ₁₄₄ = 2 × 10 ⁻¹²	k ₁₄₄ = 2 × 10 ⁻¹²	Ce travail
144b		→ produits moléculaires	k _{144a} /k ₁₄₄ = 0,5 ^b	k _{144a} /k ₁₄₄ = 0,5 ^b	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
145a	CH ₂ O ₂ CH ₂ C(O)R + RC(O)O ₂	→ CH ₂ OCH ₂ C(O)R + RC(O)O + O ₂	k ₁₄₅ = 1,4 × 10 ⁻¹¹ ^c	k ₁₄₅ = 1,4 × 10 ⁻¹¹ ^c	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
145b		→ CHOCH ₂ C(O)R + RC(O)OH + O ₂	k _{145a} /k ₁₄₅ = 0,7 ^c	k _{145a} /k ₁₄₅ = 0,7 ^c	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
146a	2 CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ O ₂	→ 2 CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ O + O ₂	-	k ₁₄₆ = 8 × 10 ⁻¹² ^d	<i>Bridier et coll. (1993)</i>
146b		→ produits moléculaires	-	k _{146a} /k ₁₄₆ = 0,75 ^d	<i>Bridier et coll. (1993)</i>
147	CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ O + M	→ CH ₃ CH ₂ CO + CH ₂ O + M	-	k ₁₄₇ = 1,6 × 10 ⁶ ^d	<i>Jenkin et coll. (1993)</i>
148	CH ₃ CH ₂ CO + O ₂ + M	→ CH ₃ CH ₂ C(O)O ₂ + M	-	k ₁₄₈ = 5 × 10 ⁻¹² ^c	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
149a	CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ O ₂ + CH ₂ O ₂ CH ₂ C(O)CH ₃	→ CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ O + CH ₂ OCH ₂ C(O)R + O ₂	-	k ₁₄₉ = 5 × 10 ⁻¹² ^d	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
149b		→ produits moléculaires	-	k _{149a} /k ₁₄₉ = 0,6 ^d	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
150a	CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ O ₂ + CH ₃ CHO ₂ C(O)CH ₃	→ (CH ₃) ₂ CHC(O)CH ₂ O + (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	-	k ₁₅₀ = 5 × 10 ⁻¹² ^d	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
150b		→ produits moléculaires	-	k _{150a} /k ₁₅₀ = 0,6 ^d	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹, sauf k₁₃₈ en s⁻¹

^b Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions des radicaux propyl- ou isopropyl-peroxyde.

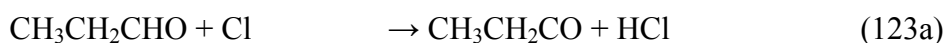
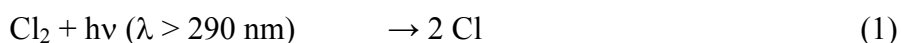
^c Supposées similaires aux réactions des radicaux acétyl- ou méthyl-peroxyde.

^d Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions du radical acétonylperoxyde.

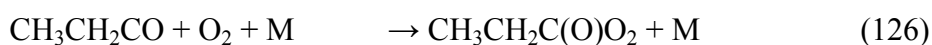
III.3.4. Détermination du rapport de branchement de la réaction Cl + CH₃CH₂CHO

Afin d'étudier la réaction du chlore atomique avec le propionaldéhyde CH₃CH₂CHO, nous avons utilisé un mélange gazeux (CH₃CH₂CHO / Cl₂ / O₂ / N₂) dont les concentrations étaient les suivantes : [Cl₂] = (3-4) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [CH₃CH₂CHO] = (0.55-2.22) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [O₂] = 2,3 × 10¹⁹ molécules cm⁻³, [N₂] = 1 × 10¹⁸ molécules cm⁻³.

Comme dans le cas du pivalaldéhyde et de l'isobutyraldéhyde, nous avons constaté que le mécanisme ne prenant en compte que la formation initiale du radical isobutyroylperoxy ne permettait pas de simuler correctement les courbes expérimentales issues de l'oxydation de l'isobutyraldéhyde par le chlore atomique (cf. **Tableau 11** et **Figure 24**) :

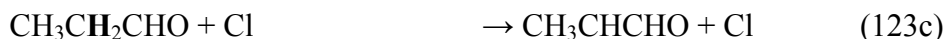
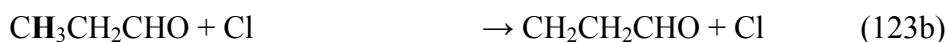


$k_{123}(298\text{K}) = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Ullerstam et coll. (2001)*)

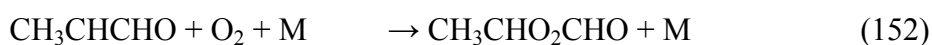


$k_{126}(298\text{K}) = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Atkinson et coll. (1999)*, supposée équivalente à la réaction du radical acétyle)

Nous avons alors considéré deux autres voies possibles, correspondant à l'attaque du chlore atomique sur le groupement éthyle du propionaldéhyde :

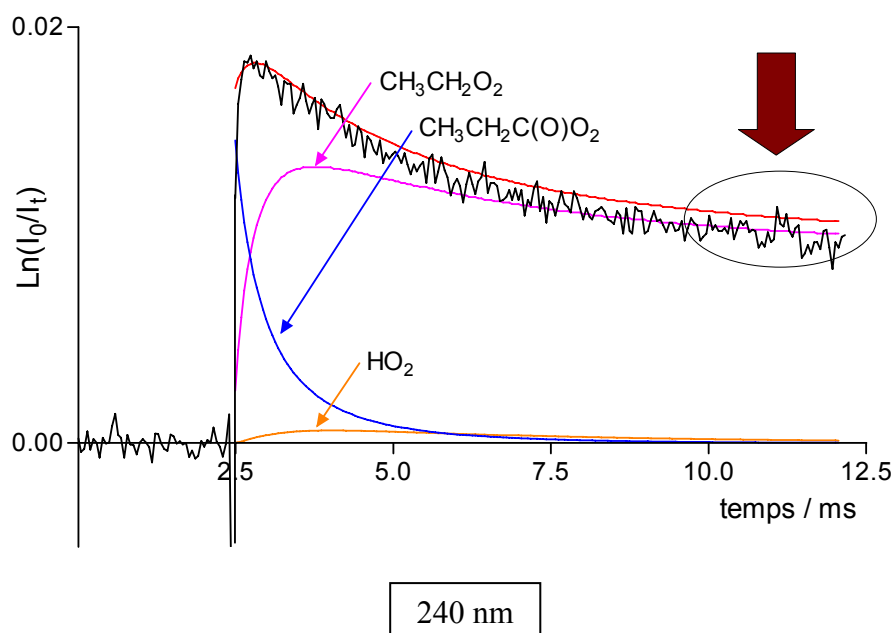
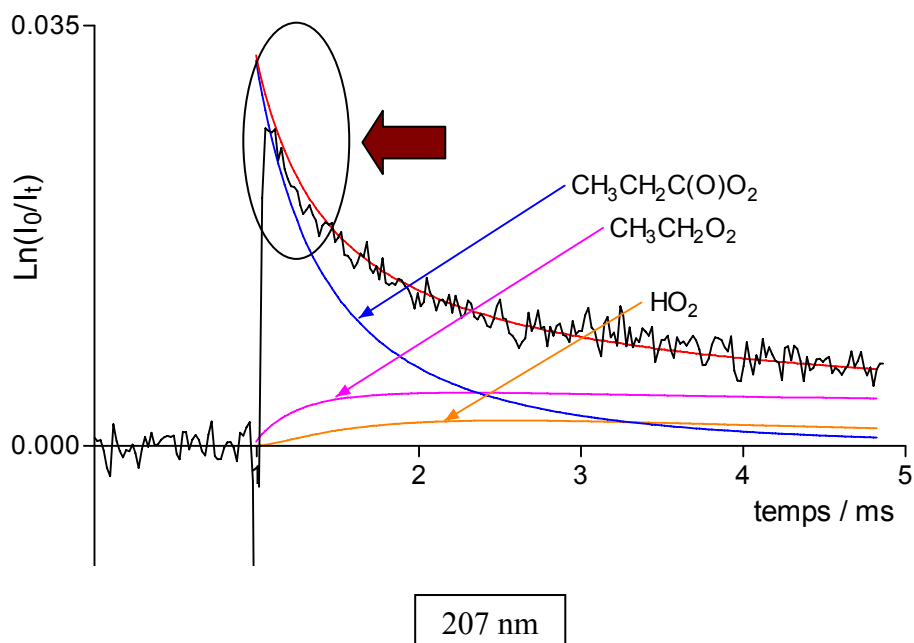


$k_{151}(298\text{K}) = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Atkinson et coll. (1999)*, supposée équivalente à la réaction du radical n-propyle))



$k_{152}(298\text{K}) = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Atkinson et coll. (1999)*, supposée équivalente à la réaction du radical isopropyle))

Figure 24 : Courbes expérimentales obtenues lors de la photolyse d'un mélange de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$. La simulation de la courbe expérimentale est obtenue en intégrant numériquement le mécanisme chimique décrit dans le **Tableau 11**. Ce mécanisme ne prend en compte que la formation initiale du radical propionylperoxy.



Avant de proposer un mécanisme nous permettant de simuler les courbes expérimentales résultant de l'oxydation du propionaldéhyde par le chlore atomique, il nous a été nécessaire de mesurer le rapport de branchement menant à la formation du radical propionyle.

Comme dans le cas du pivalaldéhyde et de l'isobutyraldéhyde, le rapport de branchement α_{123} ($\alpha_{123} = k_{123a}/k_{123}$) a été mesuré à 207 nm. A cette longueur d'onde, les radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ possèdent des sections efficaces d'absorption faibles ($\sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}) = 1,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, supposée équivalente à celle du radical propylperoxy et $\sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}) = 2,3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, supposée équivalente à celle du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, mesurée à partir de la 3MB) alors que le radical propionylperoxy possède une section efficace d'absorption plus forte ($\sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2) = 6,71 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$).

Ici également, l'absorbance totale des courbes expérimentales résultant de l'oxydation du propionaldéhyde par le chlore atomique a été décomposée en absorbances dues aux radicaux propionylperoxy, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$, pour déterminer le rapport de branchement α_{123} . Afin de fixer la proportion de radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ formés, nous avons utilisé le rapport de branchement α_{135} :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2) \times \alpha_{123} + \sigma_3 \times (1 - \alpha_{123}) \times \alpha_{135} + \sigma_4 \times (1 - \alpha_{123}) \times (1 - \alpha_{135})$$

Avec $\sigma_3 = \sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO})$

Et $\sigma_4 = \sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO})$

$$\Rightarrow \alpha_{123} = \frac{\sigma_{\text{tot}} - \sigma_3 \times \alpha_{135} - \sigma_4 \times (1 - \alpha_{135})}{\sigma_{207\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2) - \sigma_3 \times \alpha_{135} - \sigma_4 \times (1 - \alpha_{135})}$$

Cinq mesures de α_{123} ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant à la valeur moyenne suivante :

$$\alpha_{123} = (0,88 \pm 0,03)$$

En utilisant le rapport de branchement α_{135} nous avons également pu estimer les rapports de branchement des voies (123b) et (123c)

$$\beta_{123} = \frac{k_{123b}}{k_{123}} = 0,06 \pm 0,02$$

$$\gamma_{123} = \frac{k_{123c}}{k_{123}} = 0,06 \pm 0,02$$

Les spectres des radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ n'étant pas parfaitement connus, nous avons vérifié la cohérence des trois rapports de branchement (α_{123} , β_{123} et γ_{123}) à 240 nm. Ainsi l'absorbance totale à 240 nm, des courbes expérimentales résultant de l'oxydation du propionaldéhyde par le chlore atomique, ont pu être parfaitement simulées avec les rapports de branchement α_{123} , β_{123} et γ_{123} et les sections efficaces d'absorption suivantes : $\sigma_{240\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2) = 3,30 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, $\sigma_{240\text{nm}}(\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}) = 4,23 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, supposée équivalente à celle du radical $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (*Lightfoot et coll. (1992)*) et $\sigma_{240\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}) = 2,46 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, supposée équivalente à celle du radical $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

III.3.5. Amélioration du mécanisme d'oxydation du propionaldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène

Comme lors des études de l'oxydation du pivalaldéhyde et de l'isobutyraldéhyde, notre but était de fournir ici un mécanisme suffisamment complet pour pouvoir simuler les courbes expérimentales obtenues lors de la photolyse du mélange gazeux $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ afin de pouvoir ensuite étudier la réaction du radical propionylperoxyde avec le radical hydroperoxyde. Les réactions présentées dans le **Tableau 15** ont été ajoutées aux réactions présentées dans le **Tableau 11**, nous permettant ainsi de simuler parfaitement les courbes expérimentales (cf. **Figure 25**). Afin de vérifier la validité de ce mécanisme réactionnel, la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical propionylperoxyde k_{127} a été mesurée. Six mesures de k_{127} ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant à la valeur moyenne suivante :

$$k_{127} = (1,67 \pm 0,08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur de la constante de vitesse k_{127} étant en excellent accord avec la mesure effectuée lorsque l'oxydation du propionaldéhyde était initiée par le brome atomique ($k_{127} = 1,68 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ceci nous a permis de valider le mécanisme réactionnel utilisé pour simuler les courbes expérimentales générées par l'oxydation du propionaldéhyde par le chlore atomique en présence d'oxygène.

Figure 25 : Traces expérimentales obtenues, à 207 et 240 nm, suite à la photolyse du mélange gazeux suivant $\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} / \text{O}_2 / \text{N}_2$. L'ajustement de la simulation à la courbe expérimentale est le résultat d'une simulation prenant en compte la formation de 100% de radicaux propionylperoxydes [A], ou de la formation de 88% de radicaux propionylperoxydes, 6% de radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et 6% de radicaux $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ [B]

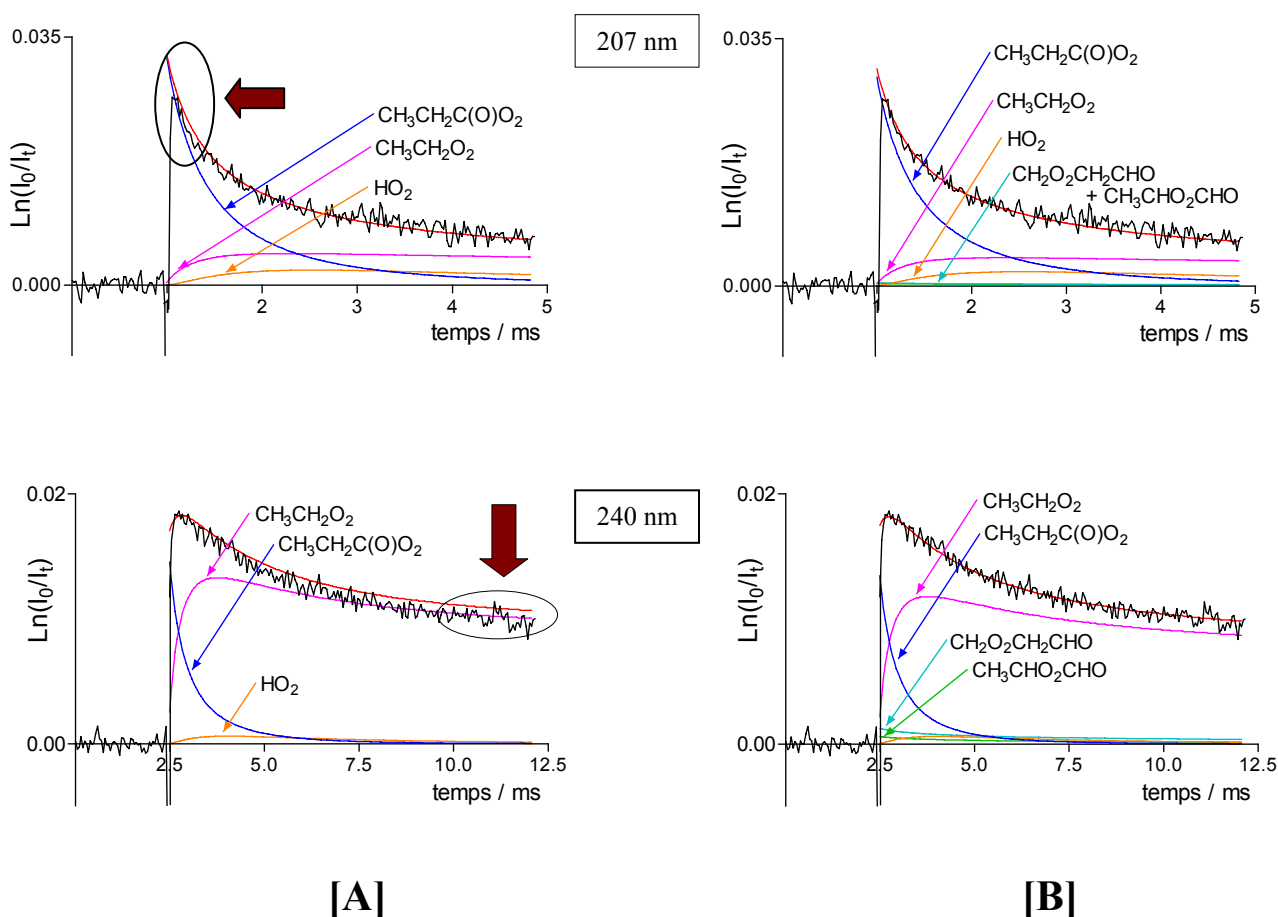


Tableau 15 : Réactions ajoutées au mécanisme réactionnel présenté dans le **Tableau 11** afin de tenir compte de la formation initiale des radicaux $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$

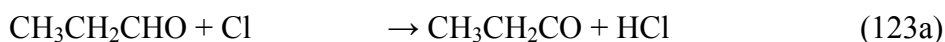
n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
153a	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{153} = 2 \times 10^{-12}$	Ce travail
153b	$\rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CHO} + (\text{CHO})_2\text{CH} + \text{O}_2$	$k_{153a}/k_{153} = 0,5^b$	<i>Wallington et coll. (1992)</i>
154	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow (\text{CHO})_2\text{CH}_2 + \text{HO}_2 + \text{M}$	$k_{154} = 9,7 \times 10^{-15}^b$	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
105a	$2 \text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{O}_2$	$k_{105} = 2 \times 10^{-12}$	Ce travail
105b	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{105a}/k_{105} = 0,5^b$	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
106	$\text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CHO} + \text{M}$	Instantanée	
56	$\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{56} = 5,5 \times 10^{-12}$	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
155a	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{155} = 1,4 \times 10^{-11}^b, c$	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
155b	$\rightarrow (\text{CHO})_2\text{CH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$	$k_{155a}/k_{155} = 0,7^b, c$	<i>Villenave et Lesclaux (1998)</i>
156a	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{156} = 3,5 \times 10^{-13}^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
156b	\rightarrow Produits moléculaires	$k_{156a}/k_{156} = 0,5^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
157	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OOHCH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{157} = 5,2 \times 10^{-12}^c$	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
158a	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{O}_2$	$k_{158} = 2 \times 10^{-12}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
158b	\rightarrow Produits moléculaires	$k_{158a}/k_{158} = 0,5^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
159a	$\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{159} = 1 \times 10^{-11}^b$	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
159b	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_2$	$k_{159a}/k_{159} = 0,35^b$	<i>Tomas et Lesclaux (2000)</i>
160a	$\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOCHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{160} = 3,5 \times 10^{-13}$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
160b	\rightarrow Produits moléculaires	$k_{160a}/k_{160} = 0,5^b$	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>
161	$\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOOHCHO} + \text{O}_2$	$k_{161} = 5,2 \times 10^{-12}^c$	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>

^a unités : en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$

^b Constantes de vitesse non disponibles dans la littérature, que nous avons estimées similaires à celles correspondant aux réactions des radicaux propyl- ou isopropyl-peroxyde.

^c Supposées similaires aux réactions des radicaux acétyl- ou méthyl-peroxyde.

Comme précédemment, nous avons collaboré avec l'équipe de T.J. Wallington (*Le Crâne et coll. (2005)*). Le mélange gazeux utilisé est constitué de propionaldéhyde et de Cl₂ dans 700 Torr de N₂. Ici encore, une absorption résiduelle a été détectée, après la soustraction des contributions de CH₃CH₂C(O)Cl, CH₃CH₂Cl et CO au spectre d'absorbance totale mesuré après la photodissociation du chlore moléculaire, et a été attribuée à la présence des radicaux CH₂ClCH₂CHO et CH₃CHClCHO.



En suivant le taux de formation du CH₃CH₂C(O)Cl par rapport au taux de disparition du propionaldéhyde, le groupe de T.J. Wallington a pu mesurer le rapport de branchement α_{123} :

$$\alpha_{123} = (0,88 \pm 0,05)$$

Nous avons ainsi pu déterminer, avec un excellent accord, le rapport de branchement α_{123} avec deux montages expérimentaux différents ce qui nous permet de valider la valeur de ce rapport de branchement.

- Conclusion -

L'étude des produits formés à partir de l'oxydation du pivalaldéhyde, de l'isobutyraldéhyde et du propionaldéhyde, menée en collaboration le groupe de T.J. Wallington, nous a permis de déterminer que le rapport de branchement de la voie menant à la formation des radicaux acyles était compris entre 0,8 et 0,9.

L'étude de l'oxydation de cétones, structurellement proches des aldéhydes étudiés nous a également permis d'évaluer l'impact des voies complémentaires de la réaction du chlore atomique avec les aldéhydes étudiés, ce qui nous a permis de proposer des mécanismes réactionnels permettant de simuler parfaitement les courbes expérimentales résultant de l'oxydation de l'ensemble des aldéhydes étudiés par le chlore atomique en présence d'oxygène, tout en minimisant les erreurs liées à la formation des radicaux peroxydes formés à partir de la réaction du chlore atomique sur le groupement alkyle R. Ces mécanismes réactionnels nous permettront, ensuite, d'étudier les réactions du radical hydroperoxyde avec le propionylperoxyde, l'isobutyrylperoxyde et le pivaloylperoxyde.

L'étude du spectre d'absorption UV et de la réactivité du radical propionylperoxyde nous a permis confirmer que le groupement alkyle R des radicaux acylperoxydes $RC(O)O_2$ n'a pas d'influence sur les spectres d'absorption UV et sur la réactivité des radicaux acylperoxydes.

Enfin, l'étude des spectres d'absorption UV des radicaux $(CH_3)_2(CH_2O_2)CC(O)R$ (avec $R = CH_3$ ou $(CH_3)_3C$) nous a permis de constater, en comparant ces spectres au spectre d'absorption UV du radical néopentylperoxyde (*Wallington et coll. (1992)*), que le groupement carbonyle ne semble pas avoir d'influence sur les spectres d'absorption UV des radicaux alkylperoxydes lorsque celui-ci est situé en position β (ou plus loin, par extension) du groupement peroxyde contrairement au cas où le groupement peroxyde est situé sur le groupement carbonyle (cela correspond aux spectres d'absorption des radicaux acylperoxydes) ou au cas où le groupement peroxyde est situé en position α du groupement carbonyle (cela correspond aux spectres d'absorption de radicaux cétonylperoxydes).

L'étude de la réactivité des radicaux peroxydes formés par la dégradation des radicaux $(CH_3)_2(CH_2O_2)CC(O)R$ (avec $R = CH_3$ ou $(CH_3)_3C$) semble confirmer la formation de radicaux tertiaires $(CH_3)_2CO_2C(O)R$ (avec $R = CH_3$ ou $(CH_3)_3C$) même si la forme des spectres de ces radicaux est difficile à corréliser avec les spectres du radical acétonylperoxyde présentés dans la littérature (*Bridier et coll. (1993)* et *Nielsen et coll. (2002)*).

Chapitre 4

Etude des Réactions du Radical Hydroperoxyle avec une Série de Radicaux Acylperoxydes

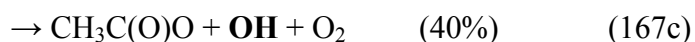
La réaction du radical acétylperoxyle avec le radical hydroperoxyle est-elle un bon modèle pour rendre compte de l'ensemble des réactions des radicaux acylperoxydes avec le radical hydroperoxyle dans les modèles de la chimie atmosphérique ?

- Introduction -

Comme nous l'avons déjà vu dans le **Chapitre 1**, les radicaux acylperoxydes, principalement issus de l'oxydation des aldéhydes par le radical hydroxyle, sont susceptibles de réagir, dans des atmosphères peu polluées, avec le radical hydroperoxyde.

Jusqu'à aujourd'hui, parmi les réactions des radicaux acylperoxydes avec HO₂, seule celle du radical acétylperoxyde a fait l'objet d'une étude poussée (*Tomas et coll. (2001)*, *Moortgat et coll. (1989)*, *Crawford et coll. (1999)*). L'acétaldéhyde étant souvent utilisé comme modèle pour décrire la réactivité des aldéhydes dans les modèles de simulation de la chimie atmosphérique, nous avons choisi d'étudier l'effet de la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle sur la réactivité du radical acétylperoxyde avec le radical hydroperoxyde afin de vérifier si cette réaction est un bon modèle ou non. Ainsi, après avoir étudié les réactions d'oxydation du pivalaldéhyde, de l'isobutyraldéhyde et du propionaldéhyde avec le chlore atomique et proposé des mécanismes réactionnels permettant de simuler parfaitement les courbes expérimentales issues de ces réactions, nous avons étudié les réactions du radical hydroperoxyde avec les radicaux propionylperoxyde (CH₃CH₂C(O)O₂), isobutyroylperoxyde ((CH₃)₂CHC(O)O₂) et pivaloylperoxyde ((CH₃)₃CC(O)O₂).

Récemment, *Hasson et coll. (2004)* ont suggéré que la réaction du radical hydroperoxyde avec le radical acétylperoxyde possédait une troisième voie amenant à la formation du radical hydroxyle, ce qui suggérerait que les réactions des radicaux acylperoxydes avec le radical HO₂ ne sont pas des réactions de terminaison dans les cycles de formation en chaîne de l'ozone troposphérique :



La voie amenant à la formation de radicaux hydroxyle n'ayant pas été déterminée par une mesure directe de ces radicaux mais à partir d'un bilan carboné, il a été nécessaire de vérifier la contribution de la voie (167c) sur la constante de vitesse globale de la réaction (167) à température ambiante et pression atmosphérique. Afin de détecter la présence de

radicaux OH, nous avons développé une méthode originale consistant en l'ajout de benzène dans le milieu réactionnel :



Le choix du benzène se justifie ici car il ne réagit pas initialement avec le chlore atomique dans nos conditions expérimentales, comme il est discuté plus loin. Ainsi, la voie (167c) a pu être explorée en mesurant, à 290 nm, la quantité de radicaux C₆H₆-OH formés. Par la suite, ce travail a été étendu à l'étude des réactions du radical hydroperoxyde avec les radicaux propionylperoxyde, isobutyrylperoxyde et pivaloylperoxyde.

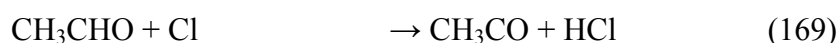
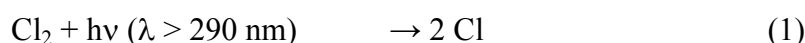
IV.1. Etude de la réaction CH₃C(O)O₂ + HO₂

IV.1.1. Introduction

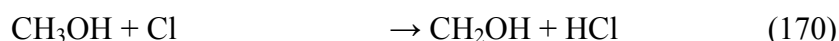
Dans leur étude cinétique et mécanistique de la réaction du radical hydroperoxyde avec le radical acétylperoxyde, *Hasson et coll. (2004)* ont mesuré les rapports de branchement des trois voies de cette réaction. Néanmoins, avec leur montage expérimental, ils n'ont pas pu mesurer de constante de vitesse pour cette réaction. Ainsi, dans un premier temps, nous avons cherché à simuler les courbes expérimentales générées à partir de la dégradation des radicaux hydroperoxydes et acétylperoxydes, en incluant la voie de formation de radicaux hydroxyles suggérée par *Hasson et coll.* dans notre mécanisme. Dans un deuxième temps, ne pouvant pas simuler correctement ces courbes expérimentales avec la nouvelle voie proposée par *Hasson et coll.*, nous avons cherché à mesurer le rapport de branchement menant à la formation des radicaux hydroxyles, en ajoutant du benzène dans le milieu réactionnel afin, dans un troisième temps, de proposer un mécanisme réactionnel permettant de simuler correctement ces courbes expérimentales.

IV.1.2. Impact de la voie menant à la formation du radical OH, sur la réactivité de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$

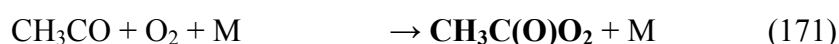
Afin d'étudier la réaction du radical hydroperoxyde avec le radical acétylperoxyde, nous avons utilisé un mélange gazeux ($\text{CH}_3\text{CHO} / \text{CH}_3\text{OH} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$) dont les concentrations étaient les suivantes : $[\text{Cl}_2] = (2-4) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{CHO}] = (0,3-0,6) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{OH}] = (0,2-1,6) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{O}_2] = 2,3 \times 10^{19}$ molécules cm^{-3} , $[\text{N}_2] = 1 \times 10^{18}$ molécules cm^{-3} .



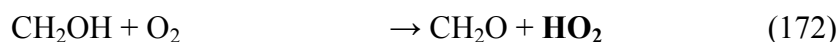
$$k_{169}(298\text{K}) = 7,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



$$k_{170}(298\text{K}) = 5,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



$$k_{171}(298\text{K}) = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



$$k_{172}(298\text{K}) = 9,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$

Afin de connaître précisément les concentrations initiales en radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et HO_2 , il nous a fallu contrôler, avec précision, les concentrations en précurseur (méthanol et acétaldéhyde). Ainsi, nous avons pu nous apercevoir que la concentration en acétaldéhyde calculée à partir du débit d'azote (pour des débits de 1 à 10 sccm) circulant dans un "bulleur" contenant de l'acétaldéhyde maintenu à une température de 273 K différait de la concentration réelle, dans la cellule, d'un facteur 1,7 en la mesurant par spectrométrie d'absorption UV à 280 nm ($\sigma_{280\text{nm}}(\text{CH}_3\text{CHO}) = 4,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, *Finlayson-Pitts et Pitts (1986)*) :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]}{[\text{HO}_2]} = \frac{k_{169}}{k_{170}} \times \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

Lors de nos expériences, nous avons fait varier le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{C(O)O}_2]}{[\text{HO}_2]}$ de 1,5 à 0,375. Nous avons également fait attention à ne pas utiliser une concentration en acétaldéhyde trop élevée afin d'éviter d'éventuelles perturbations liées à la réaction entre l'acétaldéhyde et le radical HO₂ (*Tomas et coll. (2001)*). D'après les études de *Stone et Rowley (2005)* et *Kanno et coll. (2005)*, nous avons également pu vérifier, avec les concentrations en méthanol utilisées, que la concentration du complexe HO₂-CH₃OH représentait moins de 1% de la concentration totale en radicaux HO₂, ce qui nous permet d'éviter les complications liées aux réactions du complexe HO₂-CH₃OH. Notons que toutes ces vérifications ont été effectuées pour l'ensemble de l'étude des réactions du radical HO₂ avec les radicaux acylperoxyles.

Nous avons utilisé le mécanisme chimique présenté dans le **Tableau 16** avec les rapports de branchement proposés par *Hasson et coll. (2004)* (pour la réaction CH₃C(O)O₂ + HO₂) afin de tenter de simuler les courbes expérimentales, à 207 nm et 240 nm (cf. **Figure 26**). Nous avons mesuré la constante de vitesse de la réaction de l'acétylperoxyyle avec HO₂ à 207 nm car, à cette longueur d'onde, les concentrations et les sections efficaces d'absorption de ces radicaux dominant celles de toutes les autres espèces absorbant simultanément dans le milieu réactionnel. Cet écart entre l'absorbance due aux radicaux acétylperoxyles et HO₂ et l'absorbance due aux autres radicaux permet de générer des traces expérimentales avec une forte décroissance initiale (cf. **Figure 26**) adaptée à la détermination de la constante de vitesse k_{167} . Ainsi, la constante de vitesse k_{167} , à température ambiante et pression atmosphérique, est supérieure à $1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Tomas et coll. (2001)*), car la voie de formation de radicaux OH amène à la formation de radicaux méthylperoxyles, acétylperoxyles et HO₂ supplémentaires, nécessitant d'augmenter la constante de vitesse k_{167} pour pouvoir simuler correctement les courbes expérimentales à 207 nm. Ainsi dix mesures de k_{167} ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant à la valeur moyenne de $(2,19 \pm 0,15) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour $\gamma_{167}(\text{OH}) = 0,40$ (avec $\gamma_{167}(\text{OH}) = k_{167c} / k_{167}$). Ainsi, nous avons pu simuler les courbes expérimentales, à 207 nm, avec la nouvelle voie 167c tout aussi bien qu'avec le mécanisme ne prenant pas en compte la voie amenant à la formation de radicaux OH (avec $k_{167} = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\gamma_{167}(\text{OH}) = 0$ (*Tomas et coll. (2001)*)).

Tableau 16 : Mécanisme chimique utilisé pour simuler les courbes expérimentales obtenues à partir de la photolyse d'un mélange de Cl₂ / CH₃CHO / CH₃OH / N₂ / O₂ à 298 K.

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
172	2 CH ₃ C(O)O ₂ → 2 CH ₃ C(O)O + O ₂	k ₁₇₂ = 1,54 × 10 ⁻¹¹	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
173	CH ₃ C(O)O + M → CH ₃ + CO ₂ + M	Décomposition thermique rapide	<i>Lightfoot et coll. (1992)</i>
10	CH ₃ + O ₂ + M → CH ₃ O ₂ + M	k ₁₀ = 1,8 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson (1997)</i>
11a	2 CH ₃ O ₂ → 2 CH ₃ O + O ₂	k ₁₁ = 3,5 × 10 ⁻¹³	<i>Tyndall et coll. (2001)</i>
11b	→ CH ₃ OH + CH ₂ O + O ₂	k _{11a} /k ₁₁ = 0,37	<i>Tyndall et coll. (2001)</i>
12	CH ₃ O + O ₂ → CH ₂ O + HO ₂	k ₁₂ = 1,92 × 10 ⁻¹⁵	<i>Atkinson (1997)</i>
13	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	k ₁₀ = 3 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
174a	CH ₃ C(O)O ₂ + CH ₃ O ₂ → CH ₃ C(O)O + CH ₃ O + O ₂	k ₁₇₄ = 1,25 × 10 ⁻¹¹	<i>Tyndall et coll. (2001)</i>
174b	→ CH ₃ C(O)OH + CH ₂ O + O ₂	k _{174a} /k ₁₇₄ = 0,9	<i>Tyndall et coll. (2001)</i>
167a	CH ₃ C(O)O ₂ + HO ₂ → CH ₃ C(O)OOH + O ₂	k ₁₆₇ = 1,5 × 10 ⁻¹¹	Ce travail
167b	→ CH ₃ C(O)OH + O ₃	k _{167b} /k ₁₆₇ = 0,2	<i>Tomas et coll. (2001)</i>
167c	→ CH ₃ C(O)O + OH + O ₂	k _{167c} /k ₁₆₇ < 0,1	Ce travail
19	CH ₃ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ OOH + O ₂	k ₁₉ = 5,2 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
175	CH ₃ CHO + OH → CH ₃ CO + H ₂ O	k ₁₇₅ = 1,49 × 10 ⁻¹¹	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
176	CH ₃ OH + OH → CH ₂ OH + H ₂ O	k ₁₇₆ = 9,4 × 10 ⁻¹³	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
171	CH ₃ CO + O ₂ + M → CH ₃ C(O)O ₂ + M	k ₁₇₁ = 5 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>
172	CH ₂ OH + O ₂ → CH ₂ O + HO ₂	k ₁₇₂ = 9,6 × 10 ⁻¹²	<i>Atkinson et coll. (1999)</i>

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹

Figure 26 : Traces expérimentales obtenues à 207 nm ([A] : 12,5 ms) et 240 nm ([B] : 12,5 ms et [C] : 500 ms) par photolyse d'un mélange gazeux de $\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CHO} / \text{CH}_3\text{OH} / \text{O}_2 / \text{N}_2$ à 298 K. Les courbes en trait plein sont le résultat d'une simulation obtenue à partir du mécanisme présenté **Tableau 16** avec $\gamma_{167}(\text{OH}) = 0,40$ et $k_{167} = 2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

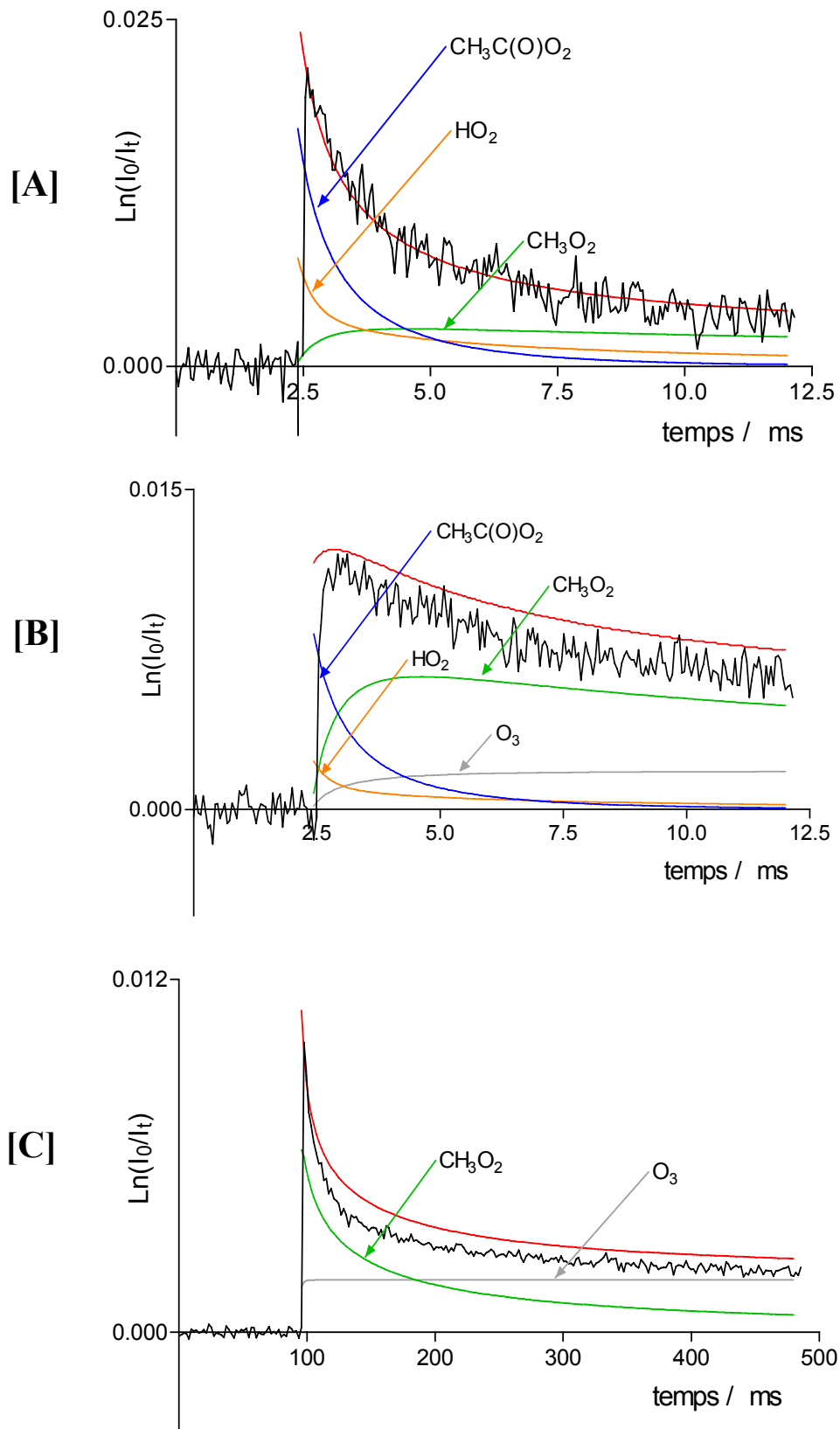
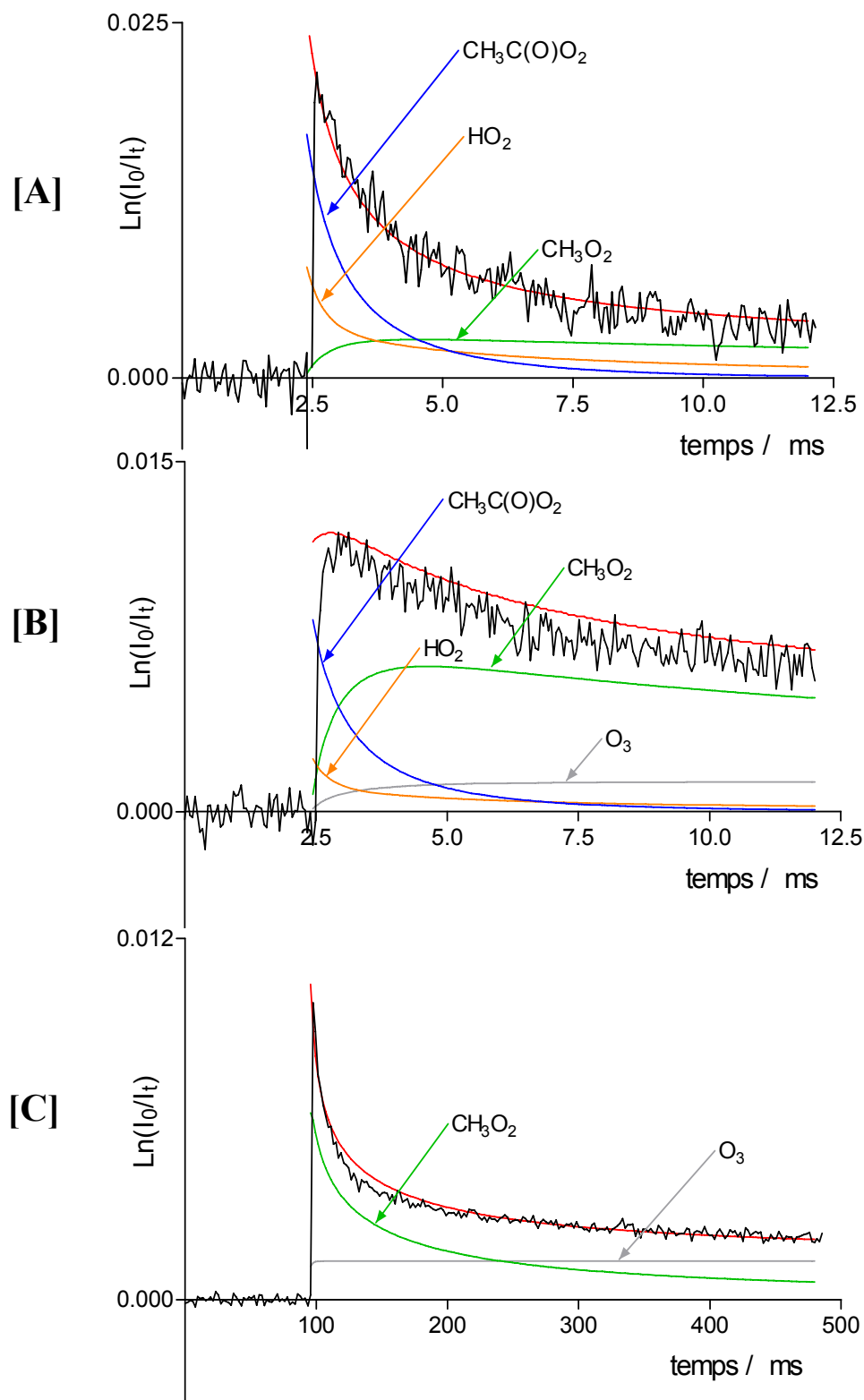


Figure 27 : Traces expérimentales obtenues à 207 nm ([A] : 12,5 ms) et 240 nm ([B] : 12,5 ms et [C] : 500 ms) par photolyse d'un mélange gazeux de $\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CHO} / \text{CH}_3\text{OH} / \text{O}_2 / \text{N}_2$ à 298 K. Les courbes en trait plein sont le résultat d'une simulation obtenue à partir du mécanisme présenté **Tableau 16** avec $\gamma_{167}(\text{OH}) = 0,40$ et $k_{167} = 2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\beta_{167} = k_{167b}/k_{167} = 0,12$.



Cependant, comme on peut le remarquer sur la **Figure 26 [B]** et **[C]**, malgré le bruit les courbes expérimentales n'ont pas pu être simulées correctement avec le mécanisme prenant en compte la voie de formation du radical OH à hauteur de 40%. En effet, en augmentant la constante de vitesse k_{167} , cela nous conduit, pour un même jeu de valeurs de concentrations initiales et de rapport de branchement amenant à la formation d'ozone ($\beta_{167} = 0,2$), à produire une quantité plus importante d'ozone. Par conséquent, pour pouvoir simuler correctement les courbes expérimentales obtenues à 240 nm sur 500 ms, il faudrait diminuer le rapport de branchement β_{167} . Cependant, comme on peut le remarquer sur la **Figure 27**, cela ne nous permet toujours pas de simuler correctement les courbes expérimentales obtenues à 240 nm sur 12,5 ms car, en plus du radical OH, la voie (167c) amène à la production de radicaux méthylperoxydes.

Ainsi, les courbes expérimentales obtenues à 207 nm et 240 nm n'ont pas pu être simulées correctement avec ces paramètres (en maintenant $\gamma_{167}(\text{OH})$ à 0,40). Nous avons donc cherché à quantifier la voie amenant à la formation de radicaux OH en ajoutant du benzène dans notre mélange réactionnel ($\text{CH}_3\text{CHO} / \text{CH}_3\text{OH} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$) pour faire réagir le radical OH avec celui-ci afin de détecter la présence de radicaux hydroxycyclohexadienyles ($\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$) à 290 nm :

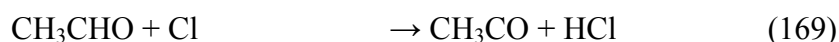
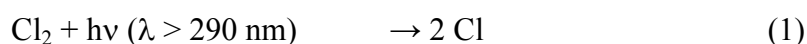


Ainsi en quantifiant la voie amenant à la formation éventuelle de radicaux OH, nous pourrions, ensuite, mesurer la constante de vitesse de la réaction entre le radical acétylperoxyde et le radical hydroperoxyde ainsi que le rapport de branchement amenant à la formation d'ozone.

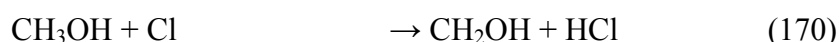
IV.1.3. Etude de la voie menant à la formation du radical OH

Afin de mesurer le rapport de branchement $\gamma_{167}(\text{OH})$, nous avons utilisé un mélange gazeux ($\text{CH}_3\text{CHO} / \text{CH}_3\text{OH} / \text{benzène} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$) dont les concentrations étaient les suivantes : $[\text{Cl}_2] = (2\text{-}4) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{CHO}] = (0,3\text{-}0,6) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{OH}] = (0,2\text{-}1,0) \times 10^{16}$ molécules cm^{-3} , $[\text{benzène}] = 2 \times 10^{18}$ molécules cm^{-3} , $[\text{O}_2] = (1,5\text{-}3) \times 10^{18}$ molécules cm^{-3} , $[\text{N}_2] = 1,9 \times 10^{19}$ molécules cm^{-3} . Les concentrations en précurseurs (CH_3CHO , CH_3OH et benzène) ont été choisies de sorte que le chlore atomique réagisse

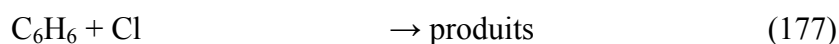
principalement avec le méthanol et l'acétaldéhyde (> 99%) et que les radicaux OH réagissent principalement avec le benzène pour former les radicaux C₆H₆-OH (> 95%). Les concentrations en oxygène ont été choisies de telle sorte que chaque atome de chlore forme un radical peroxy en quelques microsecondes mais aussi afin de favoriser la formation du radical C₆H₆-OH dans l'équilibre (178).



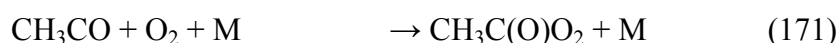
$$k_{169}(298\text{K}) = 7,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



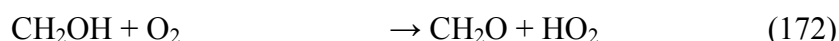
$$k_{170}(298\text{K}) = 5,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



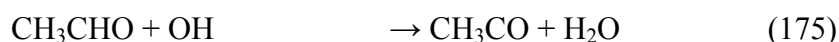
$$k_{177}(298\text{K}) = 1,3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Shi et Bernhard (1997))}$$



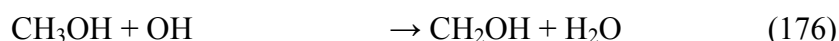
$$k_{171}(298\text{K}) = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



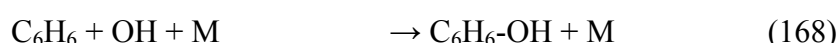
$$k_{172}(298\text{K}) = 9,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



$$k_{175}(298\text{K}) = 1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



$$k_{176}(298\text{K}) = 9,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



$$k_{168}(298\text{K}) = 1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Lay et coll. (1996))}$$



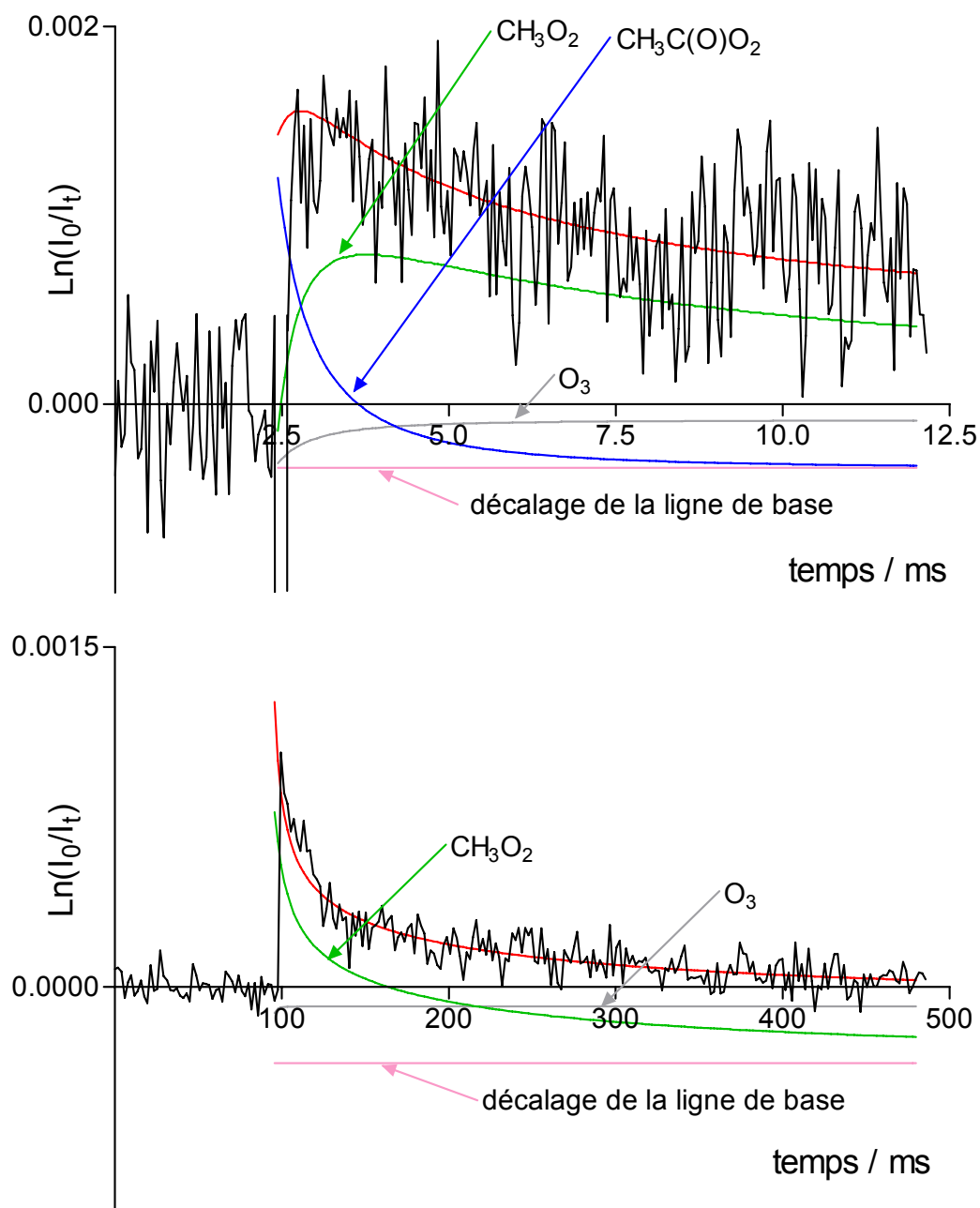
$$K_{178}(298\text{K}) = 2,62 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ (Raoult et coll. (2004))}$$

Afin de détecter le radical C₆H₆-OH, nous avons choisi comme longueur d'onde d'analyse 290 nm car cela correspond à un bon compromis entre la faible absorption des radicaux peroxy (*Tyndall et coll. (2001)*) et la forte absorption du radical C₆H₆-OH ($\sigma_{290\text{nm}}(\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}) = 8,91 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ (*Johnson et coll. (2002)*)). Le chlore

moléculaire et l'acétaldéhyde absorbant à 290 nm, nous avons tenu compte de leur disparition partielle initiale par un décalage de la ligne de base dans les simulations de nos courbes expérimentales enregistrées à cette longueur d'onde (cf. **Figure 28**). Par la suite, le décalage a été pris en compte dans l'ensemble des expériences relatives aux réactions des acylperoxydes avec HO₂, effectuées à 290 nm.

Nous avons également effectué des expériences avec le mélange gazeux en absence de méthanol : CH₃CHO / benzène / Cl₂ / O₂ / N₂. Nous avons ainsi remarqué l'apparition d'une absorbance supplémentaire qui n'est ni due à la réaction du chlore atomique avec le benzène seul ni due à la seule photodissociation du benzène. En effet, nous avons vérifié que la photodissociation du benzène n'avait pas lieu dans nos conditions expérimentales en mesurant qu'il n'y avait pas d'absorption détectée lors de la photolyse du mélange gazeux benzène / O₂ / N₂ sans chlore moléculaire. Nous avons également vérifié que cette absorption était indépendante de la quantité de chlore présente dans le milieu réactionnel (l'absorbance observée reste inchangée lorsque l'on double la quantité de chlore dans le milieu réactionnel). Nous avons également vérifié que cette absorption supplémentaire ne provenait pas de radicaux, engendrés en faible quantité, par la réaction d'oxydation du seul benzène par le chlore atomique. En effet, comme *Berho (1998)*, nous nous sommes aperçus, en utilisant le mélange benzène / Cl₂ / O₂ / N₂, que la section efficace d'absorption correspondant à l'absorbance totale à 290 nm, des composés absorbant dans le milieu réactionnel, était de l'ordre de 10⁻¹⁸ cm² molécule⁻¹, ce qui ne nous permettait pas de rendre compte de l'absorption supplémentaire observée sur les courbes expérimentales issues de l'oxydation de l'acétaldéhyde par le chlore atomique en présence de benzène. Afin de pouvoir simuler correctement les courbes expérimentales issues de l'oxydation de l'acétaldéhyde et du méthanol par le chlore atomique en présence de benzène (cf. **Figure 29**), nous avons finalement intégré cette absorbance supplémentaire (AS) dans notre mécanisme.

Figure 28 : Traces expérimentales enregistrées à 290 nm (sur 12,5 ms et 500 ms), suite à la photolyse d'un mélange gazeux composé de CH_3CHO / CH_3OH / Cl_2 / O_2 / N_2 à 298 K. Notons le faible rapport signal sur bruit des courbes expérimentales sur des temps courts, du à la faible valeur de l'absorbance initiale totale.



Ainsi, en prenant en compte les corrections que nous avons exposé précédemment, nous avons pu mieux simuler les courbes expérimentales obtenues à partir de la photolyse du mélange CH₃CHO / CH₃OH / benzène / Cl₂ / O₂ / N₂. Comme on peut le remarquer sur la **Figure 29**, nous avons une absorbance supplémentaire au temps initial qui ne peut pas être due à la voie (167c) car le radical C₆H₆-OH est produit après la formation initiale des radicaux acétylperoxy et HO₂ et non au temps initial. Afin de palier le faible rapport signal sur bruit des courbes expérimentales, nous avons aussi vérifié l'ensemble des paramètres cinétiques en enregistrant des traces expérimentales (sans benzène) à 207 nm et 240 nm où le rapport signal sur bruit est trois fois plus élevé.

Finalement, nous avons pu extraire une limite haute pour la valeur du rapport de branchement $\gamma_{168}(\text{OH})$. En effet, au delà de 10% pour la voie de formation du radical OH, les courbes expérimentales ne peuvent plus être simulées correctement (cf. **Figure 29**) en utilisant le mécanisme présenté dans les **Tableaux 16** et **17**.

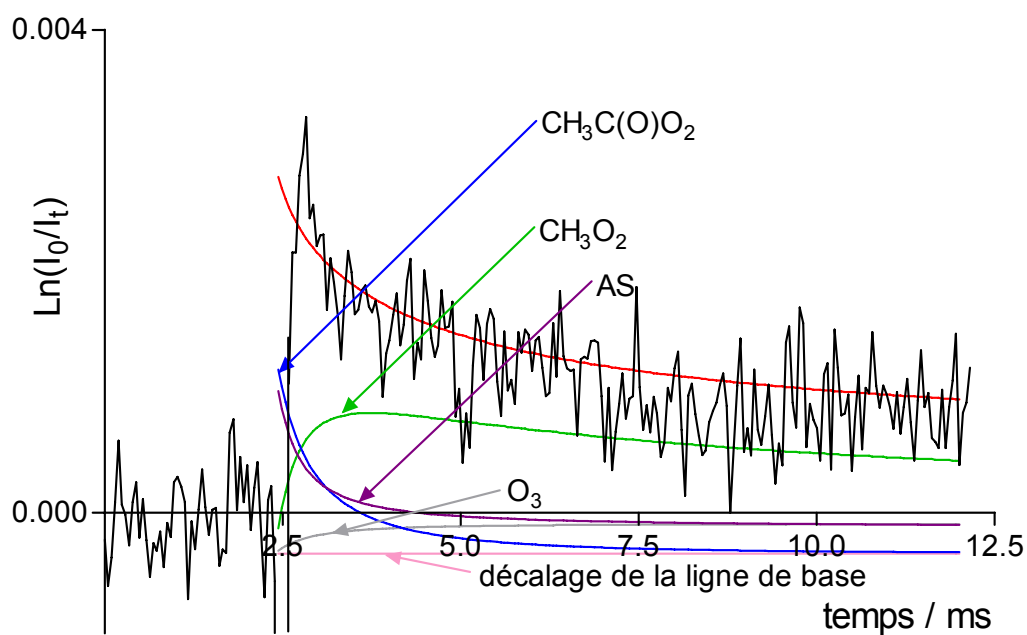
$$\gamma_{167}(\text{OH}) < 0,10$$

Tableau 17 : Réactions ajoutées au mécanisme chimique présenté dans le **Tableau 16** pour simuler les courbes expérimentales obtenues à partir de la photolyse d'un mélange de Cl₂ / CH₃CHO / CH₃OH / benzène / N₂ / O₂ à 298 K.

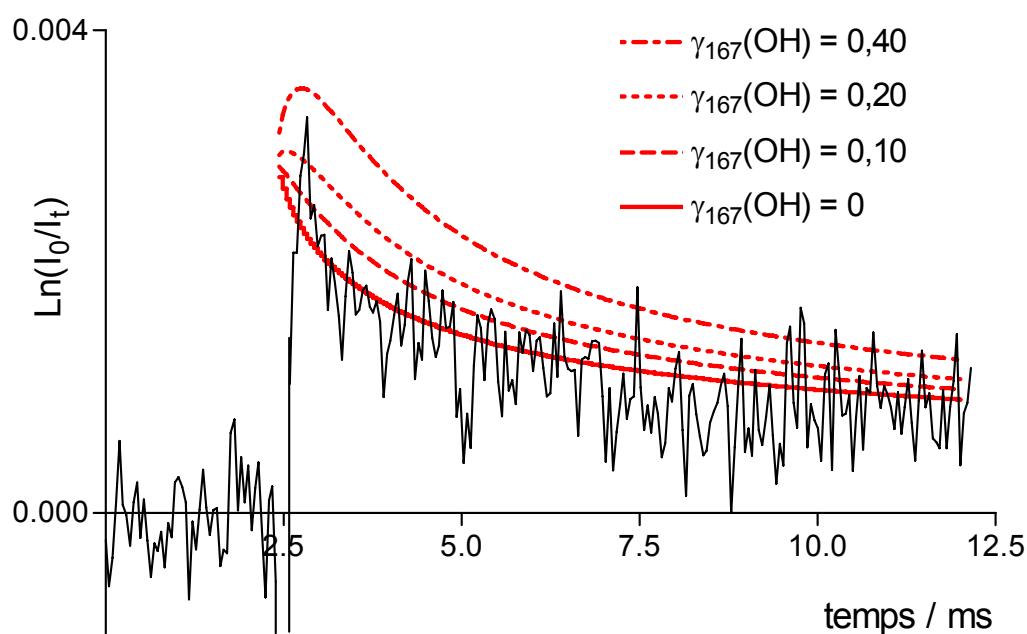
n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
168	C ₆ H ₆ + OH + M → C ₆ H ₆ -OH + M	k ₁₆₈ = 1,2 × 10 ⁻¹²	<i>Lay et coll. (1996)</i>
178	C ₆ H ₆ -OH + O ₂ → adduit	k ₁₇₈ = 1,31 × 10 ⁻¹⁵	<i>Raoult et coll. (2004)</i>
-178	adduit → C ₆ H ₆ -OH + O ₂	k ₋₁₇₈ = 5 × 10 ³	<i>Raoult et coll. (2004)</i>
179	2 C ₆ H ₆ -OH → produits	k ₁₇₉ = 2,8 × 10 ⁻¹¹	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
180	C ₆ H ₆ -OH + OH → produits	k ₁₈₀ = 1-5 × 10 ⁻¹⁰	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
181	C ₆ H ₆ -OH + HO ₂ → produits	k ₁₈₁ = 1-10 × 10 ⁻¹¹	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
182	C ₆ H ₆ -OH + adduit → produits	k ₁₈₂ = 1-10 × 10 ⁻¹¹	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
183	C ₆ H ₆ -OH + CH ₃ C(O)O ₂ → produits	k ₁₈₃ = 1-10 × 10 ⁻¹¹	<i>Villenave et coll. (1998)</i>
184	2 adduit → produits	k ₁₈₄ = 1-2 × 10 ⁻¹²	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
185	adduit + HO ₂ → produits	k ₁₈₅ = 5-20 × 10 ⁻¹²	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
186	CH ₃ C(O)O ₂ + adduit → produits	k ₁₈₆ = 5-20 × 10 ⁻¹²	<i>Villenave et coll. (1998)</i>
187	CH ₃ O ₂ + adduit → produits	k ₁₈₇ = 1-2 × 10 ⁻¹²	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ sauf k₋₁₇₈ en s⁻¹

Figure 29 : Traces expérimentales obtenues à 290 nm, par photolyse d'un mélange gazeux de CH_3CHO / CH_3OH / benzène / Cl_2 / O_2 / N_2 à 298 K. **[A]** : la simulation de la courbe expérimentale est obtenue en intégrant le mécanisme présenté **Tableaux 16** et **17** avec $\gamma_{167}(\text{OH}) = 0$. **[B]** : la simulation de la courbe expérimentale est obtenue en intégrant mécanisme présenté **Tableaux 16** et **17** mais en faisant varier $\gamma_{167}(\text{OH})$ de 0,40 à 0.



[A]



[B]

IV.1.4. Détermination de la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ et du rapport de branchement de la voie amenant à la formation d'ozone

Ayant déterminé une limite haute pour la valeur du rapport de branchement $\gamma_{167}(\text{OH})$, nous avons utilisé cette valeur pour mesurer la constante de vitesse k_{167} et le rapport de branchement de la voie amenant à la formation de l'ozone β_{167} en simulant, à nouveau, les courbes expérimentales obtenues, à 207 nm et 240 nm, (cf. **Figure 30**) par la photolyse du mélange $\text{CH}_3\text{CHO} / \text{CH}_3\text{OH} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ (cf. partie IV.1.1.). Nous avons utilisé le mécanisme chimique présenté dans le **Tableau 16**, afin de mesurer la constante de vitesse k_{167} à 207 nm et le rapport de branchement β_{167} à 240 nm (car l'ozone absorbe fortement à cette longueur d'onde). Ainsi dix mesures de k_{167} et de β_{167} (pour $\gamma_{167}(\text{OH}) = 0,10$) ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant aux valeurs moyennes suivantes :

$$k_{167}(298\text{K}) = (1,56 \pm 0,07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\beta_{167}(298\text{K}) = (0,20 \pm 0,01)$$

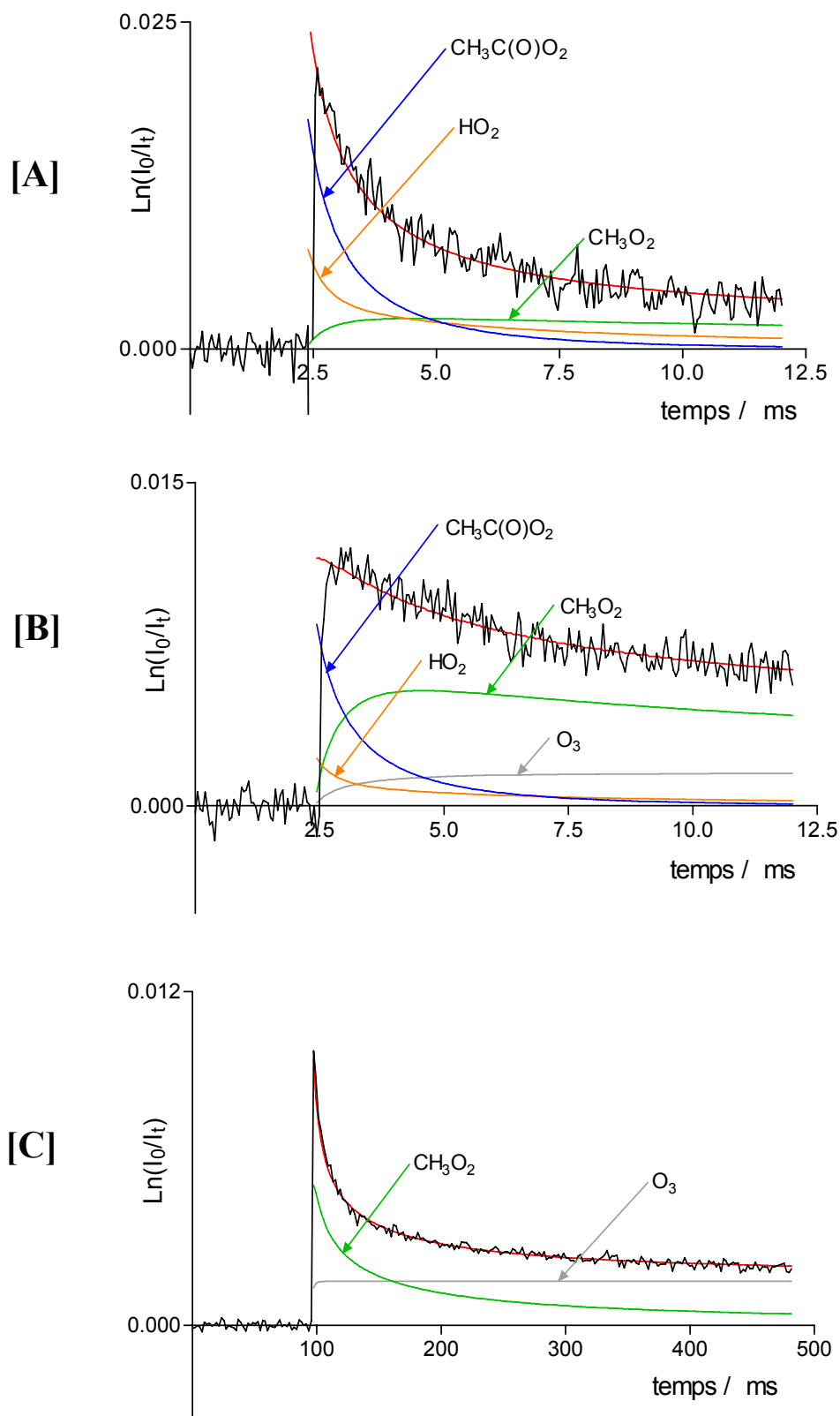
A 240 nm, en maintenant le rapport de branchement $\beta_{167}(298\text{K})$ à 0,20, nous avons fait la démarche inverse en mesurant le rapport de branchement $\gamma_{167}(\text{OH})$ simulant aux mieux les courbes expérimentales. Dix mesures de $\gamma_{167}(\text{OH})$ ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant à la valeur moyenne suivante :

$$\gamma_{167}(\text{OH}) = (0,05 \pm 0,04)$$

$$k_{167}(298\text{K}) = (1,50 \pm 0,08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (pour } \gamma_{167}(\text{OH}) = 0,05 \text{ à } 207 \text{ nm)}$$

Cette valeur du rapport de branchement $\gamma_{167}(\text{OH})$ est en excellent accord avec l'évaluation de ce rapport de branchement obtenue en utilisant le benzène, et confirme que ce rapport de branchement est inférieur à 0,10. Cependant, une telle valeur n'a que très peu d'influence sur les simulations des courbes expérimentales, ce qui explique l'excellent accord entre nos valeurs du rapport de branchement β_{168} et de la constante de vitesse k_{167} et celles mesurées par *Tomas et coll. (2001)* avec le même appareillage.

Figure 30 : Traces expérimentales obtenues à 207 nm ([A] : 12,5 ms) et 240 nm ([B] : 12,5 ms et [C] : 500 ms) suite photolyse d'un mélange gazeux de Cl₂ / CH₃CHO / CH₃OH / O₂ / N₂ à 298 K. Les courbes en trait plein sont le résultat d'une simulation obtenue à partir du mécanisme présenté **Tableau 16** avec $\gamma_{167}(\text{OH}) = 0,05$ et $k_{167} = 1,50 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



IV.2. Etude des réactions du radical hydroperoxyde avec les radicaux propionylperoxyde, isobutyrylperoxyde et pivaloylperoxyde

IV.2.1. Introduction

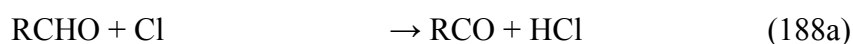
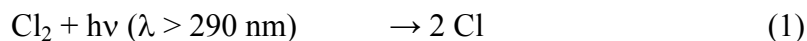
Lors de cette étude, nous avons utilisé la même démarche expérimentale que celle décrite lors de l'étude de la réaction du radical hydroperoxyde avec le radical acétylperoxyde. Ainsi, dans un premier temps, nous avons cherché à mesurer le rapport de branchement amenant à la formation de radicaux OH des réactions du radical hydroperoxyde avec une série de radicaux acylperoxydes (le propionylperoxyde, l'isobutyrylperoxyde et le pivaloylperoxyde) en ajoutant du benzène dans le milieu réactionnel. La détermination de ce rapport de branchement nous a permis, ensuite, de mesurer, à 207 nm et 240 nm, la constante de vitesse de ces réactions et le rapport de branchement de la voie amenant à la formation d'ozone.

IV.2.2. Détermination de la voie amenant à la formation de radicaux OH dans les réactions du radical HO₂ avec une série de radicaux acylperoxydes

Afin de mesurer le rapport de branchement de la voie amenant à la formation de radicaux OH, nous avons utilisé un mélange gazeux composé de RCHO / CH₃OH / benzène / Cl₂ / O₂ / N₂ (avec R = CH₃CH₂ ou (CH₃)₂CH ou (CH₃)₃C) dont les concentrations étaient les suivantes : [Cl₂] = (2-4) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [CH₃CH₂CHO] = (0,3-0,6) × 10¹⁶ molécules cm⁻³ ou [(CH₃)₂CHCHO] = (0,3-0,6) × 10¹⁶ molécules cm⁻³ ou [(CH₃)₃CCHO] = (0,5-1,0) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [CH₃OH] = (0,3-3,0) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [benzène] = 2 × 10¹⁸ molécules cm⁻³, [O₂] = (1,5-3,0) × 10¹⁸ molécules cm⁻³, [N₂] = 1,9 × 10¹⁹ molécules cm⁻³.

Malheureusement, dans le cas du pivalaldéhyde, les courbes expérimentales obtenues pour de telles concentrations d'oxygène n'ont pas pu être convenablement exploitées. En effet, afin d'éviter la réaction entre le chlore moléculaire et le radical tertbutyle (*Timonen et Gutman (1986)*), des concentrations élevées en oxygène ([O₂] = 2,3 × 10¹⁹ molécules cm⁻³) sont nécessaires pour former le radical tertbutylperoxyde ((CH₃)₃CO₂). Néanmoins, avec une concentration en oxygène élevée, l'équilibre (178) est déplacé vers la formation de l'adduit C₆H₆(OH)O₂ ce qui ne nous permet plus de détecter la présence de radicaux C₆H₆-OH pour

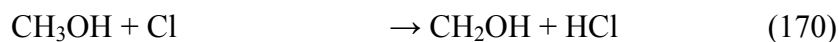
des valeurs du rapport de branchement amenant à la formation de radicaux OH inférieures à 0,30. Or, comme nous le verrons dans la partie IV.2.3., de telles valeurs de rapport de branchement ont pu être facilement écartées en exploitant les courbes expérimentales à 207 nm et 240 nm (enregistrées pour des expériences sans benzène).



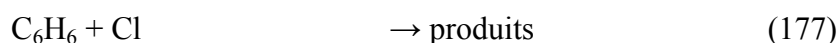
$$k_{188}(298\text{K}) = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ullerstam et coll. (2001))} \quad \text{pour } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$$

$$k_{188}(298\text{K}) = 1,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ullerstam et coll. (2001))} \quad \text{pour } (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$$

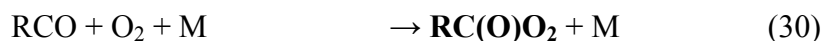
$$k_{188}(298\text{K}) = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ullerstam et coll. (2001))} \quad \text{pour } (\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$$



$$k_{170}(298\text{K}) = 5,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$

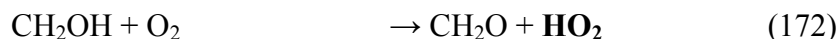


$$k_{177}(298\text{K}) = 1,3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Shi et Bernhard (1997))}$$

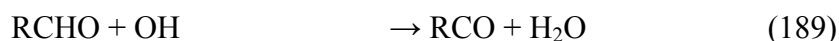


$$k_{30}(298\text{K}) = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))} \text{ ,supposé équivalent}$$

supposée équivalente à la réaction du radical acétyle)



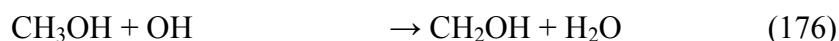
$$k_{172}(298\text{K}) = 9,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



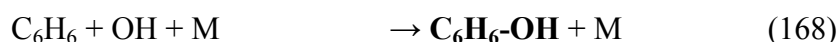
$$k_{189}(298\text{K}) = 2,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Thévenet et coll. (2000))} \quad \text{pour } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$$

$$k_{189}(298\text{K}) = 2,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Thévenet et coll. (2000))} \quad \text{pour } (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$$

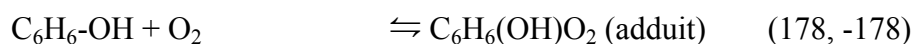
$$k_{189}(298\text{K}) = 3,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Thévenet et coll. (2000))} \quad \text{pour } (\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$$



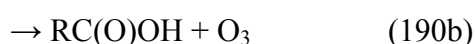
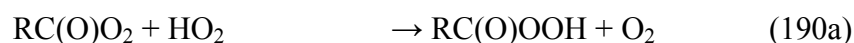
$$k_{176}(298\text{K}) = 9,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson et coll. (1999))}$$



$$k_{168}(298\text{K}) = 1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Lay et coll. (1996))}$$



$$K_{178}(298\text{K}) = 2,62 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ (Raoult et coll. (2004))}$$



Comme dans le cas de l'étude de la réaction du radical acétylperoxy avec le radical hydroperoxy, les concentrations en radicaux RC(O)O_2 et HO_2 ont été fixées en contrôlant précisément les concentrations de leurs précurseurs :

$$\frac{[\text{RC(O)O}_2]}{[\text{HO}_2]} = \frac{\alpha_{188} \times k_{188}}{k_{170}} \times \frac{[\text{RCHO}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

$$\text{Avec } \alpha_{188} = \frac{k_{188\text{a}}}{k_{188}}$$

Ainsi, nous avons fait varier le rapport $\frac{[\text{RC(O)O}_2]}{[\text{HO}_2]}$ de 0,2 à 3,0.

Comme dans le cas de l'acétaldéhyde, nous avons tenu compte de l'absorbance supplémentaire au temps initial afin de pouvoir simuler les traces expérimentales issues de la photolyse du mélange gazeux $\text{RCHO} / \text{CH}_3\text{OH} / \text{benzène} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2$ ou $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$) (cf. **Figures 31** et **32**). Ainsi, nous avons pu déterminer le rapport de branchement $\gamma_{190}(\text{OH})$ ($= k_{190\text{c}} / k_{190}$) des réactions du radical hydroperoxy avec les radicaux propionylperoxy et isobutyroylperoxy en utilisant les mécanismes présentés dans les **Tableaux 11, 15** et **8, 9** (cf. **Chapitre 3**) et auxquels on a ajouté les réactions présentées dans le **Tableau 18** :

Pour $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ $\gamma_{190}(\text{OH}) \leq 0,10 \pm 0,05$

Pour $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ $\gamma_{190}(\text{OH}) \leq 0,10 \pm 0,05$

Tableau 18 : Réactions ajoutées aux mécanismes réactionnels présentés dans les **Tableaux 8, 9 et 11, 15** afin de pouvoir simuler les courbes expérimentales obtenues à partir de la photolyse du mélange composé de Cl₂ / RCHO / CH₃OH / N₂ / O₂ à 298 K (pour R = CH₃CH₂ ou (CH₃)₂CH).

n°	Réactions	Constantes de vitesse ^a	Références
168	C ₆ H ₆ + OH + M → C ₆ H ₆ -OH + M	k ₁₆₈ = 1,2 × 10 ⁻¹²	<i>Lay et coll. (1996)</i>
178	C ₆ H ₆ -OH + O ₂ → adduit	k ₁₇₈ = 1,31 × 10 ⁻¹⁵	<i>Raoult et coll. (2004)</i>
-178	adduit → C ₆ H ₆ -OH + O ₂	k ₋₁₇₈ = 5 × 10 ³	<i>Raoult et coll. (2004)</i>
179	2 C ₆ H ₆ -OH → produits	k ₁₇₉ = 2,8 × 10 ⁻¹¹	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
180	C ₆ H ₆ -OH + OH → produits	k ₁₈₀ = 1-5 × 10 ⁻¹⁰	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
181	C ₆ H ₆ -OH + HO ₂ → produits	k ₁₈₁ = 1-10 × 10 ⁻¹¹	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
182	C ₆ H ₆ -OH + adduit → produits	k ₁₈₂ = 1-10 × 10 ⁻¹¹	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
191	C ₆ H ₆ -OH + RC(O)O ₂ → produits	k ₁₉₁ = 1-10 × 10 ⁻¹¹	<i>Villenave et coll. (1998)</i>
184	adduit + adduit → produits	k ₁₈₄ = 1-2 × 10 ⁻¹²	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
185	adduit + HO ₂ → produits	k ₁₈₅ = 5-20 × 10 ⁻¹²	<i>Johnson et coll. (2002)</i>
192	RC(O)O ₂ + adduit → produits	k ₁₉₂ = 5-20 × 10 ⁻¹²	<i>Villenave et coll. (1998)</i>
193	RO ₂ + adduit → produits	k ₁₉₃ = 1-2 × 10 ⁻¹²	<i>Villenave et Lesclaux (1996)</i>

^a unités : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ sauf k₋₁₇₈ en s⁻¹

Figure 31 : Traces expérimentales obtenues à 290 nm, suite à la photolyse d'un mélange gazeux composé de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ / CH_3OH / benzène / Cl_2 / O_2 / N_2 à 298 K. **[A]** : la simulation de la courbe expérimentale est obtenue en intégrant le mécanisme présenté **Tableaux 11, 15 et 18** avec $\gamma_{190}(\text{OH}) = 0,10$. **[B]** : la simulation à la courbe expérimentale est obtenue à partir du mécanisme présenté **Tableaux 11, 15 et 18** mais en faisant varier $\gamma_{190}(\text{OH})$ de 0,40 à 0,05.

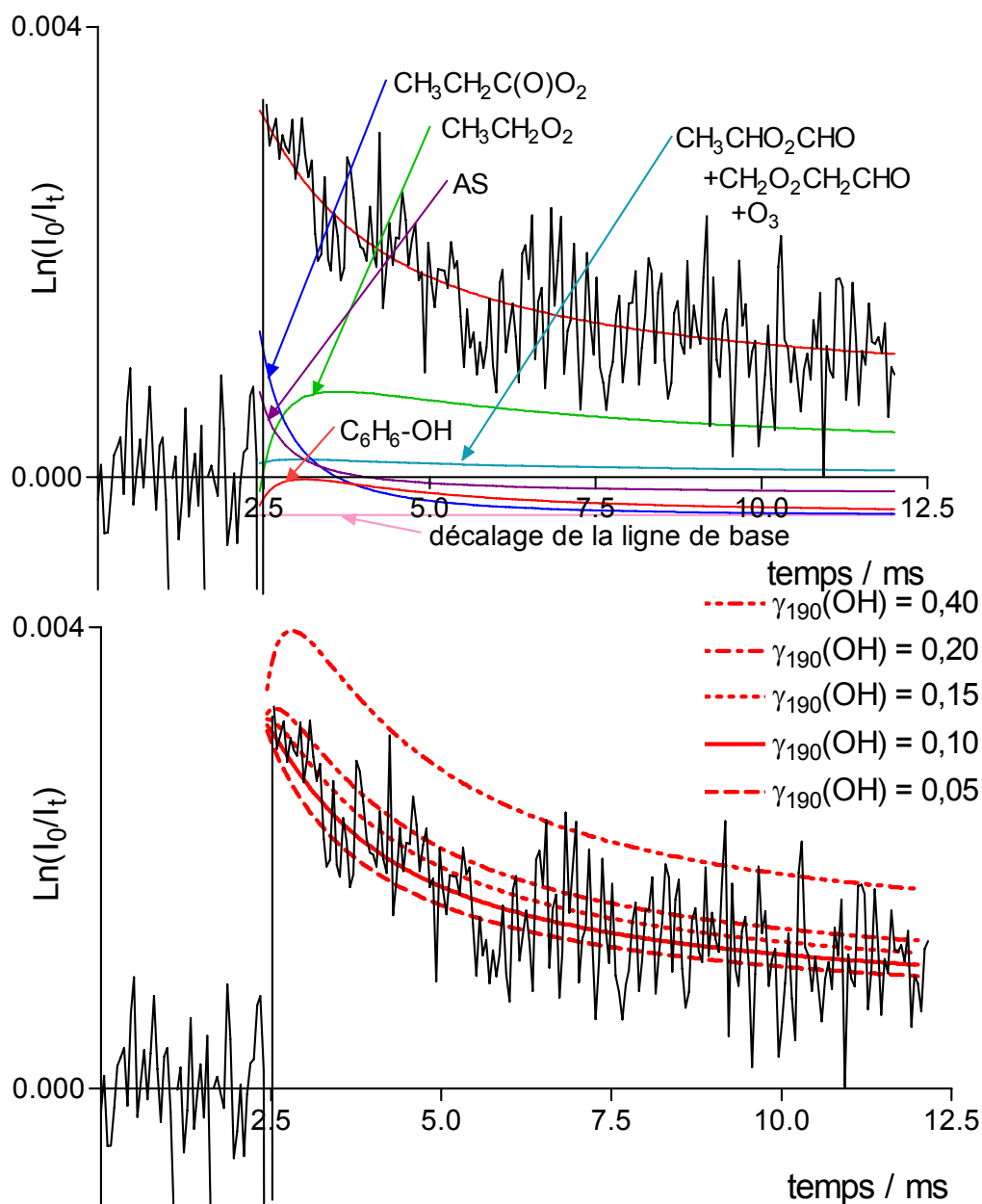
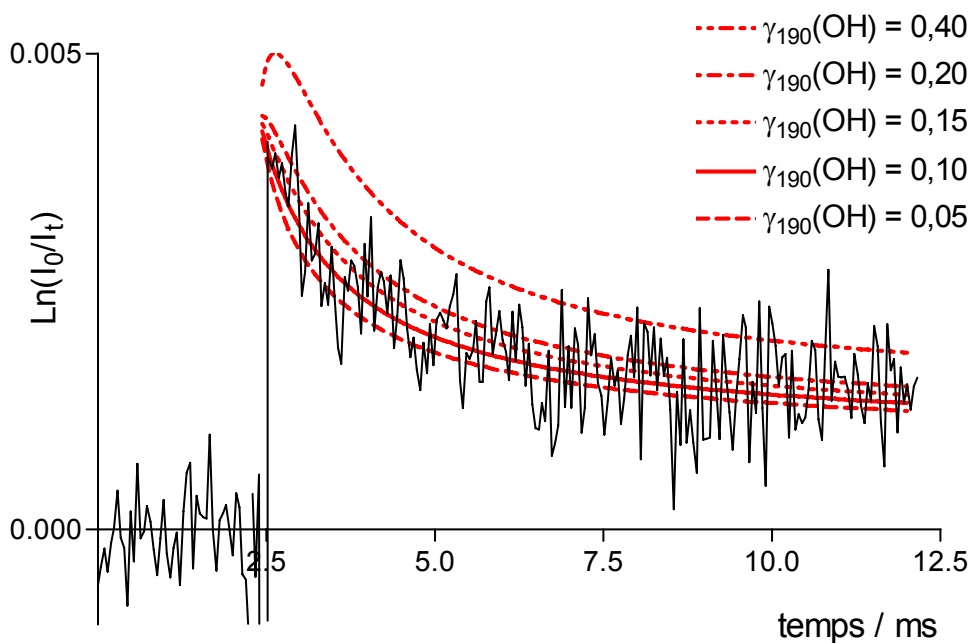
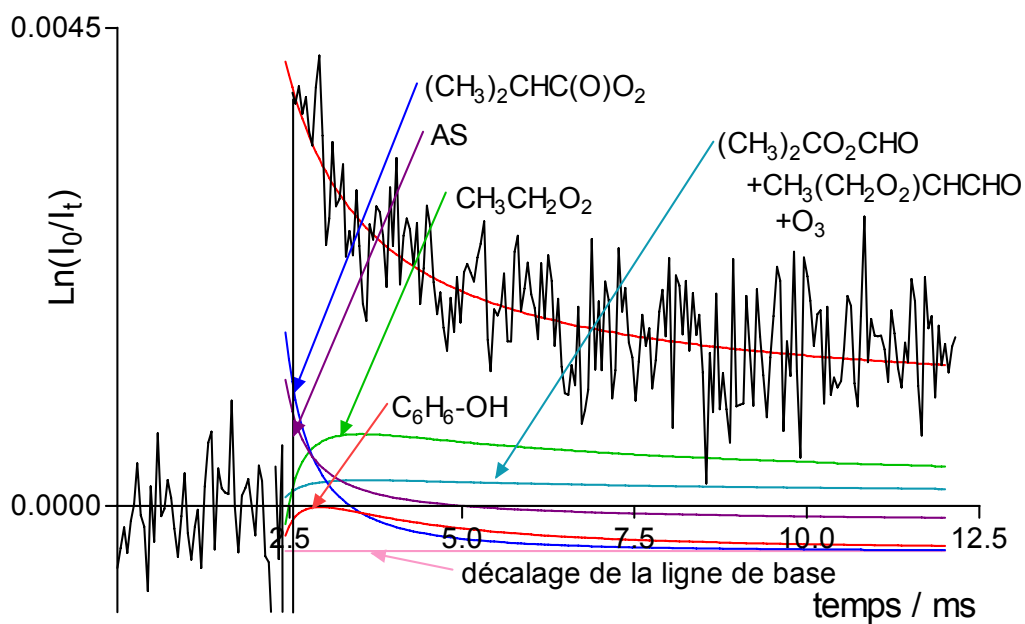


Figure 32 : Traces expérimentales obtenues à 290 nm, suite à la photolyse d'un mélange gazeux composé de $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ / CH_3OH / benzène / Cl_2 / O_2 / N_2 à 298 K. **[A]** : la simulation de la courbe expérimentale est obtenue en intégrant le mécanisme présenté **Tableaux 8, 9 et 18** avec $\gamma_{191}(\text{OH}) = 0,10$. **[B]** : la simulation à la courbe expérimentale est obtenue à partir du mécanisme présenté **Tableaux 8, 9 et 18** mais en faisant varier $\gamma_{191}(\text{OH})$ de 0,40 à 0,05.



IV.2.3. Détermination de la voie amenant à la formation de l'ozone et des constantes de vitesse pour les réactions du radical HO₂ avec une série de radicaux acylperoxydes

Afin d'étudier les réactions du radical hydroperoxyde avec la série de radicaux acylperoxydes étudiés, nous avons utilisé un mélange gazeux (RCHO / CH₃OH / Cl₂ / O₂ / N₂) dont les concentrations étaient les suivantes : [Cl₂] = (2-4) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [CH₃CH₂CHO] = (0,3-0,6) × 10¹⁶ molécules cm⁻³ ou [(CH₃)₂CHCHO] = (0,3-0,6) × 10¹⁶ molécules cm⁻³ ou [(CH₃)₃CCHO] = (0,5-1,0) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [CH₃OH] = (0,3-3,0) × 10¹⁶ molécules cm⁻³, [O₂] = 2,3 × 10¹⁹ molécules cm⁻³, [N₂] = 1 × 10¹⁸ molécules cm⁻³.

Afin de mesurer les rapports de branchement des voies amenant à la formation d'ozone et de déterminer les constantes de vitesse des réactions entre le radical hydroperoxyde et les radicaux propionylperoxyde, isobutyroylperoxyde et pivaloylperoxyde, nous avons utilisé les mécanismes chimiques présentés dans les **Tableaux 11** et **15** pour le propionylperoxyde, **8** et **9** pour l'isobutyroylperoxyde et **1** et **6** pour le pivaloylperoxyde, en ajoutant la voie de formation de radicaux OH déjà mesurée précédemment. Ces mécanismes nous ont ainsi permis de simuler parfaitement les courbes expérimentales générées après photolyse des mélanges gazeux (RCHO / CH₃OH / Cl₂ / O₂ / N₂) (cf. **Figures 33, 34** et **35**).

Dans le cas du pivaloylperoxyde, les courbes expérimentales générées après la formation initiale des radicaux HO₂ et (CH₃)₃CC(O)O₂ ne peuvent pas être correctement simulées avec $\gamma_{190}(\text{OH}) > 0,25$ (même dans des conditions très défavorables avec $\beta_{190} = \frac{k_{190b}}{k_{190}} = 0$, et des rapports $\frac{[\text{RC(O)O}_2]}{[\text{HO}_2]}$ supérieurs à 1). En prenant comme base les valeurs déterminées précédemment dans le cas de l'acétylperoxyde, du propionylperoxyde et de l'isobutyroylperoxyde, nous avons optimisé la valeur de $\gamma_{190}(\text{OH})$, pour le pivaloylperoxyde, et obtenu la moyenne suivante donnant les meilleures simulations des courbes expérimentales :

Pour (CH₃)₃CCHO $\gamma_{190}(\text{OH}) = 0,10 \pm 0,10$

Six mesures de k_{190} et de β_{190} (pour $\gamma_{190}(\text{OH}) = 0,10$) ont été effectuées à température ambiante et pression atmosphérique, amenant aux valeurs moyennes suivantes (voir **Tableau 19**) :

Pour le propionaldéhyde :

$$k_{190}(298\text{K}) = (2,15 \pm 0,20) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\beta_{190}(298\text{K}) = (0,22 \pm 0,02)$$

Pour l'isobutyraldéhyde :

$$k_{190}(298\text{K}) = (3,11 \pm 0,21) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\beta_{190}(298\text{K}) = (0,21 \pm 0,02)$$

Pour le pivalaldéhyde :

$$k_{190}(298\text{K}) = (4,62 \pm 0,45) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\beta_{190}(298\text{K}) = (0,22 \pm 0,03)$$

Tableau 19 : Constante de vitesse de la réaction du radical HO₂ avec la série de radicaux acylperoxydes étudiés ($k_{190} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et rapport de branchement de la voie amenant à la formation d'ozone (β_{190}).

Numéro de la mesure	CH ₃ CH ₂ C(O)O ₂		(CH ₃) ₂ CHC(O)O ₂		(CH ₃) ₃ CC(O)O ₂	
	k ₁₉₀	β ₁₉₀	k ₁₉₀	β ₁₉₀	k ₁₉₀	β ₁₉₀
1	2,26	0,22	2,87	0,18	4,72	0,24
2	2,13	0,23	2,91	0,21	5,23	0,21
3	2,24	0,23	3,32	0,18	5,02	0,24
4	2,22	0,19	3,04	0,21	4,61	0,18
5	1,88	0,22	3,22	0,23	4,17	0,19
6	2,17	0,21	3,30	0,23	3,96	0,23
Moyenne	2,15 ± 0,20	0,22 ± 0,02	3,11 ± 0,21	0,21 ± 0,02	4,62 ± 0,45	0,22 ± 0,03

Figure 33 : Traces expérimentales obtenues à 207 nm ([A] : 12,5 ms) et 240 nm ([B] : 12,5 ms et [C] : 500 ms) suite à la photolyse d'un mélange gazeux composé de Cl_2 / $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ / CH_3OH / O_2 / N_2 à 298 K. Les courbes en trait plein sont le résultat d'une simulation obtenue à partir du mécanisme présenté **Tableaux 11** et **15**.

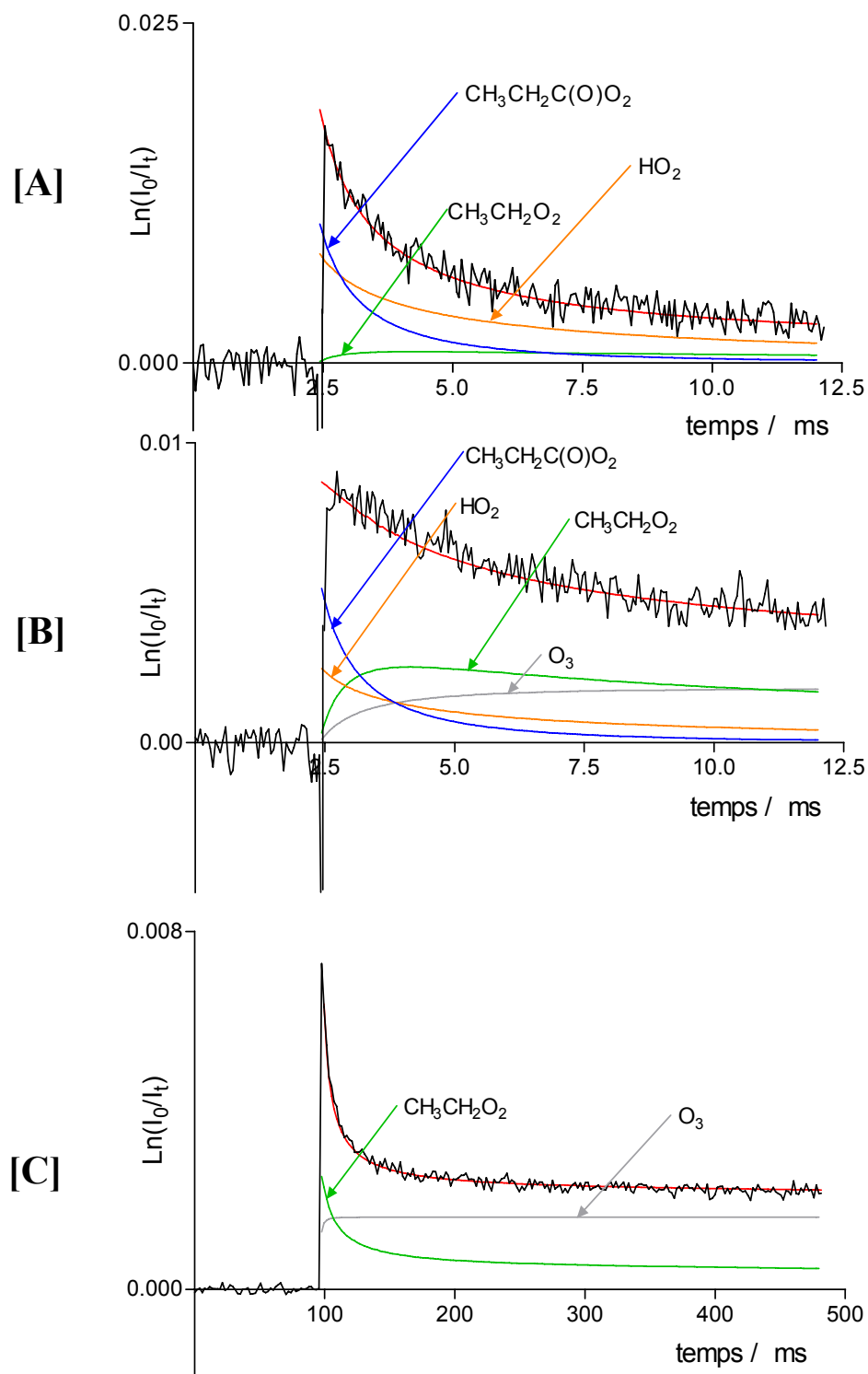


Figure 34 : Traces expérimentales obtenues à 207 nm ([A] : 12,5 ms) et 240 nm ([B] : 12,5 ms et [C] : 500 ms) suite à la photolyse d'un mélange gazeux composé de Cl_2 / $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ / CH_3OH / O_2 / N_2 à 298 K. Les courbes en trait plein sont le résultat d'une simulation obtenue à partir du mécanisme présenté **Tableaux 8 et 9**.

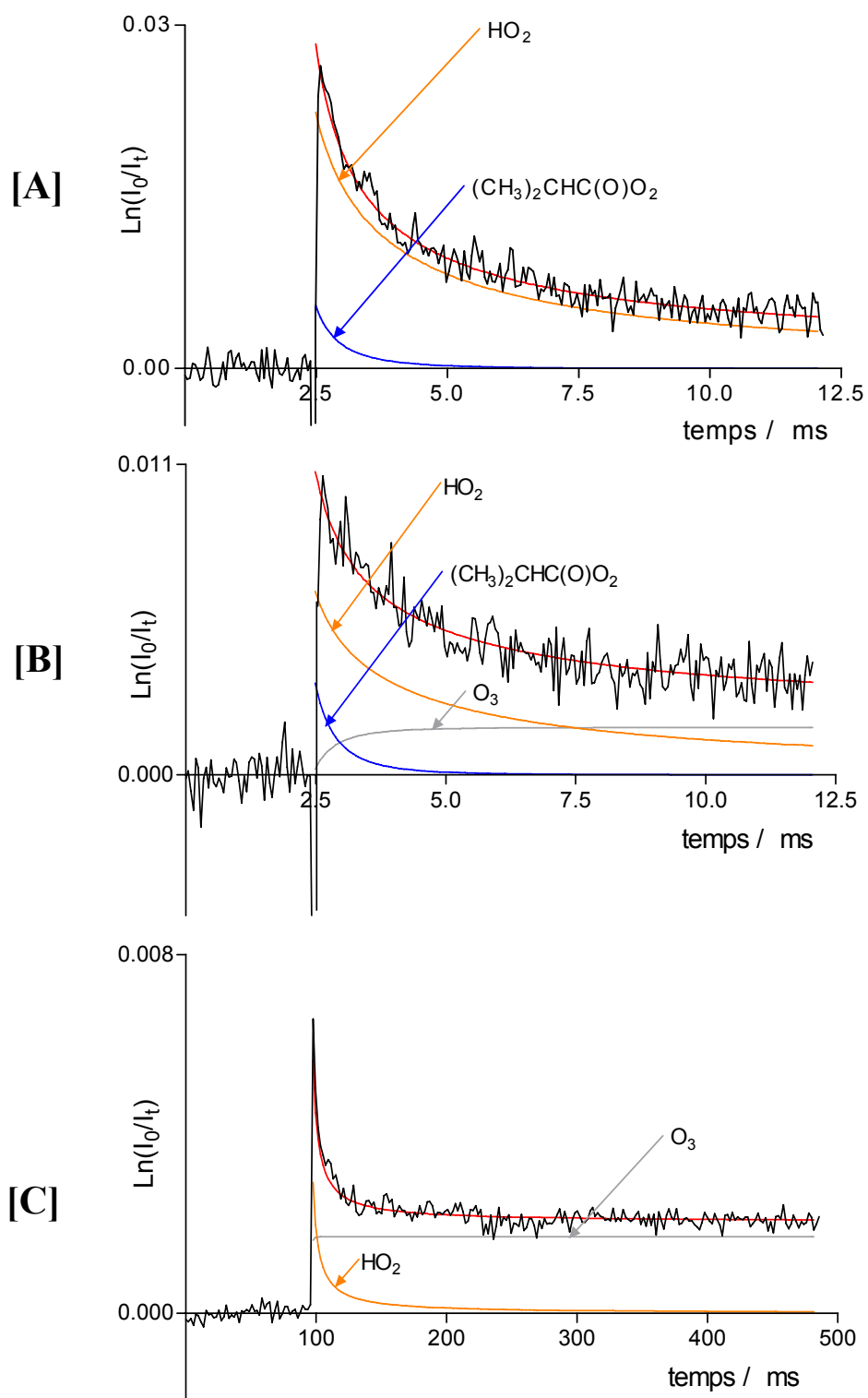
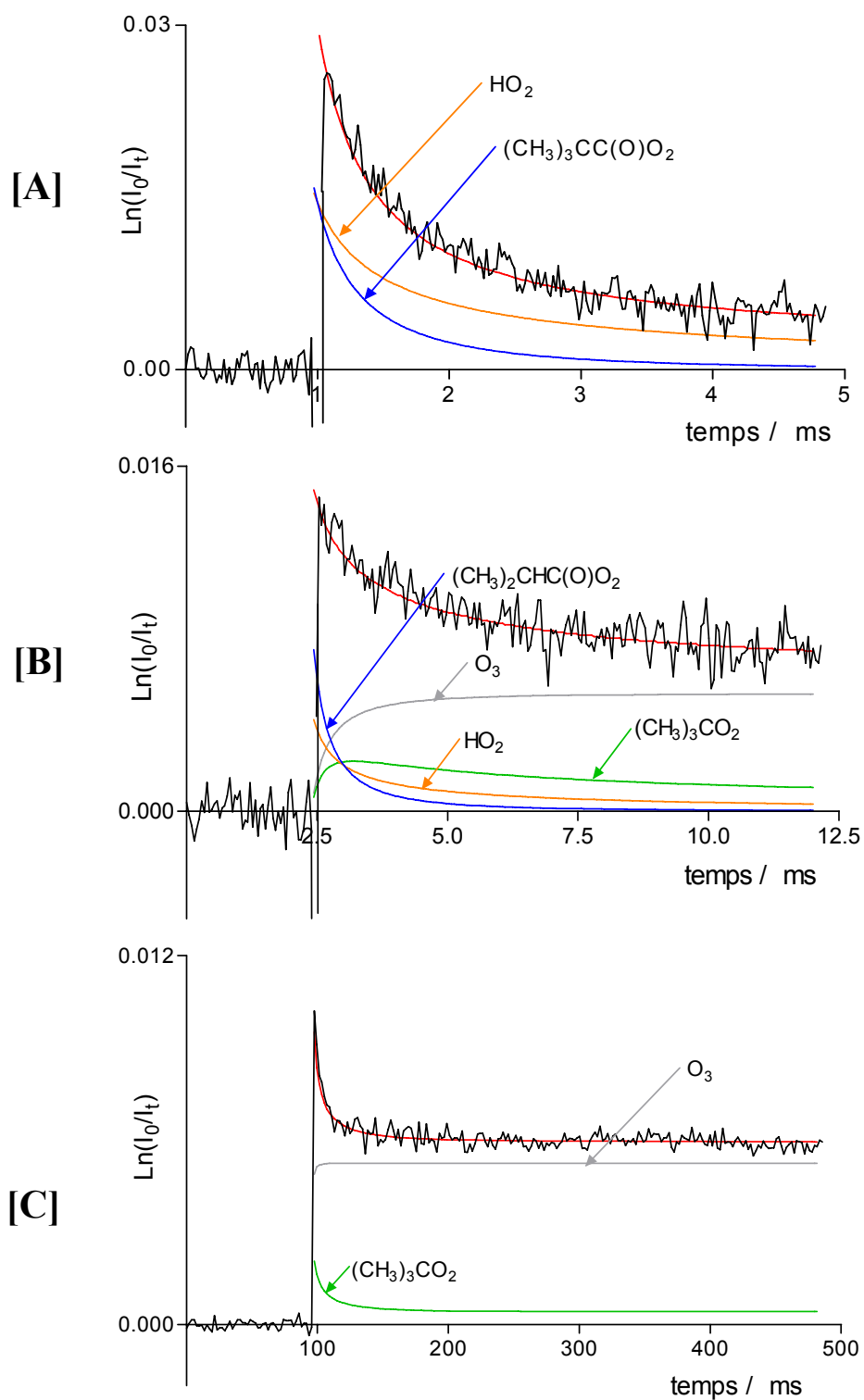


Figure 35 : Traces expérimentales obtenues à 207 nm ([A] : 5 ms) et 240 nm ([B] : 12,5 ms et [C] : 500 ms) suite à la photolyse d'un mélange gazeux composé de Cl_2 / $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ / CH_3OH / O_2 / N_2 à 298 K. Les courbes en trait plein sont le résultat d'une simulation obtenue à partir du mécanisme présenté **Tableaux 1 et 6**.



Dans le cas du pivalaldéhyde, les principales sources d'erreurs systématiques sur la constante de vitesse k_{190} proviennent des valeurs des sections efficaces d'absorption des radicaux HO_2 et $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$, de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ et du rapport de branchement de la voie amenant à la formation de radicaux OH γ_{190} . Les incertitudes liées à $\sigma((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2)$ et à $\sigma(\text{HO}_2)$ ont été estimées à 10% (plus de variation ne nous permettait plus de simuler correctement les courbes expérimentales) ce qui introduit une incertitude de 14% sur la constante de vitesse k_{190} . Une variation de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison du radical pivaloylperoxyde k_5 de 30% induit une variation de 8% sur k_{190} . L'incertitude liée à γ_{190} a été estimée à 50% ce qui introduit une incertitude de 7% sur k_{190} . L'erreur globale qui en résulte est de 18% sur la constante de vitesse k_{190} .

Cette étude a également été menée sur le rapport de branchement β_{190} . Les incertitudes liées à $\sigma((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2)$ et à $\sigma(\text{HO}_2)$ ont été estimées à 10% ce qui introduit une incertitude de 9% sur le rapport de branchement β_{190} . Une variation maximale de $\sigma(\text{O}_3)$ de 10% induit une variation de 10% sur β_{190} . L'incertitude liée à $\gamma_{190}(\text{OH})$ a été estimée à 50% ce qui introduit une incertitude de 17% sur β_{190} . L'erreur globale qui en résulte est de 23% sur β_{190} .

Des études similaires ont été menées dans le cas de l'isobutyraldéhyde et du propionaldéhyde. Les erreurs estimées sont respectivement de 19% et 21% sur la constante de vitesse k_{190} et 22% et 19% sur le rapport de branchement β_{190} .

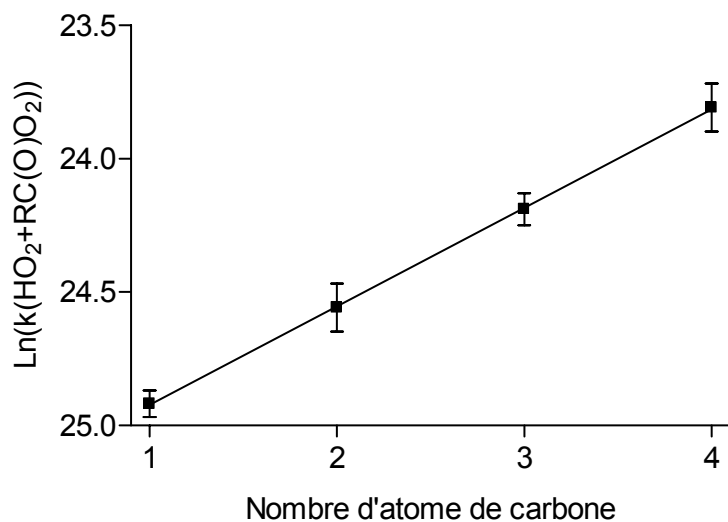
Comme on peut le remarquer, la constante de vitesse de la réaction $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ augmente exponentiellement (cf. **Figure 36**) avec la taille et la substitution du groupement alkyle R suggérant ainsi que la réaction du radical acétylperoxyde avec le radical hydroperoxyde n'est pas un bon modèle pour rendre compte des réactions des radicaux acylperoxydes avec le radical hydroperoxyde dans les modèles de simulation de la chimie atmosphérique. Par contre, on peut également remarquer que les rapports de branchement des voies amenant à la formation de l'ozone (β_{167} et β_{190}) sont identiques aux incertitudes près. L'expression analytique suivante a été ajustée sur les points expérimentaux (cf. **Figure 36**) :

$$k(\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2) = (1,03 \pm 0,06) \times 10^{-11} \exp[(0,371 \pm 0,011) \times n]$$

Où n représente le nombre d'atomes de carbone du groupement alkyle R dans le radical $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$. Néanmoins, il sera nécessaire d'effectuer des expériences supplémentaires afin de

prendre en compte d'éventuels effets de la longueur de la chaîne carboné du groupement alkyle R.

Figure 36 : Logarithme de la constante de vitesse $\text{RC(O)O}_2 + \text{HO}_2$ en fonction du nombre d'atome de carbone du groupement alkyle R dans le radical RC(O)O_2 .



- Conclusion -

Nous avons pu démontrer, en utilisant le benzène, que le rapport de branchement de la voie amenant à la formation de radicaux OH dans la réaction entre le radical acétylperoxy et le radical hydroperoxy ne pouvait pas être supérieur à 0,10. Cette limite haute de la valeur du rapport de branchement $\gamma_{167}(\text{OH})$ est en contradiction avec la mesure proposée par *Hasson et coll. (2004)*. Cette valeur limite nous a ensuite permis de mesurer la constante de vitesse et le rapport de branchement amenant à la formation d'ozone, mais aussi de mieux évaluer le rapport de branchement $\gamma_{167}(\text{OH})$ ($k_{167}(298\text{K}) = (1,50 \pm 0,08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\beta_{167}(298\text{K}) = (0,20 \pm 0,01)$ et $\gamma_{167}(\text{OH}) = (0,05 \pm 0,04)$).

Les valeurs de la constante de vitesse k_{167} et du rapport de branchement β_{167} sont en très bon accord avec les mesures effectuées par *Tomas et coll. (2001)*, car le rapport de branchement $\gamma_{167}(\text{OH})$ est suffisamment faible pour ne perturber que très légèrement les mesures de k_{167} et β_{167} . Néanmoins, avant de pouvoir mesurer les valeurs de la constante de vitesse k_{167} et du rapport de branchement β_{167} à d'autres températures, il faudra tout d'abord vérifier la dépendance en température des rapports de branchement des différentes voies de réactions.

Nous avons également pu évaluer les rapports de branchement des voies amenant à la formation du radical OH à hauteur d'environ 0,10, dans le cas des réactions du radical hydroperoxy avec les radicaux propionylperoxy, isobutyroylperoxy et pivaloylperoxy. Nous avons ainsi remarqué que, même si cette voie est faible et difficilement quantifiable, les réactions des radicaux acylperoxy avec le radical hydroperoxy sont essentiellement des réactions de terminaison.

Cette évaluation nous a enfin permis de mesurer les constantes de vitesse et les rapports de branchement des voies amenant à la formation d'ozone des réactions précédemment citées à température ambiante et pression atmosphérique. Ainsi, nous nous sommes aperçus que les rapports de branchement des voies amenant à la formation d'ozone étaient identiques, aux incertitudes près, à celui de la réaction du radical hydroperoxy avec le radical acétylperoxy, contrairement aux constantes de vitesse dont la valeur augmente avec la taille et la substitution du groupement alkyle R des radicaux $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$, et peut être décrite par la relation empirique suivante :

$$k(\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2) = (1,03 \pm 0,06) \times 10^{-11} \exp[(0,371 \pm 0,011) \times n]$$

Où n représente le nombre d'atomes de carbone du groupement alkyle R dans le radical $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$.

Il est à noter cependant que la réaction du radical $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ étudiée récemment par *Sulbaek Andersen et coll. (2003)* amène à la formation de 76 % de radicaux OH. La substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor doit donc jouer un rôle très important sur le mécanisme des réactions des radicaux acylperoxydes. Ceci est particulier aux radicaux peroxydes halogénés, où un comportement cinétique et mécanistique a déjà été observé pour les réactions des radicaux alkylperoxydes (*Alfassi et coll. (1997)*) (spectres d'absorption UV, réactions de recombinaison et réactions avec HO_2).

Conclusion
et Perspectives

Les radicaux acylperoxydes étant des espèces clés pour la compréhension des phénomènes de pollution atmosphérique et notamment vis-à-vis de la formation de l'ozone troposphérique, elles ont fait l'objet de nombreuses études. Parmi les réactions importantes des radicaux acylperoxydes, il y a, entre autres, les réactions avec le radical hydroperoxyde car elles sont considérées, jusqu'à présent, comme des réactions de terminaison et possèdent aussi une voie minoritaire amenant à la formation d'ozone. Jusqu'à maintenant, seul le radical acétylperoxyde avait fait l'objet d'une étude poussée. Ainsi, afin de pouvoir proposer une relation structure réactivité pour les réactions des radicaux acylperoxydes avec le radical hydroperoxyde, nous avons entrepris d'étendre cette étude aux réactions du radical hydroperoxyde avec les radicaux propionylperoxyde, isobutyrylperoxyde et pivaloylperoxyde.

Le chlore moléculaire étant, en laboratoire, le meilleur compromis pour former initialement les radicaux acylperoxydes et hydroperoxydes dans des proportions contrôlées, il nous a fallu, dans un premier temps, étudier les réactions du chlore atomique avec les précurseurs des radicaux acylperoxydes (le propionaldéhyde, l'isobutyraldéhyde et le pivalaldéhyde) afin de pouvoir quantifier la quantité de radicaux acyles formée par ces réactions. Dans le but de prendre en compte l'attaque du chlore atomique sur le groupement alkyle R des aldéhydes RCHO, nous avons également étudié l'oxydation de cétones, structurellement proche des aldéhydes étudiés (la 2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone, la 1,1,1-triméthylacétone, la 2,4-diméthyl-3-pentanone, la 3-méthyl-2-butanone, la 3-pentanone et la 2-butanone).

Ainsi, au cours de ces études, nous avons pu nous apercevoir que les spectres des radicaux acylperoxydes $RC(O)O_2$ étudiés étaient similaires quel que soit le groupement alkyle R, ils présentent une bande intense centrée autour de 207 nm et une autre moins intense centrée autour de 240 nm. Nous avons ensuite déterminé que les spectres des radicaux $RC(O)CH_2O_2$ (le groupement peroxyde étant situé en position α du groupement carbonyle) étaient similaires au spectre d'absorption du radical $CH_3C(O)CH_2O_2$ (Bridier et coll. (1993)) avec deux bandes d'absorption d'intensité similaire, une bande centrée autour de 230 nm et une autre centrée autour de 290 nm. Lorsque le groupement peroxyde est situé en position β du groupement carbonyle (ou plus loin, par extension), les spectres d'absorption des radicaux peroxydes ne semblent pas être affectés par la présence du groupement carbonyle et sont identiques aux spectres d'absorption UV des radicaux alkylperoxydes correspondants.

Les études effectuées sur l'oxydation des cétones nous ont également permis de constater que les constantes de vitesse des réactions de recombinaison des radicaux $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (pour $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ou CH_3) étaient indépendantes du groupement alkyle R , nous permettant ainsi d'utiliser cette constante de vitesse pour le radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$. Néanmoins en comparant ces constantes de vitesse à celle du radical $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}_2$, il semble que le groupement carbonyle ait un effet à longue distance sur la réactivité de ces radicaux.

L'étude menée sur la réactivité du radical propionylperoxy à 298 K confirme que les réactions mutuelles des radicaux acylperoxy $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ sont indépendantes du groupement alkyle R (*Tyndall et coll. (2001)*, *Tomas et Lesclaux (2000)*). L'étude menée sur la réaction croisée entre le radical propionylperoxy et le radical éthylperoxy confirme également la recommandation faite par *Villenave et coll. (1998)* : les réactions du type $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{RO}_2$ sont rapides, avec une constante de vitesse de l'ordre de $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K et elles sont indépendantes du groupement alkyle R .

Ainsi les études effectuées sur les cétones nous ont permis de mesurer, en collaboration avec le groupe de T.J. Wallington, le rapport de branchement de la voie menant à la formation des radicaux acyles, dans les réactions d'oxydation du pivalaldéhyde, de l'isobutyraldéhyde et du propionaldéhyde initiée par le chlore atomique et d'affirmer que ces trois rapports de branchement étaient compris entre 0,8 et 0,9. Elles nous ont également permis de proposer des mécanismes réactionnels simulant parfaitement les courbes expérimentales générées après ces réactions d'oxydation, étapes préliminaires indispensables avant de pouvoir étudier les réactions du radical HO_2 avec la série de radicaux acylperoxy choisie.

Avant d'étudier les réactions $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$, il a été nécessaire de réexaminer les différentes voies et la cinétique de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$. En effet, *Hasson et coll. (2004)* ont récemment proposé, pour cette réaction, une nouvelle voie amenant à la formation de radicaux OH (à hauteur de 40%). Ainsi, dans un premier temps, nous avons démontré que le rapport de branchement ($\gamma(\text{OH})$) de la voie amenant à la formation de radicaux OH ne pouvait pas représenter 40% de la réaction totale. Dans un deuxième temps, nous avons démontré que cette voie ne pouvait pas représenter plus de 10% de la réaction totale. Cette limite haute nous a permis de mesurer, dans un troisième temps, la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ et le rapport de branchement amenant à la formation d'ozone à hauteur de $1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et 0,20 pour $\gamma(\text{OH}) = 0,05$ à température ambiante.

Par la suite, cette étude a été étendue aux radicaux propionylperoxy, isobutyrylperoxy et pivaloylperoxy. Ainsi, nous avons mesuré le rapport de branchement de la voie amenant à la formation de radicaux OH à hauteur de 0,10 pour les trois radicaux acylperoxy. Ensuite, nous avons démontré que la constante de vitesse des réactions $RC(O)O_2 + HO_2$ augmentait avec la taille et la substitution du groupement alkyle R. Par contre, le rapport de branchement de la voie amenant à la formation d'ozone semble indépendant du groupement alkyle R.

L'ensemble de ce travail a fait l'objet de deux publications déjà parues, une publication soumise et deux publications en préparation.

Les étapes suivantes de cette étude pourraient être l'extension de ce travail pour d'autres températures afin notamment de pouvoir tenir compte de ces réactions pour des couches de l'atmosphère plus élevées (haute troposphère - basse stratosphère).

Cette étude pourrait également être étendue à d'autres aldéhydes comme les n-pentanal ou n-hexanal, présents en quantités non négligeables dans certaines régions du globe (*Mohamed et coll. (2002)*, *Bakeas et coll. (2003)*). Néanmoins, pour de tels composés, l'attaque du chlore atomique sur le groupement alkyle R de ces aldéhydes RCHO risque d'être importante et de compliquer grandement l'étude en laboratoire. Ainsi au lieu d'étendre l'étude à ces composés, il pourrait être plus simple de l'étendre d'abord à des composés comme le 3-oxo-butanal $CH_3C(O)CH_2CHO$ ou le 4-oxo-butanal $CHOCH_2CH_2CHO$. La présence de groupement carbonyle ayant un effet inhibiteur sur l'attaque du chlore atomique sur les groupements CH_3 et CH_2 , la voie amenant à la formation des radicaux acyles pourrait être supérieure à 90% dans le cas de tels composés. L'étude de tels composés pourrait également nous permettre d'étendre la relation structure-réactivité, proposée pour les réactions des radicaux acylperoxy avec le radical hydroperoxy, afin de prendre en compte d'éventuels effets de longueur de chaîne du groupement alkyle R.

Références

Albaladejo, J. ; Notario, A. ; Cuevas, C. A. ; Jiménez, E. ; Cabañas, B. ; Martínez (2003)
Gas-Phase Chemistry of Atmospheric Cl Atoms: a PLP-RF Kinetic Study with a Series of Ketones
Atmospheric Environment **2003**, 37, 455

Alfassi, Z. B. (1997)
Peroxyl Radicals
John Wiley & Sons **1997**

Altshuller, A.P. (1993)
Production of Aldehydes as Primary Emissions and from Secondary Atmospheric Reactions of Alkenes and Alkanes during the Night and Early Morning Hours
Atmospheric Environment **1993**, 27A, 21

Sulbaek Andersen, M. P. ; Hurley, M.D. ; Wallington, T.J. ; Ball, J.C. ; Martin, J.W. ; Ellis, D.A. ; Mabury, S.A. (2003)
Atmospheric Chemistry of C₂F₅CHO: Mechanism of the C₂F₅C(O)O₂ + HO₂ Reaction
Chem. Phys. Lett. **2003**, 381, 14

Andreini, B. P. ; Baroni, R. ; Galimberti, E. ; Sesana, G. (2000)
Aldehydes in the Atmospheric Environment: Evaluation of Human Exposure in the North-West Area of Milan
Microchemical Journal **2000**, 67, 11

Atkinson, R. ; Aschmann, S. M. (1988)
Comment on "Flash Photolysis Resonance Fluorescence Investigation of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with a Series of Aliphatic Ketones over the Temperature Range 240-440 K"
J. Phys. Chem. **1988**, 92,

Atkinson, R. ; Baulch, D. L. ; Cox, R. A. ; Hampson, R. F., Jr. ; Kerr, J. A. ; Rossi, M. J. ; Troe, J. (1999)

Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species: Supplement VII, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry.

J. Phys. Chem. Ref. Data **1999**, 28, 191.

Atkinson, R. (2000)

Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x

Atmospheric Environment **2000**, 34, 2063

Bakeas, E. B. ; Argyris, D. I. ; Siskos, P. A. (2003)

Carbonyl Compounds in the Urban Environment of Athens, Greece

Chemosphere **2003**, 52, 805

Bartels, M.; Hoyermann, K.; Lange, U. (1989)

An Experimental Study of the Reactions CH₃CHO + Cl, C₂H₄O + Cl, and C₂H₄O + F in the Gas-Phase

Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **1989**, 93, 423.

Baulch, D. L. ; Cobos, C. J. ; Cox, R. A. ; Frank, P. ; Hayman, G. ; Just, Th. ; Kerr, J. A. ; Murrells, T. ; Pilling, M. J. ; Troe, J. ; Walker, R. W. ; Warnatz, J. (1994)

Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling. Supplement I

J. Phys. Chem. Ref. Data **1994**, 23, 847

Bencsura, A. ; Imrik, K. ; Dóbe, S. ; Bérces T. (2001)

Kinetic and Spectroscopic Study of C₂H₃C(O)O₂ Radicals using Laser Flash Photolysis and UV Absorption Spectrometry

React. Kinet. Catal. Lett. **2001**, 73, 291

Berho, F. (1998)

Stabilité et Réactivité de Radicaux Libres Intervenant dans l'Oxydation des Hydrocarbures Aromatiques

Thèse de l'université Bordeaux I

Bevington, P. R. (1969)

Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences

McGraw-Hill, New York 1969

Bierbach, A. ; Barnes, I. ; Becker, K.H. (1999)

Rate Constants of the Br-Initiated Gas-Phase Oxidation of a Series of Alcohols, Furans and Benzenes at 300 ± 2 K

Atmospheric Environment **1999**, 33, 2981

Borbon, A. ; Coddeville, P. ; Locoge, N. ; Galloo, J. C. (2004)

Characterising Sources and Sinks of Rural VOC in Eastern France

Chemosphere **2004**, 57, 931

Bridier, I. ; Veyret, B. ; Lesclaux, R. ; Jenkin, M.E. (1993)

Flash Photolysis Study of the UV Spectrum and Kinetics of Reactions of the Acetylperoxy Radical

J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1993**, 89, 2993

Caralp, F. ; Foucher, V. ; Lesclaux, R. ; Wallington, T. J. ; Hurley, M. D. (1999)

Atmospheric Chemistry of Benzaldehyde: UV Absorption Spectrum of the C₆H₅C(O)O₂ Radical, Reaction Kinetics and Mechanisms

Phys. Chem. Chem. Phys. **1999**, 1, 3509

Chen, Y. ; Zhu, L. (2001)

The Wavelength Dependence of the Photodissociation of Propionaldehyde in the 280-330 nm Region

J. Phys. Chem. A **2001**, 105, 9689

Clarisse, B. ; Laurent, A.M. ; Seta, N. ; Le Moullec, Y. ; El Hasnaoui, A. ; Momas, I. (2003)

Indoor Aldehydes: Measurement of Contamination Levels and Identification of their Determinants in Paris Dwellings

Environmental Research **2003**, 92, 245

Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail (CSST)

Service du répertoire toxicologique

<http://www.reptox.csst.qc.ca/>, site consulté en Avril 2005

Crawford, M. A. ; Wallington, T. J. ; Szente, J. J. ; Maricq M. M. (1999)

Kinetics and Mechanism of the Acetylperoxy + HO₂ Reaction

J. Phys. Chem. A **1999**, *103*, 365

Creasey, D. J. ; Heard, D.E. ; Lee, J.D. (2001)

OH and HO₂ Measurements in a Forested Region of North-Western Greece

Atmospheric Environment **2001**, *35*, 4713

Cuevas, C. A. ; Notario, A. ; Martínez, E. ; Albaladejo J. (2004)

A Kinetic Study of the Reaction of Cl with a Series of Linear and Ramified Ketones as a Function of Temperature

Phys. Chem. Chem. Phys. **2004**, *6*, 2230

Cvetanovic, R. J. ; Overend, R. P. ; Paraskevopoulos, G. (1975)

Accuracy and Precision of Gas Phase Kinetics Techniques

Int. J. Chem. Kinet. **1975**, *51*, 249

Cvetanovic, R. J. ; Singleton, D. L. ; Paraskevopoulos, G. (1979)

Evaluation of the Mean Values and Standard Errors of Rate Constants and their Temperature Coefficients

J. Phys. Chem. **1979**, *83*, 50

D'Anna, B. ; Andresen, O. ; Gefen, Z. ; Nielsen, C.J. (2001)

Kinetic Study of OH and NO₃ Radical Reactions with 14 Aliphatic Aldehydes

Phys. Chem. Chem. Phys. **2001**, *3*, 3057

de Joannon, M. ; Ragucci, R. ; Cavaliere, A. ; Ciajolo, A. (2001)

Identification of Oxygenated Compounds in Combustion Systems

Chemosphere **2001**, *42*, 843

DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. (1997)

Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 12

NASA JPL Publication 1997, 97-4.

Dixon, J. ; Middleton, D.R. ; Derwent, R.G. (2001)

Sensitivity of Nitrogen Dioxide Concentrations to Oxides of Nitrogen Controls in the United Kingdom

Atmospheric Environment 2001, 35, 3715

Fahr, A. ; Laufer, A. H. (1993)

Errors Associated with Nonuniform Concentrations upon Rate Constants using Absorption Techniques

Int. J. Chem. Kinet. 1993, 25, 1029

Ferrari, C. P. ; Kaluzny, P. ; Roche, A. ; Jacob, V. ; Foster, P. (1998)

Aromatic Hydrocarbons and Aldehydes in the Atmosphere of Grenoble, France

Chemosphere 1998, 37, 1587

Finlayson-Pitts, B. J. ; Pitts Jr., J. N. (1986)

Atmospheric Chemistry

John Wiley & Sons 1986

Fittschen, Ch. ; Hippler, H. ; Viskolcz, B. (2000)

*The β C-C Bond Scission in Alkoxy Radicals: Thermal Unimolecular Decomposition of *t*-butoxy Radicals*

Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 1677

Grosjean, E. ; Grosjean, D. (1997)

Gas Phase Reaction of Alkenes with Ozone: Formation Yields of Primary Carbonyls and Biradicals

Environ. Sci. Technol. 1997; 31, 2421

Hasson, A. S. ; Tyndall, G. S. ; J. J. Orlando (2004)

A Product Yield Study of the Reaction of HO₂ Radicals with Ethyl Peroxy (C₂H₅O₂), Acetyl Peroxy (CH₃C(O)O₂), and Acetonyl Peroxy (CH₃C(O)CH₂O₂) Radicals
J. Phys. Chem. A **2004**, 108, 5979

Hedberg, E. ; Kristensson, A ; Ohlsson, M. ; Johansson, C. ; Johansson, P. Å. ; Swietlicki, E. ; Vesely, V. ; Wideqvist, U. ; Westerholm, R. (2002)

Chemical and Physical Characterization of Emissions from Birch Wood Combustion in a Wood Stove
Atmospheric Environment **2002**, 36, 4823

Hubinger, S.; Nee, J. B. (1995)

Absorption Spectra of Cl₂, Br₂ and BrCl between 190 and 600 nm
J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **1995**, 86, 1

Huebert, B. J. ; Martin, R. M. (1968)

Gas-Phase Far-Ultraviolet Absorption Spectrum of Hydrogen Bromide and Hydrogen Iodide
J. Phys. Chem. **1968**, 72, 3047

International Programme on Chemical Safety (IPCS) INCHEM

Dossier : Environmental Health Criteria (HEC) Monographs
<http://www.inchem.org/pages/ehc.html>, site consulté en Avril 2005

International Programme on Chemical Safety (IPCS) INCHEM

Dossier : Photochemical Oxidants
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc007.htm>, site consulté en Avril 2005

Jagiella, S. ; Libuda, H. G. ; Zabel, F. (2000)

Thermal Stability of Carbonyl Radicals. Part I. Straight-Chain and Branched C₄ and C₅ Acyl Radicals
Phys. Chem. Chem. Phys. **2000**, 2, 1175

Jenkin, M. E. ; Cox, R. A. ; Emrich, M. ; Moortgat, G. K. (1993)

Mechanisms of the Cl-Atom-Initiated Oxidation of Acetone and Hydroxyacetone in Air

J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1993**, 89, 2983

Johnson, D. ; Raoult, S. ; Rayez, M. T. ; Rayez, J. C. ; Lesclaux R. (2002)

An Experimental and Theoretical Investigation of the Gas-Phase Benzene-OH Radical Adduct+O₂ Reaction

Phys. Chem. Chem. Phys. **2002**, 4, 4678

Kanno, N. ; Tonokura, K. ; Tezaki, A. ; Koshi, M. (2004)

Water Dependence of the HO₂ Self Reaction: Kinetics of the HO₂-H₂O Complex

J. Phys. Chem. A **2005**, 109, 3153

Lay, T. H. ; Bozzelli, J. W. ; Seinfeld, J. H. (1996)

Atmospheric Photochemical Oxidation of Benzene: Benzene + OH and the Benzene-OH Adduct (Hydroxyl-2,4-cyclohexadienyl) + O₂

J. Phys. Chem. **1996**, 100, 6543

Le Crâne, J. P. ; Villenave, E. ; Hurley, M. D. ; Wallington, T. J. ; Nishida, S. ; Takahashi, K. ; Matsumi, Y. (2004)

Atmospheric Chemistry of Pivalaldehyde and Isobutyraldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with Cl Atoms, Fate of (CH₃)₃CC(O) and (CH₃)₂CHC(O) Radicals, and Self-Reaction Kinetics of (CH₃)₃CC(O)O₂ and (CH₃)₂CHC(O)O₂ Radicals

J. Phys. Chem. A **2004**, 108, 795

Le Crâne, J. P. ; Villenave E. ; Hurley, M. D. ; Wallington, T. J. ; Ball, J. C. (2005)

Atmospheric Chemistry of Propionaldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with OH radicals and Cl atoms, UV Spectrum and Self Reaction Kinetics of CH₃CH₂C(O)O₂ Radicals at 298 K.

J. Phys. Chem. A **2005**, accepté

Lee, Y. N. ; Zhou, X. ; Hallock, K. (1995)

Atmospheric Carbonyl Compounds at Rural Southeastern United States Site

Journal of Geophysical Research **1995**, 100, 25933

Lightfoot, P. D.; Lesclaux, R.; Veyret, B. (1990)

Flash Photolysis Study of the $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ Reaction: Rate Constants and Branching Ratios from 248 to 573 K

J. Phys. Chem. **1990**, *94*, 700.

Lightfoot, P. D. ; Cox, R. A. ; Crowley, J. N. ; Destriau, M. ; Hayman, G. D. ; Jenkin, M. E. Moortgat, G. K. ; Zabel, F. (1992)

Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry

Atmospheric Environment **1992**, *26A*, 1805

Luxorion

<http://www.astrosurf.org/lombry/Physique/atmosphere.gif>, site consulté en Avril 2005

Mallard, W. G. ; Westley, F. ; Herron, J. T. ; Hampson, R. F. ; Frizzel, D. H. (1997)

NIST Chemical Kinetics Database, Version 6.0; NIST: Gaithersburg, MD, 1997.

McLaren, R. ; Salmon, R. A. ; Liggio, J. ; Hayden, K. L. ; Anlauf, K. G. ; Richard Leaitch, W. (2004)

Nighttime Chemistry at a Rural Site in the Lower Fraser Valley

Atmospheric Environment **2004**, *38*, 5837

Mohamed, M. F. ; Kang, D. ; Aneja, V. P. (2002)

Volatile Organic Compounds in some Urban Locations in United States

Chemosphere **2002**, *47*, 863

Moortgat, G. K. ; Veyret, B. ; Lesclaux, R. (1989)

Kinetics of the Reaction of HO_2 with $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ in the Temperature Range 253-368 K

Chem. Phys. Lett. **1989**, *160*, 443

Neuman, J.A. ; Gao, R.S. ; Fahey, D.W. ; Holecek, J.C. ; Ridley, B.A. ; Walega, J.G. ; Grahek, F.E. ; Richard, E.C. ; McElroy, C.T. ; Thompson, T.L. ; Elkins, J.W. ; Moore, F.L. ; Ray, E.A. (2001)

In Situ Measurements of HNO₃, NO_y, NO, and O₃ in the Lower Stratosphere and Upper Troposphere
Atmospheric Environment **2001**, 35, 5789

Nielsen, O. J. ; Johnson, M. S. ; Wallington, T. J. ; Christensen, L. K. ; Platz, J. (2002)

UV Absorption Spectra of HO₂, CH₃O₂, C₂H₅O₂, and CH₃C(O)CH₂O₂ Radicals and Mechanism of the Reactions of F and Cl Atoms with CH₃C(O)CH₃
Int. J. Chem. Kinet. **2002**, 34, 283

Niki, H. ; Maker, P. D. ; Savage, C. M. ; Breitenbach, L. P. (1985)

FTIR Study of the Kinetics and Mechanism for Cl-Atom-Initiated Reactions of Acetaldehyde
J. Phys. Chem. **1985**, 89, 588.

Orlando, J. J. ; Tyndall, G. S. (2002)

Mechanisms for the Reactions of OH with two Unsaturated Aldehydes: Crotonaldehyde and Acrolein
J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 12252

Pilgrim, J. S.; McIlroy, A.; Taatjes, C. A. (1997)

Kinetics of the Cl Atom Reactions with Methane, Ethane, and Propane from 292 to 800 K
J. Phys. Chem. A **1997**, 101, 1873

Possanzini, M. ; Di Palo, V. ; Petricca, M. ; Fratarcangeli, R. ; Brocco, D. (1996)

Measurements of Lower Carbonyls in Rome Ambient Air
Atmospheric Environment **1996**, 30, 3757

Prinn, R.G. ; Weiss, R. F. ; Miller, B. R. ; Huang, J. ; Alyea, F. N. ; Cunnold, D. M. ; Fraser, P. J. ; Hartley, D. E. ; Simmonds, P. G. (1995)

Atmospheric Trends and Lifetime of CH₃CCl₃ and Global OH Concentrations
Science **1995**, 269, 187

Ramacher, B. ; Orlando, J. J. ; Tyndall, G. S. (2000)

Temperature-Dependent Rate Coefficient Measurements for the Reaction of Bromine Atoms with a Series of Aldehydes
Int. J. Chem. Kinet. **2000**, 32, 460

Raoult, S. ; Rayez, M. T. ; Rayez, J. C. ; Lesclaux R. (2004)

Gas Phase Oxidation of Benzene: Kinetics, Thermochemistry and Mechanism of Initial Steps
Phys. Chem. Chem. Phys. **2004**, 6, 2245

Rappenglück, B. ; Forster, C. ; Jakobi, G. ; Pesch, M. (2004)

Unusually High Levels of PAN and Ozone over Berlin, Germany, during Nighttime on August 7, 1998
Atmospheric Environment **2004**, 38, 6125

Ren, X. ; Harder, H. ; Martinez, M. ; Leshner, R. L. ; Olinger, A. ; Shirley, T. ; Adams, J. ; Simpas, J. B. ; Brune, W. H. (2003)

HO_x Concentrations and OH Reactivity Observations in New York City during PMTACS-NY2001
Atmospheric Environment **2003**, 37, 3627

Rowley, D. M. ; Lesclaux, R. ; Lightfoot, P. D. ; Hughes, K. ; Hurley, M. D. ; Rudy, S. ; Wallington, T. J. (1992)

A Kinetic and Mechanistic Study of the Reaction of Neopentylperoxy Radicals with HO₂
J. Phys. Chem. **1992**, 96, 7043

Rubio, M. A. ; Oyola, P. ; Gramsch, E. ; Lissi, E. ; Pizarro, J. ; Villena, G. (2004)

Ozone and Peroxyacetylnitrate in Downtown Santiago, Chile

Atmospheric Environment **2004**, 38, 4931

Shi, J. ; Bernhard, M. J. (1997)

Kinetic Studies of Cl-Atom Reactions with Selected Aromatic Compounds Using the Photochemical Reactor-FTIR Spectroscopy Technique

Int. J. Chem. Kinet. **1997**, 29, 349

Shon, Z. H. ; Kim, K. H. ; Bower, K. N. ; Lee, G. ; Kim, J. (2004)

Assessment of the Photochemistry of OH and NO₃ on Jeju Island during the Asian-Dust-Storm Period in the Spring of 2001

Chemosphere **2004**, 55, 1127

Sigsby Jr., J. E. ; Tajada, S. ; Ray, W. ; Lang, J. M. ; Duncan, J. W. (1987)

Volatile Organic Compound Emissions from 46 In-use Passenger Cars

Environ. Sci. Technol. **1987**; 21, 466.

Singh, H. B. (1987)

Reactive Nitrogen in the Troposphere

Environ. Sci. Technol. **1987**; 21, 320.

Slemr, J. ; Junkermann, W. ; Volz-Thomas, A. (1996)

Temporal Variations in Formaldehyde, Acetaldehyde and Acetone and Budget of Formaldehyde at a Rural Site in Southern Germany

Atmospheric Environment **1996**, 30, 3667

Stone, D. ; Rowley, D. M. (2005)

Kinetics of the Gas Phase HO₂ Self-Reaction: Effects of Temperature, Pressure, Water and Methanol Vapours

Phys. Chem. Chem. Phys. **2005**, 7, 2156

Sun, H. ; Bozzelli, J.W. (2004)

Thermochemical and Kinetic Analysis on the Reactions of Neopentyl and Hydroperoxy-Neopentyl Radicals with Oxygen: Part I. OH and Initial Stable HC Product Formation

J. Phys. Chem. A. **2004**, *108*, 1694

Thévenet, R. ; Mellouki, A. ; Le Bras, G. (2000)

Kinetics of OH and Cl Reactions with a Series of Aldehydes

Int. J. Chem. Kinet. **2000**, *32*, 676

Thiault, G. ; Mellouki, A. ; Le Bras, G. ; Chakir, A. ; Sokolowski-Gomez, N. ; Daumont, D. (2004)

UV-Absorption Cross Sections of Benzaldehyde, Ortho-, Meta-, and Para-Tolualdehyde

J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **2004**, *162*, 273

Timonen, R. S. ; Gutman, D. (1986)

Kinetics of the Reactions of Methyl, Ethyl, Isopropyl, and Tert-butyl Radicals with Molecular Chlorine

J. Phys. Chem. **1986**, *90*,

Tomas, A. ; Lesclaux, R. (2000)

Self-Reaction Kinetics of the $(CH_3)_2CHC(O)O_2$ and $(CH_3)_3CC(O)O_2$ Acylperoxy Radicals Between 275 and 363 K

Chemical Physics Letters **2000**, *319*, 521

Tomas, A. ; Villenave, E. ; Lesclaux, R. (2000)

Kinetics of the $(CH_3)_2CHCO$ and $(CH_3)_3CCO$ Radical Decomposition: Temperature and Pressure Dependences

Phys. Chem. Chem. Phys. **2000**, *2*, 1165

Tomas, A. ; Villenave, E. ; Lesclaux, R. (2001)

Reactions of the HO_2 Radical with CH_3CHO and $CH_3C(O)O_2$ in the Gas Phase

J. Phys. Chem. A **2001**, *105*, 3505

Tyndall, G. S.; Cox, R. A.; Granier, C.; Lesclaux, R.; Moortgat, G. K.; Pilling, M. J.; Ravishankara, A. R.; Wallington, T. J. (2001)

Atmospheric Chemistry of Small Organic Peroxy Radicals

J. Geophys. Res. **2001**, *106*, 12157

Ullerstam, M. ; Ljungström, E. ; Langer S. (2000)

Reactions of Acrolein, Crotonaldehyde and Pivalaldehyde with Cl Atoms: Structure-Activity Relationship and Comparison with OH and NO₃ Reactions

Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 986

Villanueva-Fierro, I. ; Popp, C. J. ; Martin, R. S. (2004)

Biogenic Emissions and Ambient Concentrations of Hydrocarbons, Carbonyl Compounds and Organic Acids from Ponderosa Pine and Cottonwood Trees at Rural and Forested Sites in Central New Mexico

Atmospheric Environment **2004**, *38*, 249

Villenave, E. ; Lesclaux, R. (1996)

Kinetics and Atmospheric Implications of Peroxy Radical Cross Reactions Involving the CH₃C(O)O₂ Radical

J. Phys. Chem. **1996**, *100*, 14372

Villenave, E. ; Lesclaux, R. ; Seefeld, S. ; Stockwell, W. R. (1998)

Kinetics of the Cross Reactions of CH₃O₂ and C₂H₅O₂ Radicals with Selected Peroxy Radicals

J. Geophys. Res. **1998**, *103*, 25273

Viskari, E. L. ; Vartiainen, M. ; Pasanen, P. (2000)

Seasonal and Diurnal Variation in Formaldehyde and Acetaldehyde Concentrations along a Highway in Eastern Finland

Atmospheric Environment **2000**, *34*, 917

Wallington, T.J. ; Andino, J.M. ; Potts, A.R. (1992)

Pulse Radiolysis and Fourier Transform Infrared Study of Neopentyl Peroxy Radicals in the Gas Phase at 297 K

Int. J. Chem. Kinet. **1992**, *24*, 649

Zhu, L. ; Cronin, T. ; Narang, A. (1999)

Wavelength-Dependent Photolysis of i-Pentanal and t-Pentanal from 280 to 330 nm

J. Phys. Chem. A **1999**, *103*, 7248

Annexes

Annexe 1

Atmospheric Chemistry of Pivalaldehyde and Isobutyraldehyde:
Kinetics and Mechanisms of Reactions with Cl Atoms, Fate of
(CH₃)₃CC(O) and (CH₃)₂CHC(O) Radicals, and Self-Reaction
Kinetics of (CH₃)₃CC(O)O₂ and (CH₃)₂CHC(O)O₂ Radicals

Jean-Paul Le Crâne and Eric Villenave

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, CNRS UMR 5803, Université Bordeaux I,

Michael D. Hurley and Timothy J. Wallington

Ford Research Laboratory, MD 3083/SRL, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan

Satoshi Nishida, Kenshi Takahashi, and Yutaka Matsumi

*Solar-Terrestrial Environment Laboratory and Graduate School of Science, Nagoya
University*

Article publié dans J. Phys. Chem. A

Atmospheric Chemistry of Pivalaldehyde and Isobutyraldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with Cl Atoms, Fate of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ Radicals, and Self-Reaction Kinetics of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ Radicals

Jean-Paul Le Crâne and Eric Villenave*

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, CNRS UMR 5803, Université Bordeaux I, 33405 Talence Cedex, France

Michael D. Hurley and Timothy J. Wallington*

Ford Research Laboratory, MD 3083/SRL, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan 48121-2053

Satoshi Nishida, Kenshi Takahashi, and Yutaka Matsumi

Solar-Terrestrial Environment Laboratory and Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

Received: September 10, 2003; In Final Form: November 26, 2003

The kinetics and mechanism of the reactions $\text{Cl} + (\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and $\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ were investigated at room temperature using two complementary techniques: flash photolysis/UV absorption and continuous photolysis/Fourier transform infrared (FTIR) smog chamber. Reactions proceed predominantly by abstraction of the aldehydic H atom to form acyl radicals. FTIR measurements indicated that the acyl-forming channel accounts for $81\% \pm 8\%$ and $85\% \pm 10\%$ of the reaction of Cl atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$. UV measurements indicated that the acyl-forming channel accounts for $88\% \pm 6\%$ and $85\% \pm 5\%$ of the reaction of Cl atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$. The atmospheric fate ($>98\%$) of the resulting $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ radicals is an addition of O_2 to give the corresponding acylperoxy radical. In 700 Torr of N_2/O_2 mixtures at a temperature of 296 K, the decomposition of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ radicals via CO elimination occurs at rates of $\sim 1 \times 10^3$ and $\sim 4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, respectively. Relative rate methods were used to measure the reaction rates (in units of $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$): $k(\text{Cl} + (\text{CH}_3)_3\text{CCHO}) = (1.15 \pm 0.30) \times 10^{-10}$; $k(\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}) = (1.33 \pm 0.25) \times 10^{-10}$; $k(\text{Cl} + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{Cl}) = (6.86 \pm 1.50) \times 10^{-12}$; $k(\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}) = (7.82 \pm 2.10) \times 10^{-12}$; $k(\text{Cl} + (\text{CH}_3)_3\text{CCl}) = (1.27 \pm 0.21) \times 10^{-11}$; and $k(\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCCl}) = (2.01 \pm 0.49) \times 10^{-11}$. Self-reaction rate constants were measured for $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals and compared to previous measurements.

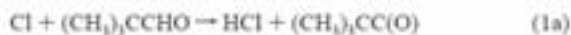
1. Introduction

Aldehydes (RCHO) are important trace constituents of the atmosphere. They have natural and anthropogenic sources, with small primary sources that are associated with vehicle exhaust and industrial activity and large secondary sources that are associated with the oxidation of volatile organic compounds.^{1,2} Abstraction of the aldehydic H atom by OH radicals gives acyl radicals, $\text{RC}(\text{O})$, which combine with O_2 to give acylperoxy radicals, $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$. Acylperoxy radicals have several important roles in atmospheric chemistry. $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals react rapidly with NO to give NO_2 , which is then photolyzed, leading to ozone formation. $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals react with NO_2 to form stable peroxyacylnitrates, $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$. Peroxyacylnitrates are severe irritant compounds in photochemical smog, efficient reservoirs of NO_2 in the troposphere, and transport NO_2 far from its sources.³ In air masses with low $[\text{NO}_x]$, acylperoxy radicals undergo reactions with HO_2 and other peroxy radicals. Reactions of $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ with HO_2 radicals are important radical chain termination reactions and are a source of ozone and carboxylic acids in the atmosphere.

* Authors to whom correspondence should be addressed. E-mail: e.villenave@ipcma.u-bordeaux1.fr, twalling@ford.com.

The kinetic database that concerns atmospherically relevant reactions of acylperoxy radicals is limited. Acetaldehyde is often used as the model for the reactivity of aldehydes in chemical modeling of atmospheric chemistry. Prior to a study of the effect of the substitution of H atoms in $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ by methyl groups on the reactivity of acylperoxy radicals with HO_2 , it is first necessary to characterize a suitable laboratory source of acylperoxy radicals. In laboratory studies, Cl atoms or OH radicals are often used to generate peroxy radicals. Traditional OH radical sources, such as H_2O_2 or HNO_3 photolysis (wavelengths of $\lambda < 300 \text{ nm}$), are problematic, because the photolysis of aldehydes at $\lambda < 300 \text{ nm}$ ^{4,5} can complicate the kinetic analysis. Cl atoms are produced readily by photolysis of Cl_2 at $\lambda = 330\text{--}360 \text{ nm}$, where aldehyde photolysis is not a significant problem. The kinetics of the reactions of Cl atoms with aldehydes have been the subject of numerous studies, and the overall reaction kinetics are now reasonably well-established.⁶ Unfortunately, with the exception of acetaldehyde, there is little mechanistic information concerning the reaction of the Cl atom with aldehydes. For acetaldehyde, it has been shown that the reaction occurs predominantly ($>95\%$) via abstraction of the aldehydic hydrogen.^{7,8}

The objective of the present work was to determine the kinetics and mechanisms of the reactions of Cl atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ (pivalaldehyde or 2,2-dimethylpropanal) and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ (isobutyraldehyde or 2-methylpropanal) and to evaluate their utility as a source of methyl-substituted acyl- and, hence, acyl peroxy-radicals.



Branching ratios for reactions 1 and 2 were investigated at room temperature, using two complementary techniques: flash photolysis/UV absorption in Bordenex, France, and continuous photolysis/Fourier transform infrared (FTIR) smog chamber in Dearborn, Michigan. To assess the possible importance of secondary reactions in the present system, relative rate studies were performed to determine rate constants for the reactions of Cl atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$. The atmospheric fate of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ radicals was determined. Finally, the kinetics of the self-reactions of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals were investigated and compared with previous work from our laboratory.⁹

2. Experimental Section

The experimental systems used have been described in detail elsewhere^{10,11} and are discussed briefly here.

2.1. Flash Photolysis Experiments. A conventional flash photolysis UV absorption spectrometer was used to monitor peroxy radical absorptions at room temperature and atmospheric pressure. The reaction cell consists of a 70-cm-long, 4-cm-diameter Pyrex cylinder. A continuous flow of reactant gas mixture was irradiated periodically by two argon flash lamps. The analyzing beam was obtained from a deuterium lamp, passed through the cell, dispersed using a monochromator (2-nm resolution), detected by a photomultiplier, and transferred to a personal computer (PC) for averaging and analysis. Scattered light from the flash prevented data from being recorded for ~50–100 μs after the flash. Approximately 30–40 absorption time profiles were acquired to reach a satisfactory signal-to-noise ratio. The total gas flow was adjusted so that the cell was replenished completely between flashes, thereby avoiding photolysis of the reaction products. Decay traces were simulated by numerical integration of a set of differential equations that were representative of an appropriate chemical mechanism, and selected parameters (rate constant, absorption cross section, and initial radical concentration) were adjusted to give the best nonlinear least-squares fit.

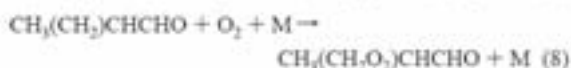
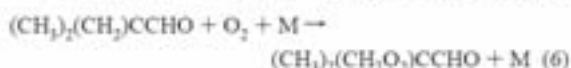
Radicals were generated by photolysis of Cl_2 at wavelengths longer than the Pyrex cutoff, using $\text{Cl}_2/\text{RCHO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixtures (where $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ or $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$):



The concentration of Cl_2 was monitored using its absorption at 330 nm ($\sigma = 2.55 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$, from DeMore et al.¹²). Liquid reactants ($(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$) were

introduced into the reaction cell by passing a fraction of the diluent flow through the liquid, which was maintained at constant temperature (284 K for $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and 273 K for $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$).

Acylperoxy- and carbonyl-substituted alkyl-peroxy radicals (hereafter, these are noted only as alkyl-peroxy radicals) were formed by adding an excess of oxygen to ensure rapid and stoichiometric conversion of the radicals that are formed via reaction 4 into peroxy radicals:



Typical concentration ranges used were as follows: $[\text{Cl}_2] = (3\text{--}4) \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$ (Messer, 5% in N_2 , purity > 99.99%), $[(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}] = (2.1\text{--}8.0) \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$ (Aldrich, 97%), $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}] = (1.8\text{--}6.5) \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$ (Aldrich, 99.5%), $[\text{O}_2] = 2.3 \times 10^{19} \text{ molecules cm}^{-3}$ (Messer, 99.995%), and $[\text{N}_2] = 1 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$ (Messer, 99.999%). No UV absorbing products were generated when gas mixtures that contained all reactants except Cl_2 were irradiated, which suggests that the present work is free from complications that are associated with the formation of absorbing radical species from the photolysis of the aldehydes.

2.2. Fourier Transform Infrared Smog Chamber System.

Experiments were performed in a Pyrex reactor (capacity of 140 L) interfaced to a Mattson Sirius 100 FTIR spectrometer.¹³ The optical path length of the infrared beam was 27 m. The reactor was surrounded by 22 fluorescent blacklamps (GE, model F15T8-BL), which were used to initiate the experiments photochemically, via the photolysis of Cl_2 . The loss of $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ and the formation of products were monitored by FTIR spectroscopy, using a spectral resolution of 0.25 cm^{-1} . IR spectra were derived from 32 co-added interferograms. Reference spectra were acquired by expanding known volumes of reference materials into the chamber. Products were identified and quantified by fitting reference spectra of the pure compounds to the observed product spectra, using integrated absorption features over the following wavenumber ranges (cm^{-1}): $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, 760–1900; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, 800–1800; $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, 760–1080; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$, 660–1000; $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, 1320–1410; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, 860–1500; C_2H_4 , 850–1050; $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$, 640–1350; C_6H_{12} , 1420–1480; CH_3OCHO , 1120–1800; and CO , 2050–2230.

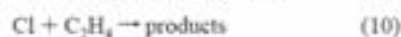
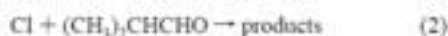
All experiments were performed in 700 Torr of a N_2 or N_2/O_2 diluent at a temperature of $296 \pm 2 \text{ K}$. Reagents were obtained from commercial sources at purities of > 99% and were subjected to repeated freeze–pump–thaw cycling before use. In smog chamber experiments, it is important to check for an unwanted loss of reactants and products via photolysis, dark chemistry, and heterogeneous reactions. Control experiments were performed in which mixtures of reactants (except Cl_2) in N_2 were subjected to UV irradiation for 15 min and product mixtures obtained after the UV irradiation of reactant mixtures were allowed to stand in darkness in the chamber for 15 min. There was no observable loss of reactants or products, which

suggests that photolysis and heterogeneous reactions are not a significant complication in the present work. Unless otherwise stated, quoted uncertainties are two standard deviations from least-squares regressions.

3. Results

The results of investigations of the reactions of Cl atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, of the reactions of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ with O_2 and Cl_2 , and of the self-reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals, are reported below.

3.1. Relative Rate Study of the Reactions of Cl Atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$. The kinetics of reactions 1 and 2 were measured, relative to reactions 10 and 11, using the smog chamber system.



Reaction mixtures consisted of 21 mTorr of $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ or 16.3–21.7 mTorr of $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, 104–132 mTorr of Cl_2 , and either 4–7 mTorr of C_2H_6 or 7–19 mTorr of C_6H_{12} , in 700 Torr of N_2 diluent. Figure 1 shows the loss of $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ versus loss of the reference compounds following the UV irradiation of $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}/\text{Cl}_2/\text{reference}/\text{N}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}/\text{Cl}_2/\text{reference}/\text{N}_2$ mixtures. Linear least-squares analysis of the data in Figure 1 gives $k_1/k_{10} = 1.37 \pm 0.13$, $k_1/k_{11} = 0.302 \pm 0.025$, $k_2/k_{10} = 1.49 \pm 0.15$, and $k_2/k_{11} = 0.377 \pm 0.038$. Using $k_{10} = (9.29 \pm 0.93) \times 10^{-11}$ (from Wallington et al.¹³) and $k_{11} = (3.4 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ (from Wallington et al.¹⁴), we derive $k_1 = (1.27 \pm 0.18) \times 10^{-10}$ and $(1.03 \pm 0.13) \times 10^{-10}$ and $k_2 = (1.38 \pm 0.14) \times 10^{-10}$ and $(1.28 \pm 0.18) \times 10^{-10}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Consistent results were obtained in experiments conducted using the two different reference compounds. We choose to cite final values for k_1 and k_2 , which are averages of the two determinations, together with error limits that encompass the extremes of the individual determinations. Hence, $k_1 = (1.15 \pm 0.30) \times 10^{-10}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_2 = (1.33 \pm 0.25) \times 10^{-10}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.2. Mechanism of the Reaction of Cl Atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$. **3.2.1. Flash Photolysis Experiments.** The reaction of Cl atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ leads to the formation of both acyl and alkyl radicals. In the presence of 710 Torr of O_2 at room temperature, the addition of O_2 occurs rapidly (>99% complete within 0.1 μs) and is essentially the sole fate of the acyl and alkyl radicals that are formed in reaction 1.^{11,16} Hence, the conversion of Cl atoms into peroxy radicals is complete on a time scale that is essentially instantaneous, when compared to that of the observations (see Figure 2). The method used to determine the branching ratio ($\alpha_1 = k_{1a}/k_1$, corresponding to the channel forming acyl radicals) was based on the difference in acyl- and alkyl-peroxy radical absorptions in the 200–300 nm wavelength range.¹⁷ Acyl-peroxy radicals, such as $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$, have bimodal spectra with a strong absorption band centered at 207 nm ($\sigma(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 = 6.73 \times 10^{-18}$ $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$, from Tomas et al.¹⁷) and a weaker band near 240–250 nm. Alkyl-peroxy radicals, such as $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$, produced from reaction 1b have a single maximum absorption

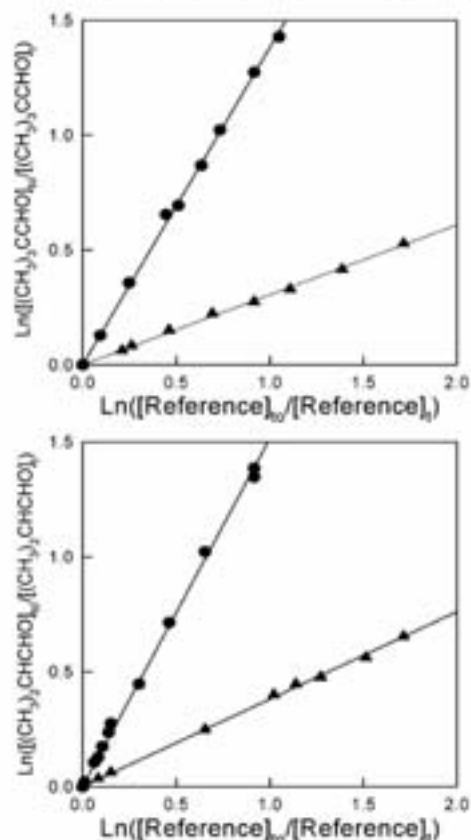


Figure 1. Loss of $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ (top panel) and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ (bottom panel) versus reference compounds (\bullet) C_2H_6 and (\blacktriangle) cyclohexane following exposure to Cl atoms in 700 Torr of N_2 diluent at 296 K.

centered near 240 nm. Decay traces were recorded at 207 and 240 nm. As a first approach, only the initial formation of the $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ radical was considered (such as that in the initiation of pivalaldehyde oxidation by Br atoms⁹); however, decay traces could not be simulated adequately with the chemical model that was presented in Table 1 (see Figure 2a). Consequently, formation of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ radical was also considered. The sensitivity of the results to the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ radical reactions added in the chemical model (see Table 2) is discussed in Section 4.1. The total initial radical concentration was fixed and the proportion of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ was varied, to achieve the best fit to the experimental data at both 207 and 240 nm (see Figure 2b). The best fit was achieved with 12% initial formation of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ radicals, yielding $\alpha_1 = k_{1a}/k_1 = 0.88 \pm 0.06$. It is possible that $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ radicals that are formed in reaction 1a possess sufficient chemical activation to undergo prompt decomposition. Such prompt decomposition would lead to the formation of $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$ radicals in the system. To investigate this possibility, simulations were performed in which $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ radicals were replaced with $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$ radicals. Experimental decays could not be simulated satisfactorily using a mechanism that involved the prompt decomposition of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ radicals.

3.2.2. FTIR Experiments. To determine the mechanism of the reaction of Cl atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, experiments were performed in which mixtures of 27–29 mTorr $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and 0.038–2.81 Torr of Cl_2 in 700 Torr of N_2 diluent (including

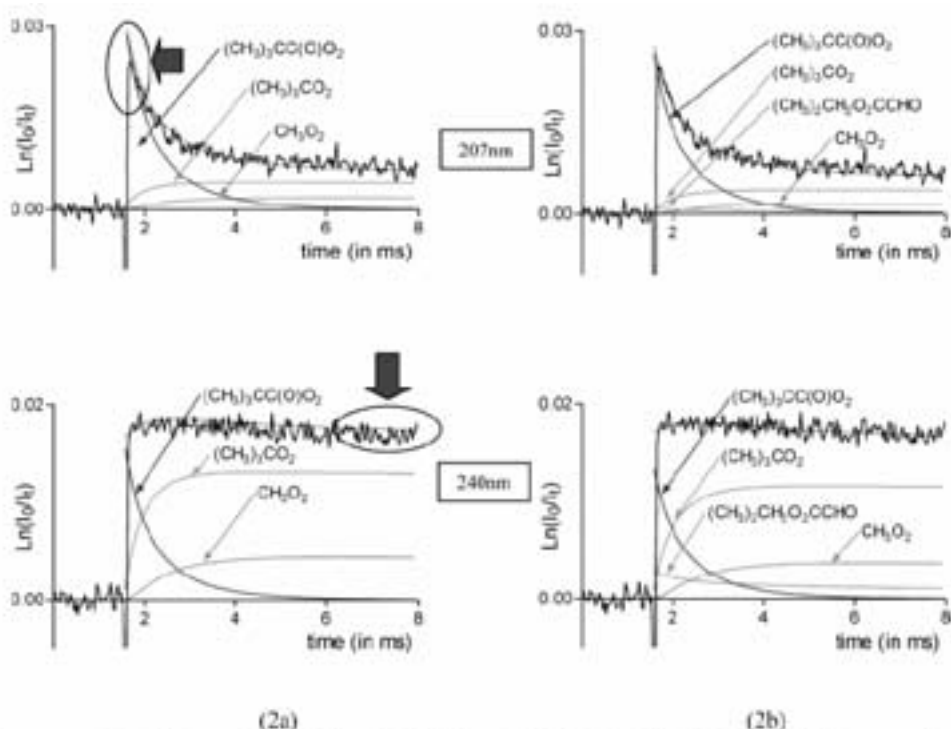


Figure 2. Decay traces at 207 and 240 nm obtained following irradiation of $\text{Cl}_2/(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixtures. Solid lines are results of simulations assuming (a) either 100% conversion of Cl atoms into $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals or (b) 88% conversion into $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and 12% into $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ radicals. Ellipses and arrows show the main changes in the simulations considering both cases.

TABLE 1: Chemical Mechanism Used in the Case of Initial Formation of the Pivaloylperoxy Radical Only at 298 K

reaction number	Chemical Reaction		rate constant ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	reference
	reactants	products		
23	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{23} = 1.45 \times 10^{-11}$	this work
24	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O} + \text{M}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C} + \text{CO}_2 + \text{M}$	fast thermal decomposition	9
27	$(\text{CH}_3)_2\text{C} + \text{O}_2 + \text{M}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2 + \text{M}$	$k_{27} > 1 \times 10^{-12}$	6
28	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$	$\rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{O}_2$	$k_{28} = 3 \times 10^{-17}$	6
29	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{M}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_2 + \text{M}$	$k_{29} = 800 \text{ s}^{-1}$	31
30	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_{30} = 1.8 \times 10^{-12}$	31
31a	$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow 2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{31} = 3.5 \times 10^{-18}$	25
31b		$\rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	$k_{31a}/k_{31} = 0.37$	25
32	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$k_{32} = 1.92 \times 10^{-15}$	31
33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{33} = 3 \times 10^{-12}$	32
34	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{O}_2$	$k_{34} = 1.25 \times 10^{-11}$	9
35a	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{35} = 1.27 \times 10^{-11}$	24
35b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{35a}/k_{35} = 0.7$	24
36a	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$	$k_{36} = 4 \times 10^{-11} - 5 \times 10^{-13}$	see discussion
36b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_2$	$k_{36a}/k_{36} = 0.2^a$	33
37a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{37} = 3.1 \times 10^{-12}$	26
37b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{37a}/k_{37} = 0.9$	26
38	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COOH} + \text{O}_2$	$k_{38} = 5.2 \times 10^{-12}^a$	32
39	$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{CH}_2\text{OOH} + \text{O}_2$	$k_{39} = 5.2 \times 10^{-12}$	32

^a Rate constants unavailable in the literature, which were replaced by the rate constants of the corresponding acetyl- or methyl-peroxy radical reactions.

<0.5 ppm of O_2 impurity) were subjected to UV irradiation. Figure 3 shows typical IR spectra obtained before and after 1 s of UV irradiation of a mixture of 27 mTorr of $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ and 206 mTorr of Cl_2 in 700 Torr of N_2 diluent. Panel C in Figure 3 shows the result of subtracting features that are attributable to $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ from panel B in the same figure. Panels D, E, and F in Figure 3 show reference spectra of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCL}$, and CO . It is clear from an inspection of Figure 3 that $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCL}$, and CO are major products. After subtraction of the features attributable to $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCL}$, and CO from panel C in the figure, small

residual features were observed at 735, 951, 1124, 1742, and 1809 cm^{-1} that were presumably due to the formation of $(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$.

Figure 4 shows a plot of the formation of $(\text{CH}_3)_2\text{CCL}$ versus CO following UV irradiation of the $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}/\text{Cl}_2/\text{N}_2$ mixtures. Filled symbols represent the observed data, and open symbols show the result of correcting the $(\text{CH}_3)_2\text{CCL}$ for secondary loss via reaction with Cl atoms (using kinetic data reported herein and algebraic expressions available in the literature¹⁷). The line through the data in Figure 4 is a least-squares fit to the corrected data, which gives a slope of $1.03 \pm$

TABLE 2: Reactions Added to the Chemical Mechanism Detailed in Table 1 to Account for the Initial Formation of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ Radical

reaction number	reactants	Chemical Reaction	products	rate constant ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	reference
40a	$2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$	$\rightarrow 2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + \text{O}_2$		$k_{40} = 4 \times 10^{-12}$	see discussion
40b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + \text{O}_2$		$k_{40a}/k_{40b} = 0.4$	34
41	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + \text{M}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$		$k_{41} = 1.05 \times 10^8$	26
42	$(\text{CH}_3)_2\text{CCHO} + \text{O}_2 + \text{M}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CCHO} + \text{M}$		$k_{42} > 1 \times 10^{-12}$	6
43	$2(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CCHO}$	$\rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{O}_2$		$k_{43} = 2 \times 10^{-14}$	see discussion
44	$(\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{M}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CHO} + \text{M}$		instantaneous	see discussion
45	$\text{CHO} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$		$k_{45} = 5.5 \times 10^{-12}$	32
46a	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$		$k_{46} = 1.4 \times 10^{-11}$	24
46b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{OH}$		$k_{46a}/k_{46b} = 0.7^a$	24
47a	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{O}_2$		$k_{47} = 2.5 \times 10^{-14}$	23
47b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CHO})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{O}_2$		$k_{47a}/k_{47b} = 0.7$	23
48a	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + \text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$		$k_{48} = 2.5 \times 10^{-12}$	23
48b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + \text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$		$k_{48a}/k_{48b} = 0.4$	23
48c		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{CCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$			
49	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OOH})\text{CCHO} + \text{O}_2$		$k_{49} = 1.42 \times 10^{-11}$	35
50a	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CCHO}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{O}_2$		$k_{50} = 5 \times 10^{-12}$	23
50b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CCHO} + \text{O}_2$		$k_{50a}/k_{50b} = 0.7$	23
51	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$		$k_{51} = 1.25 \times 10^{-11}$	24
52	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{O}_2$		$k_{52} = 1 \times 10^{-11}$	23
53a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CCHO} + \text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$		$k_{53} = 1 \times 10^{-11}$	23
53b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$		$k_{53a}/k_{53b} = 0.7$	23
54	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CCHO} + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COOHCHO} + \text{O}_2$		$k_{54} = 5.2 \times 10^{-12}$	32

^a Rate constants unavailable in the literature, which were replaced by the rate constants of the corresponding neopentyl- or *tert*-butyl-peroxy radical reactions. ^b Considered to be similar to that of the corresponding acetyl- or methyl-peroxy radical reactions.

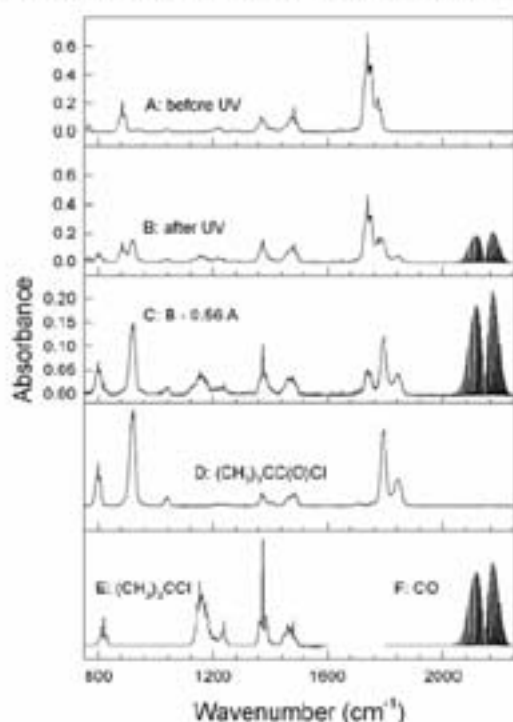


Figure 3. IR spectra obtained before (spectrum A) and after (spectrum B) a 1-s UV irradiation of a mixture of 27 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ and 206 mTorr of Cl_2 in 700 Torr N_2 diluent. Spectrum C shows the result of subtracting features attributable to $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ from panel B. Spectra D, E, and F show reference spectra of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$, and CO , respectively.

0.07; the yields of $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ and CO were indistinguishable. The inset in Figure 5 shows that the yield of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$ increased as $[\text{Cl}_2]$ increased. The simplest explanation of the experimental observations is that (i) reaction 1 proceeds via

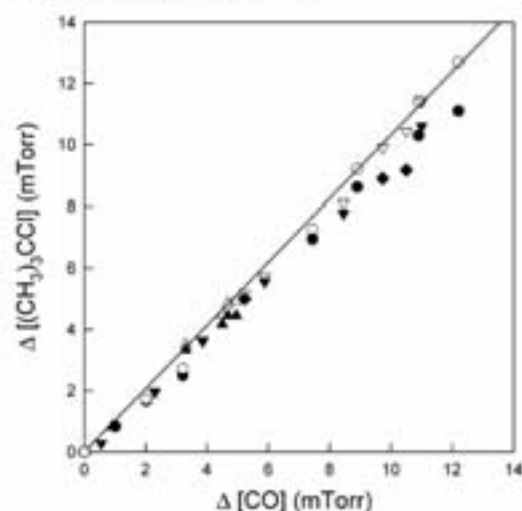


Figure 4. Formation of $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ versus that of CO following UV irradiation of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{HCl}_2$ mixtures in 700 Torr N_2 at 296 K. Filled symbols are observed data, whereas open symbols have been corrected for loss of $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ via reaction with Cl atoms. Reaction mixtures consisted of 25 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$, 100 mTorr of Cl_2 (circles); 29 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$, 1010 mTorr of Cl_2 (triangles); 28 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$, 2030 mTorr of Cl_2 (inverted triangles); 27 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$, 206 mTorr of Cl_2 (diamonds); or 27 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$, 2810 mTorr of Cl_2 (hexagons).

reactions 1a and 1b to give $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)\text{CCHO}$ radicals, (ii) decomposition via CO elimination and reaction with Cl_2 are competing fates of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ radicals, and (iii) reaction with Cl_2 is the sole fate of $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ radicals.



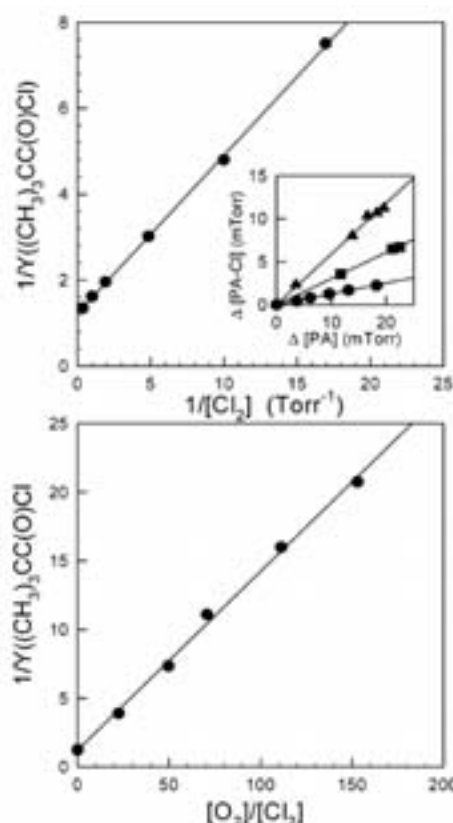


Figure 5. Top panel: reciprocal of the molar yield of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$ (Y) versus $1/[\text{Cl}_2]$, following UV irradiation of $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}/\text{Cl}_2/\text{N}_2$ mixtures. Bottom panel: reciprocal of the molar yield of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$ versus $[\text{O}_2]/[\text{Cl}_2]$ following UV irradiation of $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}/\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ mixtures. Inset in the top panel shows a plot of the formation of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$ ($=\text{PA}-\text{Cl}$) versus the loss of $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ ($=\text{PA}$) following UV irradiation of mixtures of either 29 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ and 1010 mTorr of Cl_2 (triangles), 27 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ and 206 mTorr of Cl_2 (squares), or 27 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ and 59 mTorr of Cl_2 (circles) in 700 Torr of N_2 diluent.

Assuming that reactions 12 and 13 are the sole fate of the $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ radicals, the production rate of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $\Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}]$, is thus related to the loss rate of $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$, $\Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}]$, as follows:

$$\Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}] = \Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}] \left(\frac{k_{1a}}{k_{1a} + k_{1b}} \right) \left(\frac{k_{12}[\text{Cl}_2]}{k_{12} + k_{13}[\text{Cl}_2]} \right)$$

The molar yield of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, which is defined as $Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}} = \Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}]/\Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}]$, is given by

$$\frac{1}{Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}}} = \left(\frac{k_{1a} + k_{1b}}{k_{1a}} \right) \left(\frac{k_{12}}{k_{12} + k_{13}[\text{Cl}_2]} \right) + \frac{k_{1a} + k_{1b}}{k_{1a}}$$

This indicates that a plot of $1/Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}}$ versus $1/[\text{Cl}_2]$ should be linear, with a slope of $(k_{1a} + k_{1b})/k_{1a} \times (k_{12}/k_{13})$ and an intercept of $(k_{1a} + k_{1b})/k_{1a}$. The upper trace in Figure 5 shows a plot of $1/Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}}$ versus $1/[\text{Cl}_2]$. Linear least-squares analysis gives an intercept = $(k_{1a} + k_{1b})/k_{1a} = 1.23 \pm 0.12$, from which we derive $\alpha_1 = k_{1a}/(k_{1a} + k_{1b}) = 0.81 \pm 0.08$, and

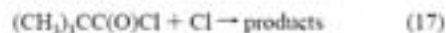
a slope = 0.38 ± 0.03 Torr, from which we derive $k_{12}/k_{13} = (1.00 \pm 0.13) \times 10^{16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$. Reaction 12 is a collision-induced decomposition. By analogy to other radicals of a similar size, the kinetics of reaction 12 will be at, or close to, the high-pressure limit in 700 Torr. Accordingly, we assign units of s^{-1} to k_{12} .

3.3. Mechanism of the Reaction of Cl Atoms with $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$. 3.3.1. Flash Photolysis Experiments. The reaction of Cl atoms with isobutyraldehyde was investigated using the same method as that previously described for pivalaldehyde. Isobutyraldehyde has one H atom in the β -position from the carbonyl group and the formation of the $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ radical must be considered. In the presence of oxygen, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ may be formed according to reactions 7, 8, and 9, respectively. The UV absorption spectrum of the $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ radical is reported elsewhere.¹³ In the present work, we assume that the $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ radical has the same absorption spectrum as $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ (see Section 4.1). Decay traces were recorded at 207 and 240 nm. As with the experiments that have involved pivalaldehyde, experimental traces could not be fit using a mechanism that only considered the formation of $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals (see Figure 6a). The introduction of $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ radical chemistry (see Table 3) allowed us to fit the decay traces. The best fit to the decay traces at 207 and 240 nm (see Figure 6b) was achieved using the following branching ratios: $k_{2a}/k_2 = 0.85 \pm 0.05$, $k_{2b}/k_2 = 0.12 \pm 0.04$, and $k_{2c}/k_2 = 0.03 \pm 0.01$.

3.3.2. FTIR Experiments. To determine the fraction of the reaction of Cl atoms with $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ that proceeds via attack on the aldehydic C-H group experiments were performed using mixtures of 26–32 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ and 0.038–2.81 Torr of Cl_2 in 700 Torr of N_2 diluent. UV irradiation leads to the formation of $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$. The top panel in Figure 7 shows a plot of $1/Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}}$ versus $1/[\text{Cl}_2]$. By analogy to the $\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ reaction system, a linear least-squares fit to the data in Figure 7 gives an intercept of $(k_{2a} + k_{2b} + k_{2c})/k_{2a} = 1.18 \pm 0.12$ and a slope of $(k_{2a} + k_{2b} + k_{2c})/k_{2a} \times k_{12}/k_{1a} = (1.33 \pm 0.15) \times 10^{-2}$ Torr. It follows that $\alpha_2 = k_{2a}/(k_{2a} + k_{2b} + k_{2c}) = 0.85 \pm 0.10$ and $k_{12}/k_{1a} = (3.66 \pm 0.55) \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$.



3.4. Relative Rate Study of the Reactions of Cl Atoms with $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCL}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$. The kinetics of reactions 17–20 were measured relative to reactions 10, 21, and 22.



Initial concentrations were either 10–11 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, 13–15 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$, 13–15 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CCL}$, or 13–18 mTorr $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, 95–120 mTorr Cl_2 , and either

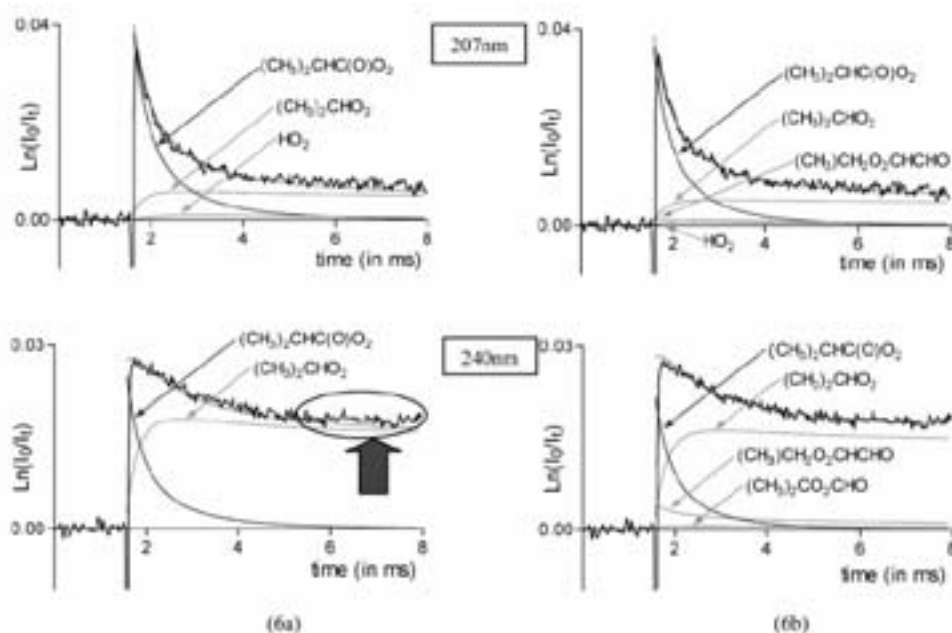


Figure 6. Decay traces at 207 and 240 nm obtained following UV irradiation of $\text{Cl}_2/(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixtures. Solid lines are results of simulations obtained by assuming either (a) 100% conversion of Cl atoms to $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals or (b) 85% conversion to $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$, 12% to $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$, and 3% to $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$ radicals. Ellipse and arrow show the main changes in the simulations considering both cases.

6–15 mTorr C_2H_4 , 11–18 mTorr $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ or 9–13 mTorr $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{H}$ in 700 Torr of diluent (either N_2 or air). Measured rate constant ratios are given in Table 4. The data in Table 4 can be placed on an absolute basis, using values of $k_{10} = (9.29 \pm 0.93) \times 10^{-11}$ (from Wallington et al.¹³), $k_{21} = (8.04 \pm 0.57) \times 10^{-12}$ (from Wine and Semmes¹⁸), and $k_{22} = (1.40 \pm 0.10) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (from Wallington et al.¹⁹) to give the results shown in Table 5. As observed in Table 5, indistinguishable values of k_{17} , k_{18} , k_{19} , and k_{20} were obtained using several different reference compounds, providing confidence in the results presented herein. We choose to quote final values, which are averages of the individual determinations, together with error limits which encompass the extremes of the individual determinations. Hence, $k_7 = (6.86 \pm 1.50) \times 10^{-12}$, $k_{18} = (7.82 \pm 2.10) \times 10^{-12}$, $k_{28} = (1.27 \pm 0.21) \times 10^{-11}$, and $k_{29} = (2.01 \pm 0.49) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.5. Kinetics of the Reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ Radicals with O_2 and Cl_2 . The addition of O_2 to $(\text{CH}_3)_2\text{CCCHO}/\text{Cl}_2/\text{N}_2$ reaction mixtures leads to a suppression of the yields of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$, and CO . This is reasonable because O_2 will compete for $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ radicals via reaction 5. In the presence of high $[\text{O}_2]$, the decomposition channel reaction 12 becomes a negligible loss mechanism for $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ radicals and the competition between reactions 13 and 5 can be studied.

The production rate of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$ ($\Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}]$) is thus related to the loss rate of $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ ($\Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}]$) as follows:

$$\Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}] = \Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}] \times \frac{k_{1a}}{k_{1a} + k_{1b}} \times \frac{k_{11}[\text{Cl}_2]}{k_{11}[\text{Cl}_2] + k_2[\text{O}_2]}$$

The molar yield of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$ ($Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}} = \Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}]/\Delta[(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}]$) is given by

$$\frac{1}{Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}}} = \frac{k_{1a} + k_{1b}}{k_{1a}} \times \frac{k_2}{k_{11}} \times \frac{[\text{O}_2]}{[\text{Cl}_2]} + \frac{k_{1a} + k_{1b}}{k_{1a}}$$

The bottom panel in Figure 5 shows a plot of $1/Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}}$ versus the $[\text{O}_2]/[\text{Cl}_2]$ concentration ratio obtained in the presence of 100 Torr of O_2 with varying amounts of $[\text{Cl}_2]$. Linear least-squares analysis of the data in Figure 5 gives a slope of $(k_{1a} + k_{1b})/k_{1a} \times (k_2/k_{11}) = 0.130 \pm 0.011$ which can be combined with the value of $(k_{1a} + k_{1b})/k_{1a} = 1.23 \pm 0.12$ determined in Section 3.2.2 to give $k_2/k_{11} = 0.106 \pm 0.013$. This result is consistent with the analogous behavior of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})$ radicals, which react with O_2 at rate constants that are approximately an order of magnitude lower than the corresponding reactions with Cl_2 in 700 Torr of N_2 diluent.²⁰ On the basis of the literature data for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})$ radicals,^{20,21} it seems reasonable to assume that k_{11} is of the order of $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at a total pressure of 700 Torr, and hence k_2 is of the order of $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. From the value of $k_{12}/k_{13} = (1.00 \pm 0.13) \times 10^{16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ determined in Section 3.2.2, we conclude that k_{12} is $\sim 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

The measurements of $k_2/k_{11} = 0.106 \pm 0.013$ and $k_{12}/k_{13} = (1.00 \pm 0.13) \times 10^{16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ can be combined to give $k_2/k_{12} = (1.06 \pm 0.19) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$. In 1 atm of air at 296 K, $[\text{O}_2] = 5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and 98.2% of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ radicals will add O_2 whereas 1.8% will undergo decomposition via CO elimination. In the present determination of k_2/k_{12} , the temperature was 296 K and the total pressure was 700 Torr. These conditions are representative of the lowest portion of the Earth's atmosphere. With increasing altitude, the temperature, total pressure, and oxygen partial pressure all decrease. The absolute rates of reaction 12 and 13 will both decrease with increasing altitude. However, as discussed elsewhere²² the sensitivity of the unimolecular decomposition reaction 12 will

TABLE 3: Chemical Mechanism Used to Simulate the Reactions Arising from the $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}/\text{N}_2/\text{O}_2$ Mixture at 298 K

reaction number	Chemical Reaction		rate constant ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	reference
	reactants	products		
25	$2(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{25} = 1.44 \times 10^{-11}$	this work
26	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + \text{M}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH} + \text{CO}_2 + \text{M}$	fast thermal decomposition	9
35	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} + \text{O}_2 + \text{M}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2 + \text{M}$	$k_{35} = 1.1 \times 10^{-12}$	32
56a	$2(\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2$	$\rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{56} = 1 \times 10^{-17}$	26
56b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{O}_2$	$k_{56a}/k_{56} = 0.56$	26
57	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HO}_2$	$k_{57} = 7.7 \times 10^{-13}$	31
33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{33} = 3 \times 10^{-12}$	32
58a	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{58} = 1 \times 10^{-11}$	9
58b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{O}_2$	$k_{58a}/k_{58} = 0.35$	9
59a	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$	$k_{59} = 2 \times 10^{-11} - 3 \times 10^{-11}$	see discussion
59b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_2$	$k_{59a}/k_{59} = 0.24$	33
60	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOOH} + \text{O}_2$	$k_{60} = 5.2 \times 10^{-12}$	26
61a	$2(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHCHO}$	$\rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCHCHO} + \text{O}_2$	$k_{61} = 5 \times 10^{-12}$	See discussion
61b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OHCHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CHO})_2 + \text{O}_2$	$k_{61a}/k_{61} = 0.4^b$	26
62	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCHCHO} + \text{M}$	$\rightarrow \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$k_{62} = 1.05 \times 10^6$	10
63	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{O}_2 + \text{M}$	$\rightarrow \text{CH}_2\text{CHO}_2 + \text{M}$	$k_{63} = 1.1 \times 10^{-12}$	31
64a	$2 \text{CH}_2\text{CHO}_2$	$\rightarrow 2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{64} = 1 \times 10^{-14}$	See discussion
64b		$\rightarrow \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{64a}/k_{64} = 0.56^b$	See discussion
65a	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{65} = 1.4 \times 10^{-12}$	23
65b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{OH}$	$k_{65a}/k_{65} = 0.7^b$	23
66a	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{66} = 1.4 \times 10^{-12}$	23
66b		\rightarrow molecular products	$k_{66a}/k_{66} = 0.5^b$	23
67	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHCHO} + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OOHCCHO} + \text{O}_2$	$k_{67} = 1.42 \times 10^{-11}$	35
68a	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHCHO} + \text{CH}_2\text{CHO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{O}_2$	$k_{68} = 1.4 \times 10^{-12}$	23
68b		\rightarrow molecular products	$k_{68a}/k_{68} = 0.5^b$	23
69a	$\text{CH}_2\text{CHO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_2\text{CHOCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{69} = 1 \times 10^{-12}$	9
69b		$\rightarrow \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_2$	$k_{69a}/k_{69} = 0.35^b$	9
70a	$\text{CH}_2\text{CHO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{O}_2$	$k_{70} = 6 \times 10^{-12}$	23
70b		\rightarrow molecular products	$k_{70a}/k_{70} = 0.56^b$	23
43	$2(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$	$\rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + \text{O}_2$	$k_{43} = 1 \times 10^{-14}$	see discussion
71	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O} + \text{O}_2$	$k_{71} = 1.25 \times 10^{-12}$	9
72a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{72} = 6 \times 10^{-12}$	23
72b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{O}_2$	$k_{72a}/k_{72} = 0.7^b$	23
73a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CHCHO}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCHCHO} + \text{O}_2$	$k_{73} = 5 \times 10^{-12}$	23
73b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CHO})_2 + \text{O}_2$	$k_{73a}/k_{73} = 0.7^b$	23
74a	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + \text{CH}_2\text{CHO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO} + \text{CH}_2\text{CHO}_2 + \text{O}_2$	$k_{74} = 1 \times 10^{-14}$	23
74b		$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COHCHO} + \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{O}_2$	$k_{74a}/k_{74} = 0.7^b$	23

^a Assumed the same as in the corresponding acetyl- or methyl-peroxy radical reactions. ^b Considered to be similar to that of the corresponding isopropyl-, neopentyl-, or *tert*-butyl-peroxy radical reactions.

TABLE 4: Measured Rate Constant Ratio ($k_{\text{reactant}}/k_{\text{reference}}$) for Reactions with Cl Atoms in 700 Torr of N_2 , or Air, at 296 K for Various References

reactant	$k_{\text{reactant}}/k_{\text{reference}}$			
	C_6H_{12}	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	CH_2OCHO
$(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$	0.302 ± 0.025	1.37 ± 0.13		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	0.377 ± 0.038	1.49 ± 0.15		
$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$		0.077 ± 0.010	0.784 ± 0.057	5.06 ± 0.45
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$		0.093 ± 0.010	0.871 ± 0.080	5.58 ± 0.56
$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$		0.141 ± 0.012	1.53 ± 0.13	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$		0.235 ± 0.024	2.28 ± 0.23	

TABLE 5: Measured Rate Constant for Reactions with Cl Atoms in 700 Torr of N_2 , or Air, at 296 K for Various References

reactant	Measured Rate Constant ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)				mean
	C_6H_{12}	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	CH_2OCHO	
$(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$	$(1.03 \pm 0.12) \times 10^{-10}$	$(1.27 \pm 0.18) \times 10^{-10}$			$(1.15 \pm 0.30) \times 10^{-10}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$(1.28 \pm 0.17) \times 10^{-10}$	$(1.38 \pm 0.20) \times 10^{-10}$			$(1.33 \pm 0.25) \times 10^{-10}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})\text{Cl}$		$(7.19 \pm 1.17) \times 10^{-12}$	$(6.30 \pm 0.64) \times 10^{-12}$	$(7.08 \pm 0.81) \times 10^{-12}$	$(6.86 \pm 1.50) \times 10^{-12}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$		$(8.65 \pm 1.27) \times 10^{-12}$	$(7.00 \pm 0.81) \times 10^{-12}$	$(7.81 \pm 0.96) \times 10^{-12}$	$(7.82 \pm 2.10) \times 10^{-12}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$		$(1.31 \pm 0.17) \times 10^{-11}$	$(1.23 \pm 0.14) \times 10^{-11}$		$(1.27 \pm 0.21) \times 10^{-11}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$		$(2.19 \pm 0.31) \times 10^{-11}$	$(1.83 \pm 0.23) \times 10^{-11}$		$(2.01 \pm 0.49) \times 10^{-11}$

dominate and the ratio $k_{52}/(k_{13} \times [\text{O}_2])$ will decrease with altitude. We conclude that in the atmosphere > 98% of $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ radicals will add O_2 to form the corresponding peroxy radical.

3.6. Kinetics of the Reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ Radicals with O_2 and Cl_2 . The addition of O_2 to $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{H}/\text{Cl}_2/\text{N}_2$ reaction mixtures resulted in a suppression of the yields of $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, and CO . This is reasonable,

because O_2 will compete for $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ radicals via reaction 7. In the presence of high $[\text{O}_2]$, the decomposition channel reaction 15 becomes a negligible loss mechanism for $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ radicals and the competition between reactions 16 and 7 can be studied. The bottom panel in Figure 7 shows a plot of $1/Y_{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}}$ versus $[\text{O}_2]/[\text{Cl}_2]$ for experiments performed in the presence of 100 Torr of O_2 with varying amounts of $[\text{Cl}_2]$. By analogy to the reactions of $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{O})$ with O_2 and Cl_2 ,

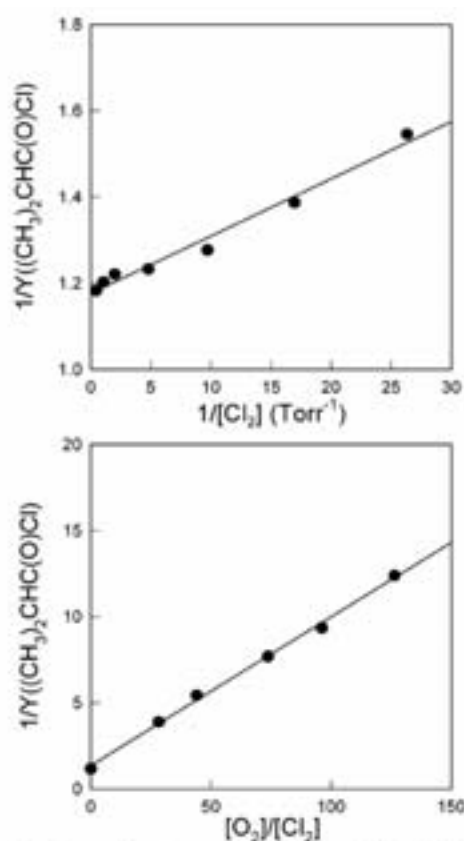
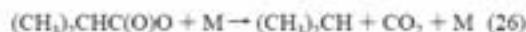
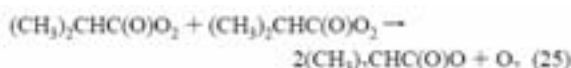


Figure 7. Top panel: reciprocal of the molar yield of $(CH_3)_2CHC(O)Cl$ ($Y_{(CH_3)_2CHC(O)Cl}$) versus $1/[Cl_2]$ following UV irradiation of $(CH_3)_2CHCHO/Cl_2/N_2$ mixtures. Bottom panel: reciprocal of the molar yield of $(CH_3)_2CHC(O)Cl$ ($Y_{(CH_3)_2CHC(O)Cl}$) versus $[O_2]/[Cl_2]$, following UV irradiation of $(CH_3)_2CHCHO/Cl_2/N_2/O_2$ mixtures.

linear least-squares analysis gives a slope = $(k_{2a} + k_{2b} + k_{2c})/[k_{2a} \times (k_7/k_{16})] = (8.63 \pm 1.06) \times 10^{-2}$. Using the value of $(k_{2a} + k_{2b} + k_{2c})/k_{2a} = 1.18 \pm 0.12$ from Section 3.3.2 gives $k_7/k_{16} = (7.31 \pm 1.19) \times 10^{-2}$. As described previously, this result is consistent with the analogous behavior of $CH_3C(O)$ and $C_6H_5C(O)$ radicals. Using the same arguments as those presented in Section 3.5, it seems reasonable to assume that k_{16} is of the order of $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and k_7 is of the order of $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. From the value of $k_{15}/k_{16} = (3.66 \pm 0.55) \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ determined in Section 3.3.2, we conclude that $k_{15} \approx 4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Combining $k_{15}/k_{16} = (3.66 \pm 0.55) \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ with $k_7/k_{16} = (7.31 \pm 1.19) \times 10^{-2}$ gives $k_7/k_{15} = (2.0 \pm 0.5) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$. In 1 atm of air at 296 K, $[O_2] = 5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Using the logic presented in Section 3.5, it follows that, in the atmosphere, >99.8% of $(CH_3)_2CHC(O)$ will add O_2 and <0.2% will undergo decomposition.

3.7. Kinetics of the $(CH_3)_2CC(O)O_2$ and $(CH_3)_2CHC(O)O_2$ Self-Reactions. The self-reactions of $(CH_3)_2CC(O)O_2$ and $(CH_3)_2CHC(O)O_2$ radicals initiate a complex series of reactions, which are detailed in Tables 1, 2, and 3.



Decay traces were recorded at two wavelengths, 207 and 240 nm, which corresponded to the maximum absorption of $(CH_3)_2CC(O)O_2$ (or $(CH_3)_2CHC(O)O_2$, in the case of isobutyraldehyde) and $(CH_3)_2CO_2$ (or $(CH_3)_2CHO_2$) radicals, respectively. Most kinetic information was derived from the traces at 207 nm, where concentration and absorption cross section of acylperoxy radical dominate all other absorbing species, as shown in the upper traces in Figures 2 and 6. Traces at 240 nm are quite flat, because $(CH_3)_2CC(O)O_2$ (or $(CH_3)_2CHC(O)O_2$) radicals are converted mainly to $(CH_3)_2CO_2$ (or $(CH_3)_2CHO_2$) radicals, which present a rather slow self-reaction. Moreover, $(CH_3)_2CC(O)O_2$ and $(CH_3)_2CO_2$ have a similar absorption cross section at 240 nm; hence, the traces are essentially flat, as shown in the lower trace in Figure 2. Although the 240 nm traces do not provide much kinetic information, they do provide mechanistic information.

Decay traces were simulated by considering the complete chemical mechanism (see Tables 1, 2, and 3). The rate constants of the $(CH_3)_2CC(O)O_2$ and $(CH_3)_2CHC(O)O_2$ radical self-reactions were adjusted to fit the decay traces. The rate constants for cross reactions between all RO_2 and $RC(O)O_2$ radicals were estimated from previous structure activity relationships (SARs) on peroxy radical cross reactions.^{23,24} Ten determinations of k_{23} and six determinations of k_{25} were performed, resulting in the following rate constants at room temperature: $k_{23} = (1.45 \pm 0.07) \times 10^{-11}$ and $k_{25} = (1.44 \pm 0.10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4. Discussion

4.1. Accuracy of Results from Flash Photolysis Experiments. Several factors influence the accuracy of the results obtained in flash photolysis experiments. The chemistry associated with peroxy radical reactions is very complicated (see Tables 1, 2, and 3). The chemical mechanisms used in the kinetic analysis were taken from the literature.⁹ To quantify the sensitivity of the branching ratios α_1 and α_2 to the parameters used for analysis, a systematic analysis of the propagation of errors was performed, as described previously.¹⁰ Determination of the branching ratios α_1 and α_2 is dependent on the calibration of the total initial radical concentration and on the absorption cross sections of $(CH_3)_2CC(O)O_2$ and $(CH_3)_2(CH_2O_2)CCHO$ radicals for the pivalaldehyde system ($(CH_3)_2CHC(O)O_2$, $CH_2(CH_2O_2)CCHO$, and $(CH_3)_2CO_2CCHO$ radicals for the isobutyraldehyde system).

Calibration of the total radical concentration was achieved by replacing the aldehyde by methane (CH_4), keeping all other conditions constant. In the presence of CH_4 , the Cl atoms are converted into CH_3O_2 radicals, the absorption spectrum of which is well established.²⁵ Uncertainties associated with the $(CH_3)_2CC(O)O_2$ and $(CH_3)_2CHC(O)O_2$ cross sections are estimated to be 20%,¹⁷ resulting in approximately 20% uncertainty in the self-reaction rate constants k_{23} and k_{25} and ~18% uncertainty in the α_1 and α_2 values. Uncertainties on the $(CH_3)_2(CH_2O_2)CCHO$, $CH_2(CH_2O_2)CCHO$, and $(CH_3)_2CO_2CCHO$ cross sections were estimated at 30%, with their values being extrapolated from that of the following methylated peroxy radicals: $(CH_3)_2(CH_2O_2)CCH_3$, $CH_2(CH_2O_2)CCH_3$, and $(CH_3)_2CO_2CCH_3$.²⁶ The only examples of the influence of a carbonyl group on peroxy radical absorption reported in the literature are when the

carbonyl is positioned α or β from the peroxy group (i.e., for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$), which leads to the presence of two absorption bands.²⁷ In the case of $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CHCHO}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CHO}$, the carbonyl group is in the β - or γ -position, i.e., remote from the peroxy chromophore, and it seems reasonable to assume that its influence will be small. To test this assumption, experiments were performed in which pivalaldehyde and isobutyraldehyde were replaced by their corresponding ketones: 1,1,1-trimethylacetone and 3-methyl-2-butanone (3MB). The observed total absorption, corresponding to the absorption of the two (or three for 3MB) peroxy radicals that are expected to be formed, consisted of only one wide band that was centered at ~ 240 nm. No evidence for an additional absorption band at ~ 210 nm was observed, which indicated that the presence of a γ -carbonyl group has little (or no) effect on the usual alkyl peroxy band.

Even if there are some uncertainties in the mechanisms used to simulate experimental traces, note that these complete mechanisms were not required to extract the value of the branching ratios α_1 and α_2 . The simulations at both 207 and 240 nm just provides a good indication of the validity of the reaction mechanisms and, thus, allowed us to further propose acylperoxy self-reactions rate constant values, to be compared to those already reported in the literature.⁹ The unknown rate constants, particularly those of the peroxy cross reactions, were derived either using the geometric average of the self-reaction rate constants²³ in the case of alkylperoxy radicals or using a similar value as that of the acetylperoxy self-reaction in the case of acylperoxy radicals, as recommended by Villenave and Lesclaux.²⁴

For the pivalaldehyde system, a variation of 20% in the $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ self-reaction rate constant results in a variation of 19% in the value of α_1 . Variation of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ self-reaction rate constant by a factor of 2 results in a variation of only 5% in α . Allowing for an uncertainty of 50% in the rate constant for the cross reaction $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CCHO}$ results in an uncertainty of 14% in the value of α_1 . Using values of $k((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2)$ from 1×10^{-11} to 5×10^{-11} $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ did not change the value of the branching ratio, because of the small quantities of HO_2 present in the system. Combining the uncertainties described above we estimate a global systematic uncertainty of 24% in α_1 .

A similar analysis was conducted in the case of isobutyraldehyde, which yielded a global systematic uncertainty of 25% in the value of α_2 .

4.2. Reactions of Cl Atoms with $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$. Rate constants for reactions of Cl atoms with pivalaldehyde and isobutyraldehyde determined in the present work are in agreement, within the combined experimental uncertainties, with previous relative rate studies by Thévenet et al.²⁸ ($k_1 = (1.6 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ and $k_2 = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-10}$) and Ullerstam et al.²⁹ ($k_1 = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ and $k_2 = (1.5 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Both previous studies noted that the reactions proceed with rates that are similar to the gas kinetic limit. After comparing the reactivity of the aldehydes and their alkane analogues (e.g., pivalaldehyde and 2,2-dimethylpropane), it was concluded that the aldehydic H atom adds little, in terms of the overall reactivity of the molecule.²⁸ Thévenet et al.²⁸ further concluded that abstraction of the aldehydic H-atom is of minor importance. Our study shows that this conclusion is incorrect; abstraction of the aldehydic H atom is the major reaction channel.

The present study is the first investigation of the mechanism of the reactions of Cl atoms with pivalaldehyde and isobutyraldehyde. We show that these reactions proceed predominantly (80%–90%) by abstraction of the aldehydic H atom. This result is consistent with previous reports,²⁸ that the reaction of Cl atoms with acetaldehyde proceeds predominantly (>99% for Niki et al.⁸ and >95% for Bartels et al.⁷) via abstraction of the aldehydic H atom.

4.3. Thermal Decomposition of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ Radicals. The rates of decomposition of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ were determined at room temperature and atmospheric pressure. For $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$, our estimate of $k_{12} = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ can be compared to values of $k_{12} = 3.0 \times 10^5$ and $1.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ that have been reported by Jagiella et al.¹⁶ and Tomas et al.¹³ at 298 K in 1 atm of air. For $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$, our estimate of $k_{13} = 4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ can be compared to previous estimates of $k_{13} = 1.2 \times 10^4$ and $7.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ that have been reported by Jagiella et al.¹⁶ and Tomas et al.¹³ at 298 K in 1 atm of air. In the present work, the rate of decomposition of the $\text{RC}(\text{O})$ radical was measured relative to its reaction with Cl_2 . In the studies by Jagiella et al.¹⁶ and Tomas et al.,¹³ the rate of decomposition of the $\text{RC}(\text{O})$ radical was measured, relative to its reaction with O_2 . There is no kinetic data concerning the reactions of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ with either Cl_2 or O_2 . The relative rate data in all three studies were placed, on an absolute basis, by assuming that the reference reactions proceed with rates similar to those of analogous acyl radicals whose kinetics have been studied. Given the indirect methods that have been used, the fact that the results agree to within a factor of 3 can be considered reasonable agreement. The factor of ~ 2 difference in results from Jagiella et al.¹⁶ and Tomas et al.¹³ reflects a difference in the measured rate constant ratios; the same value of k_{O_2} (3.2×10^{-12} $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) was used to scale the results. The origin of this discrepancy is unclear. As discussed in Sections 3.5 and 3.6 and by Jagiella et al.¹⁶ and Tomas et al.,¹³ the atmospheric fate of the acyl radicals studied herein is addition of O_2 to form acylperoxy radicals.

4.4. Self-Reactions of Acylperoxy Radicals. The values determined in this work for the self-reaction rate constants of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals ($k_{21} = (1.45 \pm 0.07) \times 10^{-11}$ and $k_{22} = (1.44 \pm 0.10) \times 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) are in excellent agreement with those measured by Tomas and Lesclaux⁹ on the same apparatus using Br (instead of Cl) atoms as an initiator ($k_{21} = 1.43 \times 10^{-11}$ and $k_{22} = 1.44 \times 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). As noted by Tomas and Lesclaux,⁹ the self-reaction kinetics of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ are indistinguishable from those of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, and $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radicals. In marked contrast to the behavior of RO_2 radicals,^{26,30} the self-reaction kinetics of $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals appear to be insensitive to the nature of the alkyl substituent "R". This fact is convenient when modeling the atmospheric degradation of organic compounds, which have not been the subject of detailed chemical study.

5. Conclusions

Two independent and complementary experimental techniques were used to gather a large body of self-consistent data concerning the reactions of Cl atoms with pivalaldehyde and isobutyraldehyde. These reactions proceed rapidly with rate constants that are within a factor of 4–5 of the gas kinetic limit. Abstraction of the aldehydic H atom is the major (80%–90%) reaction channel. As shown in Figure 8, when compared to the remainder of the molecule, the aldehydic H atom presents a

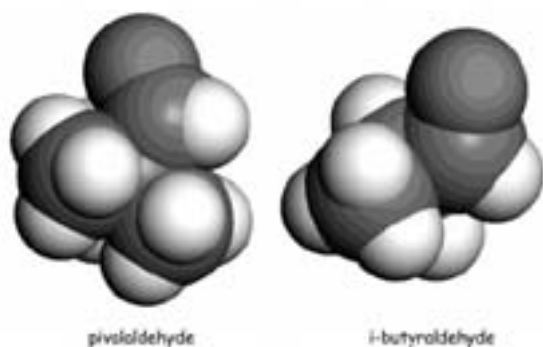


Figure 8. Molecular structures (qualitative, empirical-potential-based space-filling representations) of pivalaldehyde and isobutyraldehyde.

relatively small target for incoming Cl atoms. Given the unfavorable steric factors, the selectivity and rapidity of aldehydic H-atom abstraction is remarkable and suggests that the reaction of Cl atoms with these aldehydes probably does not proceed via a simple abstraction mechanism. Considering the electron density associated with the carbonyl group, the electrophilic nature of Cl atoms, and the proximity of the carbonyl group to the main reaction site (the aldehydic H atom), it seems reasonable to speculate that the reaction may involve a short-lived complex in which the Cl atom is associated briefly with the carbonyl group before departing with the aldehydic H atom. The resulting acyl radicals undergo both reaction with O_2 and decomposition via elimination of CO. The atmospheric fate (>98%) of acyl radicals that have been derived from pivalaldehyde and isobutyraldehyde is addition of O_2 to give the corresponding acylperoxy radical.

Acknowledgment. The authors wish to thank R. Lesclaux (University of Bordeaux) for helpful discussions, W. F. Schneider (Ford) for providing Figure 8, and the French National Program for Atmospheric Chemistry for financial support. The Nagoya group is grateful to Grants-in-Aid from the Ministry of Education, Science and Culture. The financial support by the Steel Industrial Foundation for the Advancement of Environmental Protection Technology is also gratefully acknowledged.

References and Notes

- Satsumabayashi, H.; Kurita, H.; Chang, Y. S.; Carmichael, G. R.; Ueda, H. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 255.
- Viskari, E. L.; Vartiainen, M.; Posaama, P. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 917.
- Beine, H. J.; Jaffe, D. A.; Hering, J. A.; Kelley, J. A.; Krognos, T.; Stordal, F. *J. Atmos. Chem.* **1997**, *27*, 127.
- Martinez, R. D.; Buitrago, A. A.; Howell, N. W.; Hearn, C. H.; Joens, A. *Atmos. Environ., Part A* **1992**, *26*, 785.
- Zhu, L.; Cronin, T.; Narang, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7248.
- Mallard, W. G.; Westley, F.; Herron, J. T.; Hampson, R. F.; Fittz, D. H. *NIST Chemical Kinetics Database, Version 6.0*; NIST: Gaithersburg, MD, 1997.
- Bartels, M.; Hoyermann, K.; Lange, U. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 423.
- Nix, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 588.
- Tomas, A.; Lesclaux, R. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 521.
- Lightfoot, P. D.; Lesclaux, R.; Veyret, B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 700.
- Wallington, T. J.; Japic, S. M. *J. Atmos. Chem.* **1989**, *9*, 399.
- DeMoss, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Harpoon, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 97-4.
- Wallington, T. J.; Andino, J. M.; Lonkovic, I. M.; Kaiser, E. W.; Marston, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3644.
- Wallington, T. J.; Guchin, A.; Hurley, M. D. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 310.
- Tomas, A.; Villenave, E.; Lesclaux, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1165.
- Jagiella, S.; Libuda, H. G.; Zabel, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1175.
- Meagher, R. J.; McIntosh, M. E.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 619.
- Wise, P. H.; Semmes, D. H. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3572.
- Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Jenkin, M. E. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 41.
- Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 655.
- Catalp, F.; Foucher, V.; Lesclaux, R.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3509.
- Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Kaiser, E. W. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1318.
- Villenave, E.; Lesclaux, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14372.
- Villenave, E.; Lesclaux, R. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 25273.
- Tyndall, G. S.; Cox, R. A.; Gamsler, C.; Lesclaux, R.; Moortgat, G. K.; Pilling, M. J.; Ravishankara, A. R.; Wallington, T. J. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 12157.
- Lightfoot, P. D.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Destruin, M.; Hayman, G. D.; Jenkin, M. E.; Moortgat, G. K.; Zabel, F. *Atmos. Environ., Part A* **1992**, *26*, 1805.
- Nielsen, O. J.; Jolsson, M. S.; Wallington, T. J.; Christensen, L. K.; Platz, J. *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 283.
- Thivimret, R.; Mellouki, A.; Le Beau, G. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32*, 676.
- Ullerstam, M.; Ljungstroem, E.; Langer, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 986.
- Wallington, T. J.; Dagnat, P.; Kurylo, M. J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 667.
- Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 99.
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species. Supplement VII. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 191.
- Tomas, A.; Villenave, E.; Lesclaux, R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3505.
- Wallington, T. J.; Andino, J. M.; Poms, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, *24*, 649.
- Rowley, D. M.; Lesclaux, R.; Lightfoot, P. D.; Hughes, K.; Hurley, M. D.; Rudy, S. J.; Wallington, T. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7043.

Annexe 2

Atmospheric Chemistry of Propionaldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with OH radicals and Cl atoms, UV Spectrum and Self Reaction Kinetics of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ Radicals at 298 K.

Jean-Paul Le Crâne, Eric Villenave

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, CNRS UMR 5803, Université Bordeaux I

Michael D. Hurley, Timothy J. Wallington, James C. Ball

Ford Research Laboratory, MD 3083/SRL, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan

Article accepté par J. Phys. Chem. A

Atmospheric Chemistry of Propionaldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with OH radicals and Cl atoms, UV Spectrum and Self Reaction Kinetics of CH₃CH₂C(O)O₂ Radicals at 298 K.

Jean-Paul Le Crâne, Eric Villenave*

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, CNRS UMR 5803, Université Bordeaux I, 33405 Talence Cedex France

Michael D. Hurley*, Timothy J. Wallington, James C. Ball

Ford Research Laboratory, MD 3083/SRL, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan 48121-2053 USA

*Corresponding authors

Abstract

The kinetics and mechanism of the reactions of Cl atoms and OH radicals with CH₃CH₂CHO were investigated at room temperature using two complementary techniques: flash photolysis / UV absorption and continuous photolysis / FTIR smog chamber. Reaction with Cl atoms proceeds predominantly by abstraction of the aldehydic hydrogen atom to form acyl radicals. FTIR measurements indicated that the acyl forming channel accounts for (88 ± 5)% while UV measurements indicated that the acyl forming channel accounts for (88 ± 3)%. Relative rate methods were used to measure: $k(\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}) = (1.20 \pm 0.23) \times 10^{10}$; $k(\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}) = (1.82 \pm 0.23) \times 10^{11}$; and $k(\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}) = (1.64 \pm 0.22) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The UV spectrum of CH₃CH₂C(O)O₂, rate constant for self-reaction, and rate constant for cross-reaction with CH₃CH₂O₂ were determined: $\sigma(207 \text{ nm}) = (6.71 \pm 0.19) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$, $k(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2) = (1.68 \pm 0.08) \times 10^{-11}$, and $k(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2) = (1.20 \pm 0.06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The infrared spectrum of C₂H₅C(O)O₂NO₂ was recorded and products of the Cl-initiated oxidation of CH₃CH₂CHO in the presence of O₂ with, and without, NO_x were identified. Results are discussed with respect to the atmospheric chemistry of propionaldehyde.

1. Introduction

Propionaldehyde (CH₃CH₂CHO) is an important aldehyde in the atmosphere with concentrations reaching $1\text{-}2 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-3}$.^{1,2} It has both natural and anthropogenic sources, with small primary sources associated with vehicle exhaust and industrial activity and large secondary sources associated with the oxidation of volatile organic compounds.^{3,4} Abstraction of the aldehydic H-atom by OH radicals gives propionyl radicals, CH₃CH₂C(O), which combine with O₂ to give propionylperoxy radicals, CH₃CH₂C(O)O₂. As for acetylperoxy radicals, propionylperoxy radicals may play several important roles in atmospheric chemistry. CH₃CH₂C(O)O₂ radicals react rapidly with NO to give NO₂ which is then photolyzed leading to ozone formation. CH₃CH₂C(O)O₂ radicals react with NO₂ to form a stable peroxyacylnitrate (CH₃CH₂C(O)O₂NO₂). Peroxyacylnitrates are severe irritant compounds in photochemical smog, efficient reservoirs of NO_x in the troposphere, and transport NO_x far from its sources.⁵ In air masses with low NO_x concentration, acylperoxy radicals undergo reactions with HO₂ and other peroxy radicals. Reactions of acylperoxy radicals with HO₂ radicals are important radical chain termination reactions and are a source of ozone and carboxylic acids in the atmosphere.

The kinetic database concerning atmospherically relevant reactions of acylperoxy radicals is limited. Acetaldehyde is often used as the model for the reactivity of aldehydes in chemical modelling of atmospheric chemistry. Prior to a study of the effect of substitution of hydrogen atoms in $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ by methyl groups on the reactivity of acylperoxy radicals with HO_2 , it is first necessary to characterize a suitable laboratory source of acylperoxy radicals. In laboratory studies, Cl atoms or OH radicals are often used to generate peroxy radicals. Traditional OH radical sources, such as H_2O_2 or HNO_3 photolysis ($\lambda < 300 \text{ nm}$), are problematic because photolysis of aldehydes at wavelengths $< 300 \text{ nm}$ ⁶ can complicate the kinetic analysis. Chlorine atoms are produced readily by photolysis of Cl_2 at 330-360 nm where aldehyde photolysis is not a significant problem. The kinetics of the reactions of Cl atoms with aldehydes have been the subject of numerous studies and the overall reaction kinetics are now reasonably well established.⁷ Unfortunately, with the exception of acetaldehyde, pivalaldehyde, and isobutyraldehyde, there is little mechanistic information concerning the reaction of Cl atom with aldehydes. For acetaldehyde it has been shown that reaction occurs predominantly ($> 95\%$) via abstraction of the aldehydic hydrogen.^{8,9} For pivalaldehyde and isobutyraldehyde we have shown that the acyl forming channel accounts for approximately 85 % of the reaction¹⁰.

The objective of the present work was to determine the kinetics and mechanisms of the reactions of Cl atoms with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ and to evaluate its utility as a source of methyl-substituted acyl, and hence acylperoxy radicals.



Branching ratios for reaction (1) were investigated at room temperature using two complementary techniques: flash photolysis / UV absorption in Bordeaux and continuous photolysis / FTIR smog chamber in Dearborn. The UV spectrum and reactivity of the propionylperoxy radical were investigated using Br atoms as a source of radicals; reaction of Br atoms with aldehydes give acyl radicals in essentially 100% yield:



To assess the possible importance of secondary reactions in the present system, relative rate studies were performed to determine rate constants for the reactions of Cl atoms with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$. The infrared spectrum of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ was recorded and product studies resulting from the reactivity of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radicals in the presence of O_2 with and without NO_x species were conducted. Finally, the rate constant for the reaction of OH radicals with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ was also measured and compared with previous works from the literature.

2. Experimental

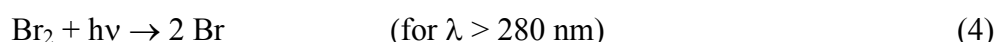
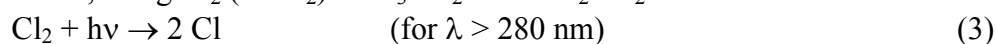
The experimental systems used are described in detail elsewhere^{11,12} and are discussed briefly here.

2.1. Flash Photolysis Experiments.

A conventional flash photolysis UV absorption spectrometer was used to monitor peroxy radical absorptions at room temperature and atmospheric pressure. The reaction cell consists of a 70-cm-long, 4-cm-diameter Pyrex cylinder. A continuous flow of reactant gas mixture was irradiated periodically by two argon flash lamps. The analysing beam was obtained from a deuterium lamp, passed once through the cell, dispersed using a monochromator (Jobin-Yvon, 2-nm-resolution), detected by a photomultiplier (R955 Hamamatsu), and transferred to a personal computer for averaging and analysis. Scattered light from the flash prevented data from being recorded for approximately 50-100 μs after the

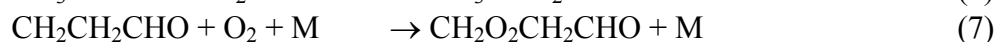
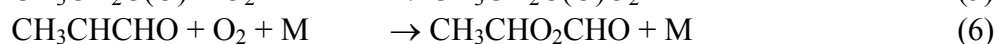
flash. About 30-40 absorption time profiles were acquired to reach a satisfactory signal-to-noise ratio. The total gas flow was adjusted so that the cell was replenished completely between flashes, thereby avoiding photolysis of reaction products. Decay traces were simulated by numerical integration of a set of differential equations that were representative of an appropriate chemical mechanism, and selected parameters (rate constants, absorption cross sections, and initial radical concentrations) were adjusted to give the best nonlinear least-squares fit.

Radicals were generated by photolysis of Cl₂ (or Br₂) at wavelengths longer than the Pyrex cut-off, using Cl₂ (or Br₂) / CH₃CH₂CHO / O₂ / N₂ mixtures:



Cl₂ and Br₂ were monitored using their absorption at 330 nm ($\sigma = 2.55 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ¹³) and 415 nm ($\sigma = 6.26 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ¹⁴), respectively. CH₃CH₂CHO was introduced into the reaction cell by bubbling a fraction of the diluent flow through liquid CH₃CH₂CHO maintained at constant temperature (273 K).

Acyl- and carbonyl-substituted-alkyl-peroxy radicals (hereafter, these are noted as alkyl-peroxy radicals) were formed by adding an excess of oxygen to ensure rapid and stoichiometric conversion of radicals formed via reaction (1) into peroxy radicals:

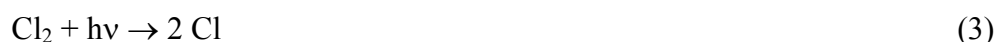


In Br atom initiated oxidation of CH₃CH₂CHO only one peroxy radical is formed; CH₃CH₂C(O)O₂. In Cl atom initiated oxidation all three peroxy radicals are generated.

Typical concentration ranges used were: [Cl₂] = (3-4) × 10¹⁶ molecules cm⁻³ (Messer, 5% in N₂, purity > 99.9%), [Br₂] = (1-3) × 10¹⁵ molecules cm⁻³ (Acrôs Organics, 99.8%), [CH₃CH₂CHO] = (0.55-2.22) × 10¹⁶ molecules cm⁻³ (Aldrich, 99.5%), [O₂] = 2.3 × 10¹⁹ molecules cm⁻³ (Messer, 99.995%), [N₂] = 1 × 10¹⁸ molecules cm⁻³ (Messer, 99.999%). No UV absorbing products were generated when gas mixtures that contained all reactants except Cl₂ (or Br₂) were irradiated, which suggests that the present work is free from complications that are associated with the formation of absorbing radical species from the photolysis of the aldehydes.

2.2 Fourier Transform Infrared Smog Chamber System

Experiments were performed at room temperature (295 ± 1 K) in a 140-liter Pyrex reactor interfaced to a Mattson Sirius 100 FTIR spectrometer.¹² The reactor was surrounded by 22 fluorescent blacklamps (GE F15T8-BL) which were used to photochemically initiate the experiments. Chlorine atoms were produced by photolysis of molecular chlorine.



OH radicals were produced by the photolysis of CH₃ONO in air:



Relative rate techniques were used to measure the rate constants of interest relative to a reference reaction whose rate constant has been established previously. Chlorine atom kinetics were studied using Cl₂/reactant/reference mixtures in air, or N₂, diluent. The relevant reactions in the system were (3, 11, 12):



Losses of reactant and reference are given by:

$$\text{Ln} \left(\frac{[\text{reactant}]_{t_0}}{[\text{reactant}]_t} \right) = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{Ln} \left(\frac{[\text{reference}]_{t_0}}{[\text{reference}]_t} \right) \quad (I)$$

where [reactant]_{t₀}, [reactant]_t, [reference]_{t₀}, [reference]_t, are the concentrations of reactant and reference at times "t₀" and "t", k₁₁ and k₁₂ are the rate constants for reactions (11) and (12). Plots of Ln([reactant]_{t₀}/[reactant]_t) versus Ln([reference]_{t₀}/[reference]_t) should be linear, pass through the origin and have a slope of k₁₁/k₁₂. Losses of reactant and the reference compounds were monitored by FTIR spectroscopy using an analyzing path length of 27 m and a resolution of 0.25 cm⁻¹. Infrared spectra were derived from 32 co-added interferograms. Gaseous reactants were introduced into the chamber via calibrated volumes. Liquid reactants were introduced into the chamber by transferring the vapor above the liquid into calibrated volumes. The contents of the calibrated volumes were swept into the chamber with the diluent gas (either air or nitrogen). All experiments were performed at 296 K. Reagents were obtained from commercial sources and were subjected to repeated freeze-pump-thaw cycling before use. In smog chamber experiments, it is important to check for an unwanted loss of reactants and products via photolysis, dark chemistry and heterogeneous reactions. Control experiments were performed in which mixtures of reactants (except Cl₂ or CH₃ONO) in N₂ were subjected to UV irradiation for 15-30 min and product mixtures obtained after the UV irradiation of reactant mixtures were allowed to stand in darkness in the chamber for 15 min. There was no observable loss of reactants or reference compounds, suggesting that photolysis, dark chemistry and heterogeneous reactions are not a significant complication in the present work.

Propionic peracid, CH₃CH₂C(O)OOH, was prepared by reacting propionic anhydride with concentrated H₂O₂. Concentrated hydrogen peroxide was prepared from 50% commercial grade hydrogen peroxide by removing water-enriched-vapor under vacuum. A stoichiometric amount of propionic anhydride was added to the concentrated hydrogen peroxide (assumed to be 90%) assuming a molar ratio of 1:1 for the reaction of hydrogen peroxide and the propionic anhydride. We caution against using an excess of propionic anhydride due to the possible formation of potentially explosive propionic anhydride.¹⁵

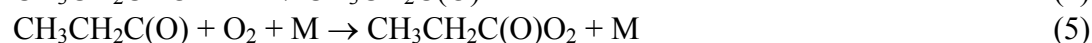
3. Results

The results of studies of the: (i) UV absorption spectrum of CH₃CH₂C(O)O₂, (ii) self-reaction kinetics of the CH₃CH₂C(O)O₂ radical, (iii) kinetics of the cross-reaction of CH₃CH₂C(O)O₂ with CH₃CH₂O₂, (iv) kinetics of reactions of Cl atoms with CH₃CH₂C(O)Cl and CH₃CH₂CHO, (v) kinetics of the reaction of OH radicals with CH₃CH₂CHO, (vi) infrared spectrum of CH₃CH₂C(O)O₂NO₂, and (vii) products of the Cl atom initiated oxidation of CH₃CH₂CHO with, and without, NO_x species, are reported below.

3.1. CH₃CH₂C(O)O₂: UV Absorption Spectrum, Self-Reaction Kinetics, and Kinetics of the Cross-Reaction with CH₃CH₂O₂.

3.1.1. UV Absorption Spectrum of the CH₃CH₂C(O)O₂ Radical.

In order to determine the branching ratio α_1 ($\alpha_1 = k_{1a}/k_1$) and develop a mechanism for the Cl- initiated oxidation of propionaldehyde, it was first necessary to determine the UV absorption of the CH₃CH₂C(O)O₂ radical and the kinetics of its self-reaction and cross-reaction with CH₃CH₂O₂. Bromine atoms were used as a clean source of propionylperoxy radicals. Abstraction of the aldehydic hydrogen is expected to occur from the reaction of Br atoms with CH₃CH₂CHO:

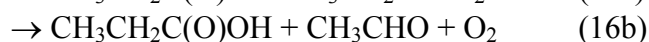
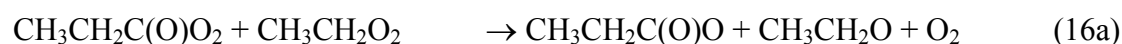


In the presence of 710 Torr of O₂ at room temperature, addition of O₂ occurs rapidly (>99% complete within 0.1 μs)^{16,17}. Conversion of Br atoms into CH₃CH₂C(O)O₂ radicals is complete on a time scale that is essentially instantaneous when compared to that of the observations (see Figure 1). UV absorption cross-sections of the CH₃CH₂C(O)O₂ radical were calibrated against those of the acetylperoxy radical¹⁸ by replacing CH₃CH₂CHO by acetaldehyde under the same experimental conditions. As in the case of isobutyraldehyde (CH₃)₂CHC(O),¹⁰ it was assumed that no decomposition of CH₃CH₂C(O) occurs at 298 K with 710 Torr of O₂^{16,17} and that all CH₃CH₂C(O) radicals react with O₂ to form CH₃CH₂C(O)O₂ radicals. The initial propionylperoxy radical concentration was assumed equal to the initial Br atom concentration. The validity of this assumption is addressed in sections 3.4.1 and 3.6.

The absorption cross sections of the CH₃CH₂C(O)O₂ radical have been measured in the range (200 – 280) nm. They are presented in Table 1 and were determined taking into account the initial absorption signal by extrapolating experimental curves to time zero integrating the chemical mechanism detail in Table 2. The shape of the UV absorption spectrum of CH₃CH₂C(O)O₂, presented in Figure 2, is similar to that of the UV absorption spectra of the acetylperoxy¹⁸, isobutyroylperoxy¹⁶ and pivaloylperoxy¹⁶ radicals: bimodal with a strong absorption band at 207 nm ($\sigma_{207} = 6.71 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$) and a weaker band around 240 nm ($\sigma_{240} = 3.30 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$). This absorption spectrum can be well-fitted using a double Gaussian function.

3.1.2. Kinetics of the Self-Reaction of the CH₃CH₂C(O)O₂ Radical and of its Cross-Reaction with CH₃CH₂O₂

The CH₃CH₂C(O)O₂ self-reaction initiates a complex series of reactions which are detailed in Table 2.



Decay traces were recorded at two wavelengths, 207 and 240 nm, corresponding to absorption maxima of CH₃CH₂C(O)O₂ and CH₃CH₂O₂¹⁸ radicals, respectively. The CH₃CH₂C(O)O₂ self-reaction rate constant was determined by monitoring at 207 nm where

absorption by $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ dominates. The rate constant for reaction (16) and its branching ratio ($\alpha_{16} = k_{16a} / k_{16}$) were determined by monitoring at 240 nm where both $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ ¹⁸ absorb strongly.

Decay traces were simulated by taking the complete chemical mechanism into account (see Table 2). The rate constants of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ self-reaction and of the $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2)$ cross-reaction, and its branching ratio α_{16} , were adjusted to fit the decay traces. They are presented in Table 3. Eleven determinations of k_{13} , k_{16} , and α_{16} were performed, resulting in the following rate constants at room temperature:

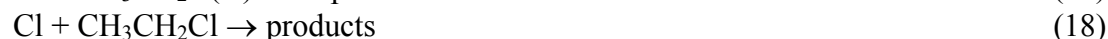
$$k_{13} = (1.68 \pm 0.08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

and $k_{16} = (1.20 \pm 0.06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ with $\alpha_{16} = (0.82 \pm 0.04)$.

The measured value of α_{16} is very close to the arithmetic average of the α values (where α is the ratio of the rate constant for the alkoxy channel to the total self-reaction rate constant) for the corresponding self-reactions.

3.2. Relative Rate Study of the Reaction of Cl Atoms with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.

Prior to the study of propionaldehyde, the relative rate technique was used to measure the reactivity of Cl atoms with propionyl chloride, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$. The kinetics of reaction (17) was measured relative to reaction (18) and (19).



Reaction mixtures consisted of 14-22 mTorr of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, 99-203 Torr of Cl_2 and 22-31 mTorr of ethylchloride $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ or 4-9 mTorr of methyl formate CH_3OCHO in 700 Torr of N_2 . Figure 3a shows the loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ versus the loss of the reference compounds in the presence of Cl atoms. Linear least squares analysis of the data in Figure 3a gives $k_{17}/k_{18} = 0.20 \pm 0.01$ and $k_{17}/k_{19} = 1.20 \pm 0.06$. Quoted uncertainties are two standard deviations from the linear regressions. Potential uncertainties in the reference rate constant add an additional 10% uncertainty to k_{17} . Using $k_{18} = 8.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,¹⁹ $k_{19} = 1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ²⁰ and combining uncertainties associated with the rate constant ratios and reference rate constants, we derive $k_{17} = (1.60 \pm 0.18) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $(1.67 \pm 0.19) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Results obtained using two different reference compounds were, within the experimental uncertainties, indistinguishable, suggesting the absence of significant systematic errors in the present work. We choose to cite a final value for k_{17} which is the average of the two determinations with error limits which include the extremes of the individual determinations, $k_{17} = (1.64 \pm 0.22) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.3. Relative Rate Study of the Reaction of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ with Cl Atoms and OH Radicals.

3.3.1 Reaction of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ with Cl Atoms.

The kinetics of reaction (1) was measured relative to reactions (20), (21) and (22).





Reaction mixtures consisted of 73-76 mTorr of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, 103-148 mTorr of Cl_2 and either 148, 13.1, or 100 mTorr of ethane, ethene, or propane, respectively, in 700 Torr of N_2 . Figure 3b shows the loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ versus the reference compounds in the presence of Cl atoms. Linear least squares analysis of the data in Figure 3b gives $k_1/k_{20} = 2.14 \pm 0.07$, $k_1/k_{21} = 1.38 \pm 0.06$, and $k_1/k_{22} = 0.795 \pm 0.055$. Quoted uncertainties are two standard deviations from the linear regressions. Potential uncertainties in the reference rate constant add an additional 10% uncertainty to k_1 . Using $k_{20} = 5.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,²¹ $k_{21} = 9.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,²² $k_{22} = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ²¹ and combining uncertainties associated with the measured rate constant ratios and the reference rate constants, we derive $k_1 = (1.22 \pm 0.13) \times 10^{-10}$, $(1.28 \pm 0.14) \times 10^{-10}$, and $(1.11 \pm 0.14) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Results obtained using three different reference compounds were, within the experimental uncertainties, indistinguishable, suggesting the absence of significant systematic errors in the present work. We choose to cite a final value for k_1 which is the average of the three determinations with error limits which include the extremes of the individual determinations, $k_1 = (1.20 \pm 0.23) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.3.2. Reaction of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ with OH Radicals.

The kinetics of reaction (23) was measured relative to reactions (24) and (25).



Reaction mixtures consisted of 35-102 mTorr of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, 93-206 mTorr of CH_3ONO , 27-56 mTorr of NO and 5-15 mTorr of ethene or 15-17 mTorr of propene in 700 Torr of air. Figure 3c shows the loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ versus the loss of the reference compounds in the presence of OH radicals. Linear least squares analysis of the data in Figure 3c gives $k_{23}/k_{24} = 2.14 \pm 0.17$ and $k_{23}/k_{25} = 0.614 \pm 0.037$. Quoted uncertainties are two standard deviations from the linear regressions. Potential uncertainties in the reference rate constant add an additional 10% uncertainty to k_{23} . Using $k_{24} = 8.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,²³ and $k_{25} = 2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ²⁴ and combining uncertainties, we derive $k_{23} = (1.86 \pm 0.21) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $(1.78 \pm 0.19) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Results obtained using two different reference compounds were, within the experimental uncertainties, indistinguishable, suggesting the absence of significant systematic errors in the present work. We choose to cite a final value for k_{23} which is the average of the two determinations with error limits which include the extremes of the individual determinations, $k_{23} = (1.82 \pm 0.23) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.4. Mechanism of the Reaction of Cl Atoms with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.

3.4.1. Flash Photolysis Experiments.

As for isobutyraldehyde,¹⁰ the reaction of chlorine atoms with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ leads to the formation of both acyl and alkyl radicals which, in the presence of O_2 , leads to the formation of three different peroxy radicals ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ and $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$). In the presence of 710 Torr of O_2 at room temperature, addition of O_2

occurs rapidly (>99% complete within 0.1 μ s) and is essentially the sole fate of the acyl and alkyl radicals formed in reaction (1).^{16,17} Hence, conversion of Cl atoms into peroxy radicals is complete on a time scale that is much shorter than the observations (see Figure 4). The method used to determine the branching ratio $\alpha_1 = k_{1a} / k_1$ (corresponding to the channel forming acyl radicals) was based on the difference in acyl- and alkylperoxy radical absorptions in the 200 – 300 nm wavelength range, as already described in a previous work.¹⁰ Acylperoxy radicals, such as $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, have bimodal spectra (see Figure 2) with maxima near 207 and 240 nm, whereas alkylperoxy radicals, such as $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, have monomodal spectra with a maximum near 240 nm. Decay traces were recorded at 207 and 240 nm. In a first approach, only the initial formation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical was considered (as with Br-initiated oxidation of propionaldehyde) but decay traces could not be simulated adequately with the chemical model presented in Table 2 (see Figure 4a). Consequently, formations of the $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ and $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ radicals were also considered. The sensitivity of the results to the $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ and $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ radical reactions used in the chemical model (see Tables 2 and 4) is discussed in Section 4.1. The total initial radical concentration was fixed and the proportion of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$, and $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ radicals was varied to achieve the best fit to the experimental data at both 207 and 240 nm (see Figure 4b). The branching ratio between $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ and CH_3CHCHO formation was based upon data for the $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ reaction¹⁰.

The best fit was achieved with 88 % initial formation of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical, yielding $\alpha_1 = k_{1a} / k_1 = (0.88 \pm 0.03)$. It is possible that $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ radicals formed in reaction (1a) possess sufficient chemical activation to undergo prompt decomposition. Such prompt decomposition would lead to the formation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radicals in the system. To investigate this possibility, simulations were performed in which $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ were replaced with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radicals. Experimental decays could not be simulated satisfactorily using such a mechanism and we estimate that < 3% of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ radicals undergo prompt decomposition.

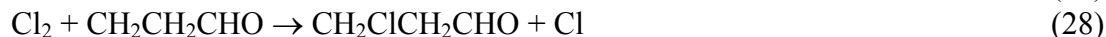
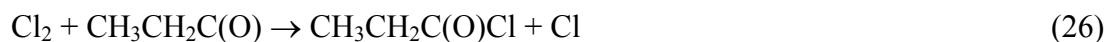
In addition, the self-reaction rate constant of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical was determined to compare its value with that measured above using Br atoms as initiator. Decay traces were simulated by taking the complete chemical mechanism into account (Tables 2 and 4). The rate constant of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical self reaction was adjusted to fit the decay traces. The unknown rate constants for the cross-reactions between all peroxy RO_2 and acylperoxy $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals were estimated from previous SARs on peroxy radical cross-reactions.^{25,26} Six determinations of k_{13} were performed, resulting in the following rate constant at room temperature:

$$k_{13} = (1.67 \pm 0.08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

This value is in very good agreement with that determined in Section 3.1, using Br atoms to generate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radicals.

3.4.2. FTIR Experiments

Experiments to investigate the mechanism of reaction (1) were conducted using the UV irradiation of mixtures of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ and Cl_2 , in N_2 diluent. Initial concentrations were 26-37 mTorr of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ and 100-400 mTorr of Cl_2 , in 700 Torr of N_2 . In such experiments, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHClCHO}$ and $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CHO}$ are expected to be produced by the following sequence of reactions:



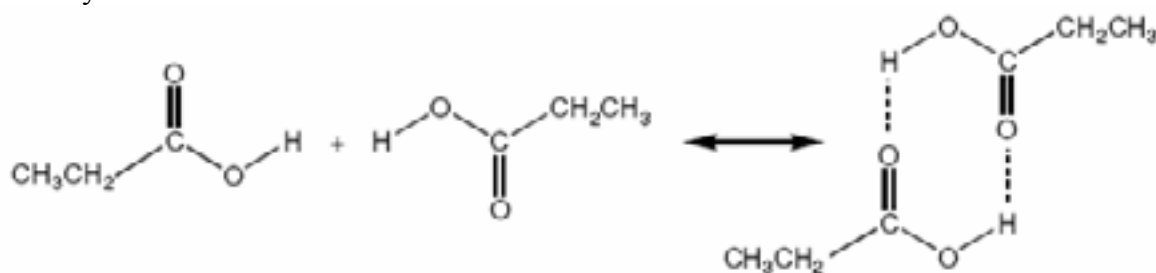
The yields of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHClCHO}$ and $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CHO}$ provide a measure of the importance of channels (1a), (1b) and (1c). Of the three isomeric chlorides, only $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)Cl}$ is commercially available. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)Cl}$ was observed as the major primary product formed from the reaction of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ with Cl in N_2 . $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)Cl}$ also reacts with Cl via reaction (17). The concentration profile of a reactive primary product can be described²⁷ by the expression:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)Cl}]_t}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_{t_0}} = \left\{ \frac{\alpha_1}{(1 - (k_{17}/k_1))} \right\} (1-x) \left\{ (1-x)^{(k_{17}/k_1)-1} - 1 \right\} \quad (II)$$

where $x = 1 - ([\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_t / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_{t_0})$ (the fractional consumption of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ at time t) and α_1 is the yield of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)Cl}$ from the reaction of Cl with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. Figure 5 shows a plot of $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)Cl}]_t / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_{t_0}$ versus $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_t / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_{t_0}$ in three different experiments. Using the values for k_{17} and k_1 determined in this study, $(k_{17}/k_1) = 0.0137$, and a fit of equation II to the data in Figure 5 gives $\alpha_1 = 0.88 \pm 0.05$. Abstraction of the aldehydic hydrogen, reaction (1a), accounts for 88% of the reaction of Cl atoms with propionaldehyde. The other abstraction channels, reactions (1b) and (1c), are minor channels accounting for 12% of the total reaction (1).

3.5. Determination of the Gas-Phase Dimerization Constant for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$.

Propionic acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$, is a possible product in the Cl initiated oxidation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ and a calibrated reference spectrum was required for analysis. Carboxylic acids form cyclic dimers.^{28,29,30}



and the generation of a calibrated reference spectrum required knowledge of the dimerization constant. The observed pressure of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)OH}$ vapor is expressed as

$$P_{\text{obs}} = P_{\text{M}} + P_{\text{D}} = P_{\text{M}} + K_{\text{d}} P_{\text{M}}^2 \quad (III)$$

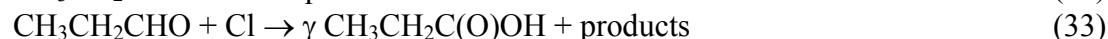
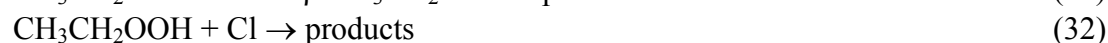
where P_{M} is the pressure of the monomer, P_{D} is the pressure of the dimer and K_{d} is the dimerization constant. If dimerization occurs in the calibrated volume and the dimer dissociates upon expansion into the chamber, the acid concentration in the chamber will be higher than calculated assuming only the monomer in the calibrated volume. To correct for

dimer formation in the calibrated volume, the dimerization constant was determined for propionic acid. For the dimerization constant measurements, propionic acid vapor was introduced into a small cell with a diameter of 4.5 cm and a length of 17.75 cm, filled to 700 Torr total pressure with nitrogen, placed in the IR beam and the FTIR spectrum was acquired. This procedure was repeated using different pressures of the acid vapor. As expected, the fraction of the acid present as the dimer increased as the concentration of acid was increased. Since the monomer and dimer are present in different relative amounts in spectra acquired using different concentrations of acid, the monomer and dimer spectra can be separated and quantified. Figure 6 shows the carbonyl region of the IR spectrum for the propionic acid monomer and dimer.

From equation (III), a plot of P_D vs. P_M^2 is expected to be linear, pass through the origin and have a slope that is the dimerization constant, K_d . The insert in Figure 6 shows this plot for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$. The line through the data is a linear least squares fit which gives $K_d = 2.91 \pm 0.31 \text{ Torr}^{-1}$. This dimerization constant was used to account for the dimer formation in our calibrated volume during the introduction of propionic acid into the chamber.

3.6. Product Study of the Cl-initiated Oxidation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.

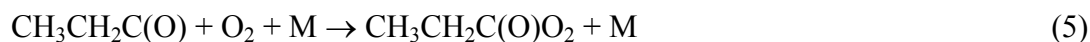
A product study of the Cl-initiated oxidation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ in the absence of NO_x was conducted to provide insight into the atmospheric oxidation of propionaldehyde. Two experiments were conducted using initial concentrations of either 37.8 mTorr of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ and 100 mTorr of Cl_2 in 700 Torr of air, or 100.3 mTorr of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ and 216 mTorr of Cl_2 in 700 Torr of air. Figure 7 shows the products formed during the irradiation of 100.3 mTorr of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ and 216 mTorr of Cl_2 in 700 Torr of air. There was no evidence for formation of CO as a primary product (<3 % yield) confirming the assumption in section 3.3.1 that reaction with O_2 is the fate of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ radicals. Figure 7a shows the primary products observed: CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OOH}$. Figure 7b shows the secondary (or possibly tertiary) products observed: $\text{HC}(\text{O})\text{H}$, $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$, CH_3OOH , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$. The curved primary product profiles are characteristic of reactive products. Equation II can be fit to the data in Figure 7a, using the yields and rate constant ratios as fit parameters, for the following reactions.



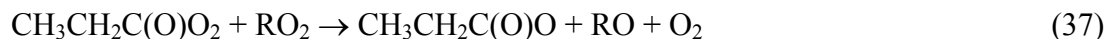
In these reactions α , β , γ and δ are the initial yields of CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ respectively, following the Cl atom initiated oxidation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. It should be noted that the processes indicated by reactions (29-36) are multiple reactions. Figure 8 shows a plot of $[\text{products}]_t / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_{t_0}$ versus $\Delta[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_t / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]_{t_0}$ for two experiments. The parameters in equation II that gives the best fits are: $\alpha = 0.51 \pm 0.01$ and $k_{29}/k_1 = 0.45 \pm 0.03$ for CH_3CHO , $\beta = 0.24 \pm 0.01$ and $k_{31}/k_1 = 0.58 \pm 0.06$ for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, $\gamma = 0.04 \pm 0.002$ and $k_{33}/k_1 = 0.008 \pm 0.028$ for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\delta = 0.08 \pm 0.002$ and $k_{35}/k_1 = 0.058 \pm 0.02$ for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OOH}$.

3.6.1. *CH₃CHO as a Primary Product*

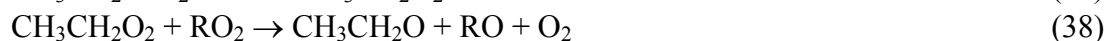
The observation of CH₃CHO as a primary product of the Cl initiated oxidation of CH₃CH₂CHO is consistent with reaction (1a) followed by reaction with oxygen to form the propionyl peroxy radical, CH₃CH₂C(O)O₂



The propionyl peroxy radical reacts with other peroxy radicals to give the alkoxy radical, CH₃CH₂C(O)O:



The alkoxy radical then eliminates CO₂ to form the alkyl radical, CH₃CH₂, which will add O₂ and react with other peroxy radicals to give the ethoxy radical, CH₃CH₂O:



Finally, the ethoxy radical, CH₃CH₂O, reacts with oxygen to give the observed product, CH₃CHO.



3.6.2. *CH₃CH₂C(O)OH and CH₃CH₂C(O)OOH as Primary Products*

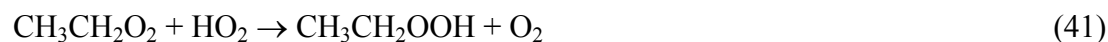
CH₃CH₂C(O)OH and CH₃CH₂C(O)OOH are observed as primary products of Cl initiated oxidation of CH₃CH₂CHO. The formation of these products is consistent with reactions (1a) and (5) to form the propionylperoxy radical, CH₃CH₂C(O)O₂. By analogy to the established oxidation mechanism of CH₃CHO,³¹ the reaction of propionylperoxy radicals with HO₂ proceeds via two channels forming the acid and the peracid:



If reaction (40a) is the source of CH₃CH₂C(O)OH then ozone should be observed as a co product and should have a product profile similar to that of CH₃CH₂C(O)OH. Characteristic IR features of O₃ at 1000-1100 cm⁻¹ were detected in the product spectra. Figure 9 shows a plot of the observed formation of ozone and CH₃CH₂C(O)OH versus loss of the propionaldehyde, normalized for the initial aldehyde concentration. The initial yield of ozone is indistinguishable from that of CH₃CH₂C(O)OH suggesting that reaction (40a) is the source of both CH₃CH₂C(O)OH and O₃. A more detailed interpretation of the ozone and CH₃CH₂C(O)OH profiles in Figure 9 is complicated by two factors. First, the rate constant for the reaction of Cl atoms with O₃ is k(Cl+O₃) = 1.2 × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. By analogy to acetic acid, k(Cl + CH₃C(O)OH) = 2.51 × 10⁻¹⁴ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹,³² it is expected that the reactivity of Cl atoms towards ozone and CH₃CH₂C(O)OH differs substantially, thereby complicating the analysis of the data in Figure 9. Second, for experiments employing significant consumptions of CH₃CH₂CHO, reaction of the primary product, CH₃CHO, with Cl will give CH₃C(O)OH and O₃³¹ thereby complicating the interpretation of the ozone yield.

3.6.3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ as a Primary Product

The observation of the primary product, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, is consistent with formation of ethyl peroxy radicals, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, which can then react with HO_2 to give the hydroperoxide, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$.³³

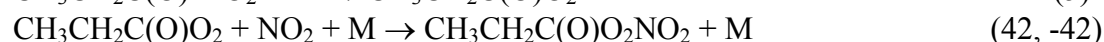


3.6.4. Secondary and Tertiary Products

As shown in Figure 7b, acetic acid ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$), peracetic acid ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$), methyl hydroperoxide (CH_3OOH), methanol (CH_3OH), formaldehyde ($\text{HC}(\text{O})\text{H}$) and formic acid ($\text{HC}(\text{O})\text{OH}$) were observed in yields which increased with the degree of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ consumption. These are secondary and/or tertiary products of the Cl initiated oxidation of the propionaldehyde.

3.7. Infrared Spectrum of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ (PPN)

The IR spectrum of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ was recorded by irradiating a mixture of 29.7 mTorr $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, 103 mTorr Cl_2 and 11.6 mTorr NO_2 in 700 Torr of air. The reaction of Cl atoms with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ in the presence of O_2 leads to the formation of propionylperoxy radicals. By analogy to the behavior of other acylperoxy radicals, it is expected that propionylperoxy radicals will react rapidly with NO_2 to give peroxypropionyl nitrate, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$.

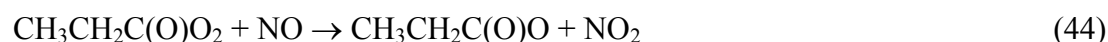


Peroxyacylnitrates are thermally unstable and decompose to reform acylperoxy radicals and NO_2 . In the presence of excess NO_2 thermal decomposition of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ is masked by its reformation via reaction (42). Following UV irradiation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} / \text{Cl}_2 / \text{NO}_2 /$ air mixtures, a product was observed with IR features at 795, 852, 924, 965, 992, 1044, 1101, 1152, 1302, 1739 and 1834 cm^{-1} whose spectrum is shown in Figure 10a. The features shown in Figure 10a increased linearly with loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. The product features at 795, 1302, 1739 and 1834 cm^{-1} are characteristic of the NO scissors, NO_2 symmetric stretch, NO_2 asymmetric stretch and CO stretching modes in peroxyacylnitrates and we ascribe the spectrum in Figure 10a to $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$. For comparison, the spectrum of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ is shown in Figure 10b.

The addition of NO to the chamber once $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ is formed results in the slow, dark decay of the peroxy nitrate due to a competition between the following reactions:



The products formed during the decay of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ were acetaldehyde, ethyl nitrite and ethyl nitrate through the following reactions:



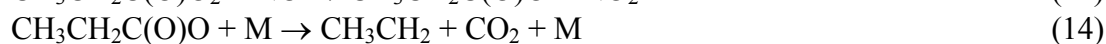
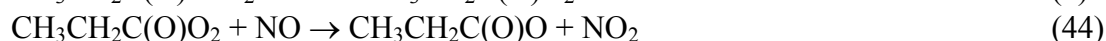
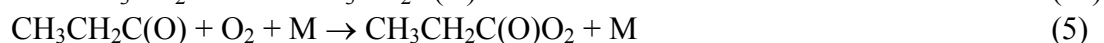


Calibration of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ was achieved by equating the loss of the peroxy nitrate to the sum of the decay products observed. Using this calibration, the yield of peroxypropionyl nitrate from the irradiation of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} / \text{Cl}_2 / \text{NO}_2$ mixture in 700 Torr air can be determined. Figure 11 shows the observed formation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ versus the loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ following successive UV irradiations. A linear least squares fit to the data give a molar $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ yield of $(89 \pm 5)\%$. This yield is consistent with the branching ratio $\alpha_1 = k_{1a}/k_1 = 0.88$ reported in sections 3.4.1 and 3.4.2 with all peroxypropionylperoxy radicals reacting with NO_2 to give PPN.

3.8. Product Study of the Cl-initiated Oxidation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ in the Presence of NO_x

Experiments were performed to investigate the mechanism of Cl atom initiated oxidation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ in the presence of NO_x . A mixture containing 37.2 mTorr $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, 101 mTorr Cl_2 , 47 mTorr NO and 5 mTorr NO_2 in 700 Torr of air was introduced into the reaction chamber and irradiated using the UV blacklamps. Figure 12 shows the observed formation of CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$, and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ versus the loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ following successive UV irradiations. The curvature of the product profiles reflects the changing NO and NO_2 concentrations, which are shown in the Figure 12 insert. The sum of the four observed products gives a composite yield of $(87 \pm 6)\%$, consistent with the four products resulting from abstraction of the aldehydic hydrogen.

The simplest explanation for the observed product distribution is the following sequence of reactions:



Ethyl nitrite and ethyl nitrate are formed from the reaction of the ethoxy radical with NO and NO_2 .



4. Discussion

4.1. Accuracy of Results from Flash Photolysis Experiments.

Several factors influence the accuracy of the results obtained in the flash photolysis experiments. The chemistry associated with peroxy radical reactions is very complicated (see Tables 2 and 4). To quantify the sensitivity of the UV spectrum, of the self-reaction rate constant of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical (Table 2) and of the branching ratio α_1 (Tables 2 and 4) to the parameters used for analysis, a systematic analysis of the propagation of errors was performed as described previously.¹¹

The main sources of systematic errors on the UV spectrum of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical arise from the calibration of the total initial radical concentration, from the absorption cross sections of HBr , and from the extrapolation of the fit to time zero. Calibration of the total radical concentration was achieved by replacing propionaldehyde by acetaldehyde keeping all other conditions constant. In the presence of CH_3CHO , Br atoms are converted into $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radicals whose absorption spectrum is well established.¹⁸ Uncertainties associated with $\sigma(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)$ are estimated to be 20%, resulting in approximately 19% uncertainty in the absorption cross section of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical at 207 nm. Uncertainties associated with $\sigma(\text{HBr})$ are estimated to be 30%, resulting in approximately 7.5% uncertainty in the absorption cross section of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical. Uncertainties associated with the extrapolation of the fit to time zero is essentially due to the self-reaction rate constant of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical (k_{13}) (fast initial decay). Uncertainties associated with k_{13} are estimated to be 34% resulting in approximately 9% of errors. Combining the uncertainties described above we estimate a global systematic uncertainty of 23% in the absorption cross section of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical at 207 nm. A similar study has been conducted at 240 nm and we estimate a global systematic uncertainty of 25% in the absorption cross section of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical.

The main sources of systematic errors on the self-reaction rate constant of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical arise from the absorption cross section value at 207 nm for the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical, and from the rate constant of the $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2)$ cross-reaction. Variations of 23% in the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ absorption cross sections result in a variation of 32% in the value of k_{13} . Variation of 50% in the rate constant k_{16} results in a variation of 12% in k_{13} . Combining the uncertainties described above, we estimate a global systematic uncertainty of 34% in the k_{13} value.

Determination of the branching ratio α_1 depends on the calibration of the total initial radical concentration and on the absorption cross sections of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, and $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ radicals. Uncertainties associated with the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ cross sections are estimated to be 23%, resulting in approximately 20% uncertainty in the α_1 values. Uncertainties in the $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ and $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ radical cross sections were estimated at 30% (spectra and uncertainties were assumed the same as for $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CH}_3$ ³⁴). As discussed in our previous study on isobutyraldehyde and pivalaldehyde,¹⁰ the only examples of the influence of a carbonyl group on peroxy radical absorption reported in the literature are when the carbonyl is positioned α or β from the peroxy group (i.e., for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$), leading to the presence of two absorption bands.³⁵ In the case of $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ and $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$, the carbonyl group is in the γ - and β - positions, i.e., remote from the peroxy chromophore and it seems reasonable to assume that its influence will be small. As observed in the case of isobutyraldehyde,¹⁰ no evidence for an additional absorption band around 210 nm was observed in the experimental curves corresponding to the propionaldehyde with Cl reaction in the presence of O_2 , indicating that there is little (or no) effect of a γ -carbonyl group on the usual alkyl peroxy band.

It should be noted that uncertainties in the mechanisms used to simulate experimental traces do not contribute to uncertainty in the branching ratio α_1 . The ability of the simulations to fit the experimental data at 207 and 240 nm (see Figure 4) suggests that the reaction mechanism employed (see Tables 2 and 4) provides a reasonable description of the chemistry occurring in the system. Values of the propionylperoxy self-reaction rate constant obtained using Cl atom initiation were indistinguishable from those obtained using Br atom initiation. Rate constants for peroxy radical cross-reactions were obtained using either the geometric average of the self-reaction rate constants²⁵ in the case of alkylperoxy radicals, or the value

for the corresponding acetylperoxy radical reaction in the case of propionylperoxy radicals, as recommended by Villenave and Lesclaux.²⁶

Finally, a variation of 34% in the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ self-reaction rate constant results in a variation of 8% in the value of α_1 . Variations of the $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ and $\text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$ self-reaction rate constants by a factor of 2 result in a variation of only 1% in α_1 . Allowing for an uncertainty of 50% in the rate constants for the cross reactions ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}_2\text{CHO}$) results in an uncertainty of only 3% in the value of α_1 . Variation of $k(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2)$ over the range 1×10^{-11} to $2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ did not change the value of the branching ratio. The insensitivity of α_1 to $k(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2)$ reflects the small quantities of HO_2 present in the system. Combining the uncertainties described above we estimate a global systematic uncertainty of 22% in α_1 .

4.2. Reactions of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ with Cl Atoms and OH Radicals.

4.2.1. Reaction of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ with Cl Atoms.

Rate constants for reactions of Cl atoms with propionaldehyde determined in the present work are in agreement, within the combined experimental uncertainties, with previous relative rate studies by Wallington et al.³⁶ $k_1 = (1.13 \pm 0.09) \times 10^{-10}$, Thévenet et al.³⁷ $k_1 = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-10}$, and Ullerstam et al.³⁸ $k_1 = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, all at room temperature.

The present study is the first investigation of the mechanism of the reaction of Cl atoms with propionaldehyde. We show that these reaction proceeds predominantly (88%) by abstraction of the aldehydic hydrogen atom. In a similar fashion, the reactions of Cl atoms with acetaldehyde, pivalaldehyde, and isobutyraldehyde proceed $> 95\%$ ^{8,9}, $(88 \pm 6)\%$ ¹⁰, and $(85 \pm 5)\%$ ¹⁰ via abstraction of the aldehydic hydrogen atom. Cl atoms are surprisingly selective in their reaction with aldehydes.

4.2.2. Reaction of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ with OH Radicals.

Seven previous measurements of the rate constant for the reaction of OH with propionaldehyde have been reported in the literature.^{37,39-44} These values are compared with that measured in the present work in Table 5. There is an excellent agreement between the eight independent studies listed in Table 5 and it seems reasonable to conclude that the rate constant is known to within $\pm 10\%$. There being no obvious reason to prefer any of the individual studies, we recommend the average of the individual determinations of $k(\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}) = (1.91 \pm 0.19) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for use in computer models of atmospheric chemistry.

4.3. UV Absorption Spectrum of the Propionylperoxy Radical.

This is the first determination of the UV absorption spectrum of the propionylperoxy radical. This spectrum is similar to the UV absorption spectra of acetylperoxy¹⁸, isobutyroylperoxy¹⁶ and pivaloylperoxy¹⁶ radicals, with the most intense absorption band at 207 nm ($\sigma_{207} = 6.71 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$) and one other band around 240 nm ($\sigma_{240} = 3.30 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$). The shape, the position and the intensity of maxima of the UV absorption spectrum of the propionylperoxy radical are identical, within experimental uncertainties, to that of acetylperoxy¹⁸, isobutyroylperoxy¹⁶ and pivaloylperoxy¹⁶ radicals, suggesting that the alkyl group R has negligible effect on the UV spectra of the acylperoxy radicals $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$. This observation provides a good indication that only the aldehydic H atoms are abstracted from reaction (2).

4.4. Self-Reaction of the Propionylperoxy Radical.

The value of the self-reaction rate constant of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radical using Br atoms as an initiator ($k_{13} = (1.68 \pm 0.08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) measured in this work is in agreement with that measured by Bencsura et al.⁴⁵ ($k_{13} = (1.44 \pm 0.28) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, using also Br as initiator) using a similar laser flash photolysis system coupled with UV absorption detection.

The $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ self-reaction rate constant obtained using Cl atoms as an initiator ($k_{13} = (1.67 \pm 0.08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is in excellent agreement with that measured using Br atoms. The kinetics of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ self reaction are similar to those measured for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$, and $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radicals.¹⁰ In marked contrast to the behavior of RO_2 radicals,^{34,46} the self-reaction kinetics of $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals appears to be insensitive to the nature of the alkyl substituent R. This fact is convenient when modelling the atmospheric degradation of organic compounds which have not been the subject of detailed chemical study.

4.5. Infrared Spectrum of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$.

Table 6 compares the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ integrated band intensities obtained in this study with literature values. Gaffney et al.⁴⁷ do not state if the integrated band strengths are base e or base 10 values. However, when multiplied by 2.303, they compare well with the values of Picquet-Varrault et al.⁴⁸ and of the present work, suggesting that the reported values are base 10. The three IBI values for the 1301 cm^{-1} band agree to within 10% of their average. The integrated band strength ($1700\text{-}1777 \text{ cm}^{-1}$) of the NO_2 asymmetric stretching feature in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ determined herein is $5.16 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, which is indistinguishable from that of $(5.14 \pm 0.10) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for the corresponding feature in $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$.⁴⁹ The integrated band strengths of the corresponding feature in $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ have been determined to be $(5.15 \pm 1.03) \times 10^{-17}$, $(5.25 \pm 1.04) \times 10^{-17}$, $(5.56 \pm 1.11) \times 10^{-17}$ and $(5.53 \pm 1.11) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for $n = 1, 2, 3$ and 4 , respectively.^{50,51}

5. Implications for Atmospheric Chemistry

Two independent and complementary experimental techniques were used to gather a large body of self consistent data concerning the atmospheric chemistry of propionaldehyde. Reaction with Cl atoms proceeds rapidly with a rate constant which is within a factor of 4-5 of the gas kinetic limit. Abstraction of the aldehydic H-atom is the major (80-90%) reaction channel. When compared to the rest of the molecule, the aldehydic H-atom presents a relatively small target for incoming Cl atoms. As already observed for isobutyraldehyde and pivalaldehyde,¹⁰ the selectivity and rapidity of aldehydic H-atom abstraction is remarkable given the unfavorable steric factors, suggesting that the reaction of Cl atoms with propionaldehyde probably does not proceed via a simple abstraction mechanism. In light of the electron density associated with the carbonyl group, the electrophilic nature of Cl atoms, and the proximity of the carbonyl group to the main reaction site (the aldehydic H-atom) it seems reasonable to speculate that the reaction may involve a short lived complex in which the Cl atom is associated briefly with the carbonyl group before departing with the aldehydic H-atom. A computational study is needed to confirm or refute this suggestion.

As discussed in section 4.2.2, based upon the present work and the literature data, we recommend $k(\text{OH}+\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}) = (1.91 \pm 0.19) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The rate constant for reaction of Cl atoms with propionaldehyde is approximately 6 times greater than that with OH radicals. However, since the typical concentration of OH radicals in the troposphere exceeds that of Cl atoms by 2-3 orders of magnitude, loss of propionaldehyde via reaction with Cl atoms will be of negligible atmospheric importance. Using $[\text{OH}] = 1 \times 10^6$

cm^{-3} gives a atmospheric lifetime for propionaldehyde with respect to reaction with OH radicals of approximately 15 hours. Photolysis is an important atmospheric loss mechanism for aldehydes. The lifetime of propionaldehyde depends upon the solar zenith angle and is approximately 10-40 hours for solar zenith angles of 0-60°²³. Photolysis and reaction with OH are of comparable importance as atmospheric loss mechanisms for propionaldehyde. Uptake into water may also be an important fate for propionaldehyde in certain locations. However, on a global scale, contact of air with water (mainly in clouds) is a process which occurs on a time scale of 5-10 days, and hence will not compete effectively with photolysis and reaction with OH. In most environments propionaldehyde will have an atmospheric lifetime < 1 day and will be removed by photolysis and reaction with OH radicals.

Photolysis of propionaldehyde in the lower atmosphere proceeds via C-C bond scission giving C_2H_5 and HCO radicals²³. Reaction with OH is believed to proceed predominantly via abstraction of the aldehydic hydrogen to give propionyl radicals. In the present work we show that the atmospheric fate of propionyl radicals is addition of O_2 to give $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radicals. The kinetics of the self-reaction of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ radicals are indistinguishable from those of the acyl peroxy radicals derived from other aldehydes studied to date (acetaldehyde, pivaldehyde ($(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$), and iso-butylaldehyde). In stark contrast to the behavior of RO_2 radicals, whose self-reaction rate constant decreases by 4 orders of magnitude on moving from $\text{R} = \text{CH}_3$ to $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, the kinetics of the self-reaction of $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals appear insensitive to the nature of the R group. At the present time, we recommend use of $k(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2) = k(\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{RC}(\text{O})\text{O}_2) = k(\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{R}'\text{C}(\text{O})\text{O}_2) = 2.9 \times 10^{-12} \exp(500/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁵⁴ in computer models of global atmospheric chemistry.

Acknowledgment. The Bordeaux authors thank the French National Programme for Atmospheric Chemistry for financial support.

References

- (1) Andreini, B. P.; Baroni, R.; Galimberti, E.; Sesana, G. *Microchemical Journal* **2000**, *67*, 11.
- (2) Villanueva-Fierro, I.; Popp, C. J.; Martin, R. S. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 249.
- (3) Satsumabayashi, H.; Kurita, H.; Chang, Y. S.; Carmichael, G. R.; Ueda, H. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 255.
- (4) Viskari, E. L.; Vartiainen, M.; Pasanen, P. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 917.
- (5) Beine, H. J.; Jaffe, D. A.; Hering, J. A.; Kelley, J. A.; Krognes, T.; Stordal, F. *J. Atmos. Chem.* **1997**, *27*, 127.
- (6) Chen, Y.; Zhu, L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9689.
- (7) Mallard, W. G.; Westley, F.; Herron, J. T.; Hampson, R. F.; Frizzel, D. H. NIST Chemical Kinetics Database, Version 6.0, NIST, Gaithersburg, MD, 1997.
- (8) Bartels, M.; Hoyermann, K.; Lange, U. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 423.
- (9) Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 588.
- (10) Le Crâne, J.-P.; Villenave, E.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Nishida, S.; Takahashi, K.; Matsumi, Y. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 795.
- (11) Lightfoot, P. D.; Lesclaux, R.; Veyret, B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 700.
- (12) Wallington, T. J.; Japar, S. M. *J. Atmos. Chem.* **1989**, *9*, 399.
- (13) DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. *NASA JPL Publ.* **1997**, 97-4.
- (14) Hubinger, S.; Nee, J. B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *86*, 1.
- (15) Kopitsky, R.; Willner, H.; Hermann, A.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2693.
- (16) Tomas, A.; Villenave, E.; Lesclaux, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1165.
- (17) Jagiella, S.; Libuda, H. G.; Zabel, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1175.
- (18) Tyndall, G. S.; Cox, R. A.; Granier, C.; Lesclaux, R.; Moortgat, G. K.; Pilling, M. J.; Ravishankara, A. R.; Wallington, T. J. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 12157.
- (19) Wine, P. H.; Semmes, D. H. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3572.

- (20) Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Jenkin, M. E. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 41.
- (21) Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Dill, M.; Kaiser, E. W. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 43.
- (22) Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L.; Moortgat, G. K.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J. **2003**, *JPL Publication No. 02-25*, NASA Jet Propulsion Lab., Pasadena, Calif.
- (23) Calvert, J. G.; Atkinson, R.; Kerr, J. A.; Madronich, S.; Moortgat, G. K.; Wallington, T. J.; Yarwood, G. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*; Oxford University Press, **2000**.
- (24) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species: Supplement VII. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 191.
- (25) Villenave, E.; Lesclaux, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14372.
- (26) Villenave, E.; Lesclaux, R. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 25273.
- (27) Meagher, R. J.; McIntosh, M. E.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 619.
- (28) Crawford, M. A.; Wallington, T. J.; Szente, J. J.; Maricq, M. M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 365.
- (29) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *157*, 161.
- (30) Hurley, M. D.; Sulbaek Andersen, M. P.; Wallington, T. J.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 615.
- (31) Hasson, A. S.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5979.
- (32) Crawford, M. A.; Wallington, T. J.; Szente, J. J.; Maricq, M. M.; Francisco, J. S.; *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 365.
- (33) Spittler, M.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Wallington, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 57.
- (34) Lightfoot, P. D.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Destriau, M.; Hayman, G. D.; Jenkin, M. E.; Moortgat, G. K.; Zabel, F. *Atmos. Environ., Part A* **1992**, *26*, 1805.
- (35) Nielsen, O. J.; Johnson, M. S.; Wallington, T. J.; Christensen, L. K.; Platz, J. *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 283.
- (36) Wallington, T. J.; Skewes, L. M.; Siegl, W. O.; Wu, C-H.; Japar, S. M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20*, 867.

- (37) Thévenet, R.; Mellouki, A.; Le Bras, G. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32*, 676.
- (38) Ullerstam, M.; Ljungström, E.; Langer, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 986.
- (39) Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 132.
- (40) Kerr, J. A.; Sheppard, D. W. *Environ. Sci. Technol.* **1981**, *15*, 960.
- (41) Audley, G. J.; Baulch, D. L.; Campbell, I. M. *J. Chem. Faraday. Trans.* **1981**, *77*, 2541.
- (42) Semmes, D. H.; Ravishankara, A. R.; Gump-Perkins, C. A.; Wine, P. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 303.
- (43) Papagni, C.; Arey, J.; Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32*, 79.
- (44) D'Anna, B.; Andresen, O.; Gefen, Z.; Nielsen, C. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3057.
- (45) Bencsura, Á.; Imrik, K.; Dóbbé, S.; Bérces, T. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *73*, 291.
- (46) Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Kurylo, M. J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 667.
- (47) Gaffney, J. S.; Fajer, R.; Senum, G. I. *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 215.
- (48) Picquet-Varrault, B.; Doussin, J.-F.; Durand-Jolibois, R.; Carlier, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2595.
- (49) Tsalkani, N.; Toupance, G. *Atmos. Environ.* **1989**, *23*, 1849.
- (50) Sulbaek Andersen, M. P.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Ball, J. C.; Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A.; Nielsen, O. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 28.
- (51) Sulbaek Andersen, M. P.; Nielsen, O. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Wallington, T. J.; Stevens, J. E.; Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A. *J. Phys. Chem A* **2004**.
- (52) Tomas, A.; Villenave, E.; Lesclaux, R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3505.
- (53) Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 99.
- (54) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F., Jr.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species: Supplement VII. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Web version March 2005*.

Figure Captions

Figure 1: Decay traces at 207 and 240 nm following irradiation of Br₂ / CH₃CH₂CHO / O₂ / N₂ mixtures. Solid lines are results of simulations using the chemical mechanism detailed in Table 2.

Figure 2: UV spectrum of the CH₃CH₂C(O)O₂ radical between 200 and 280 nm. Solid line represents the fit of experimental data using the following double Gaussian expression: $\sigma(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2) = 5.6 \times \exp \{-0.5 \times [(\lambda - 204.3)/11.2]^2\} + 3.22 \times \exp \{-0.5 \times [(\lambda - 239.9)/23.7]^2\}$ with σ expressed in 10⁻¹⁸ cm² molecule⁻¹ and λ in nm. UV absorption spectra of CH₃C(O)O₂, (CH₃)₂CHC(O)O₂ and (CH₃)₃CC(O)O₂ radicals are shown for comparison.

Figure 3: Panel A: loss of CH₃CH₂C(O)Cl versus CH₃OCHO (diamonds) and CH₃CH₂Cl (circles) following UV irradiation of CH₃CH₂C(O)Cl / reference / Cl₂ mixtures in N₂. Panel B: loss of CH₃CH₂CHO versus C₂H₆ (triangles), C₂H₄ (diamonds) and C₃H₈ (circles) following UV irradiation of CH₃CH₂CHO / reference / Cl₂ mixtures in N₂. Panel C: loss of CH₃CH₂CHO versus C₂H₄ (circles) and C₃H₆ (diamonds) following UV irradiation of CH₃CH₂CHO / reference / CH₃ONO / NO mixtures in air. All experiments were performed in 700 Torr total pressure and 296 K.

Figure 4: Decay traces at 207 and 240 nm following UV irradiation of Cl₂ / CH₃CH₂CHO / O₂ / N₂ mixtures. Solid lines are results of simulations assuming either 100% conversion of Cl atoms into CH₃CH₂C(O)O₂ radicals (4a), or 88% conversion into CH₃CH₂C(O)O₂, 6% into CH₂O₂CH₂CHO, and 6% into CH₃CHO₂CHO radicals (4b).

Figure 5: Formation of CH₃CH₂C(O)Cl versus loss of CH₃CH₂CHO, normalized for the initial aldehyde concentration. Three experiments were performed in which mixtures of CH₃CH₂CHO and Cl₂ were irradiated in 700 Torr of N₂ diluent. The line through the data is a fit of equation II to the data. The rate constant ratio k_{17}/k_1 was fixed at 0.0137 and the fit of equation II to the data gives a chloride yield of (88 ± 5)%.

Figure 6: IR spectra for the carbonyl feature of the CH₃CH₂C(O)OH monomer and dimer. The insert shows the dimer concentration versus the square of the monomer concentration. The slope is the dimerization constant, $K_d = 2.91 \pm 0.31 \text{ Torr}^{-1}$.

Figure 7: Panel A: formation of primary products CH₃CHO (circles), CH₃CH₂OOH (triangles), CH₃CH₂C(O)OOH (inverted triangles) and CH₃CH₂C(O)OH (diamonds) versus loss of CH₃CH₂CHO. Panel B shows formation of secondary products CH₃C(O)OH (circles), CH₃C(O)OOH (inverted triangles), HC(O)H (squares), HC(O)OH (diamonds), CH₃OH (triangles), and CH₃OOH (hexagons) obtained from successive UV irradiation of a mixture of 100 mTorr CH₃CH₂CHO and 216 mTorr Cl₂ in 700 Torr of air diluent.

Figure 8: Formation of primary products CH₃CHO (circles), CH₃CH₂OOH (triangles), CH₃CH₂C(O)OOH (inverted triangles), and CH₃CH₂C(O)OH (diamonds) versus loss of CH₃CH₂CHO, normalized for the initial aldehyde concentration, following UV irradiation of mixtures of CH₃CH₂CHO and Cl₂ in 700 Torr of air. Open and filled symbols show results from different experiments. The lines through the data are fits of equation II to the data, see text for details.

Figure 9: Formation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (circles) and ozone (diamonds) versus the loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, normalized to the initial aldehyde concentration. Two experiments were performed in which mixtures of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ and Cl_2 were irradiated in 700 Torr of air diluent.

Figure 10: IR spectra of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ (A) and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ (B). $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ has bands at 795, 1302, 1739, and 1834 cm^{-1} .

Figure 11: Formation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ versus loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ following successive UV irradiations of a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} / \text{Cl}_2 / \text{NO}_2$ mixture in 700 Torr air. A linear least squares fit gives a molar $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ yield of $(89 \pm 5)\%$.

Figure 12: Formation of CH_3CHO (open circles), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ (triangles), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ (inverted triangles) and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ (diamonds) versus loss of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ following successive UV irradiations of a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} / \text{Cl}_2 / \text{NO} / \text{NO}_2$ mixture in 700 Torr air. The NO (filled symbols) and NO_2 (open symbols) concentrations are shown in the insert. The sum of the four observed products is indicated by the filled circles and gives a composite yield of $(87 \pm 6)\%$.

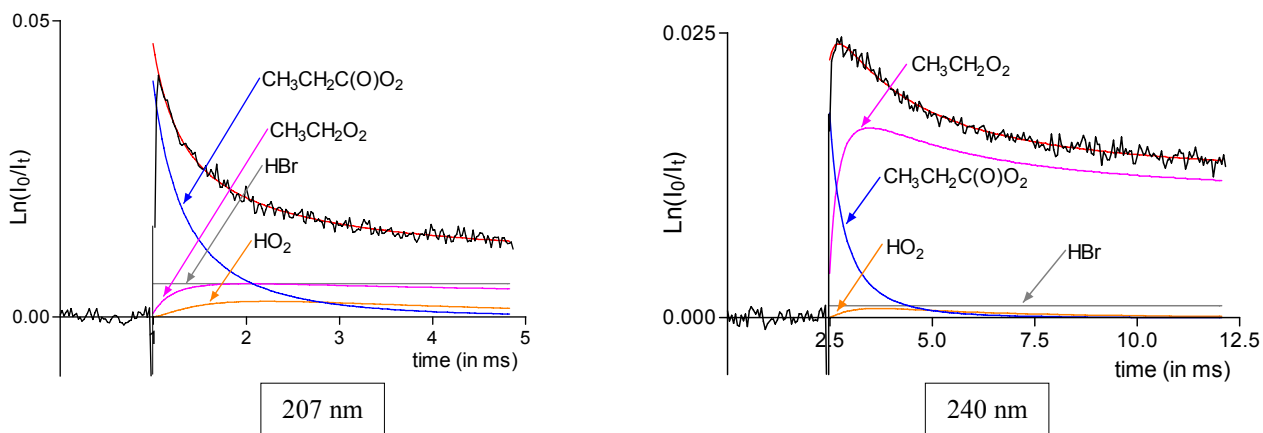


Figure 1

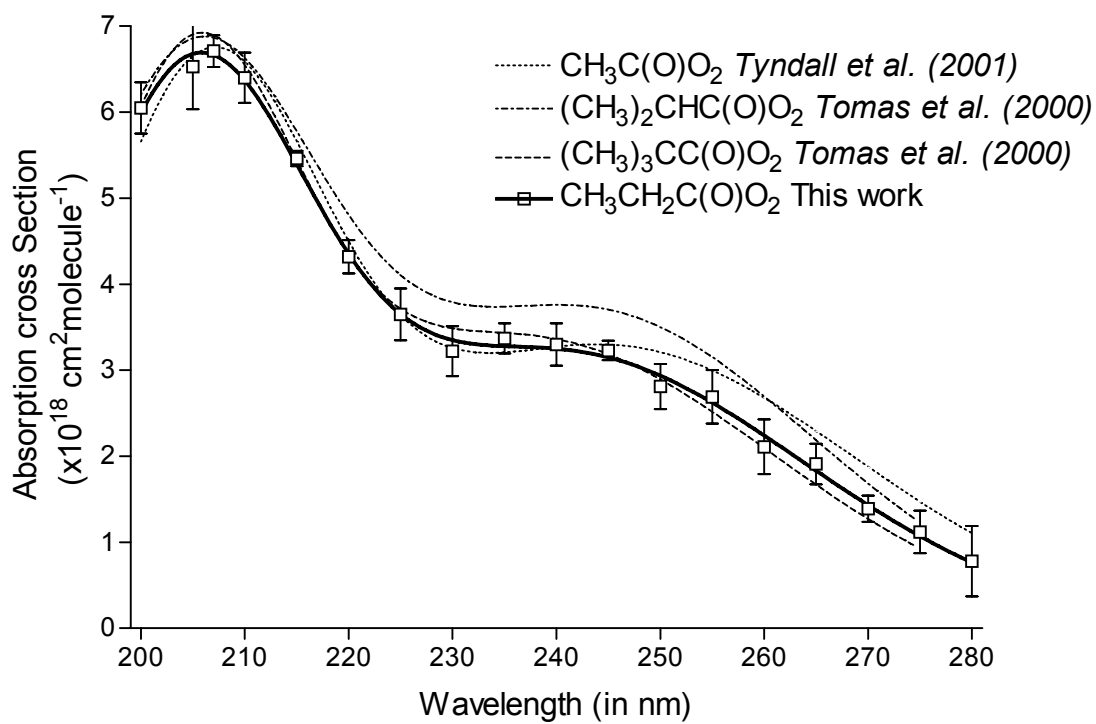


Figure 2

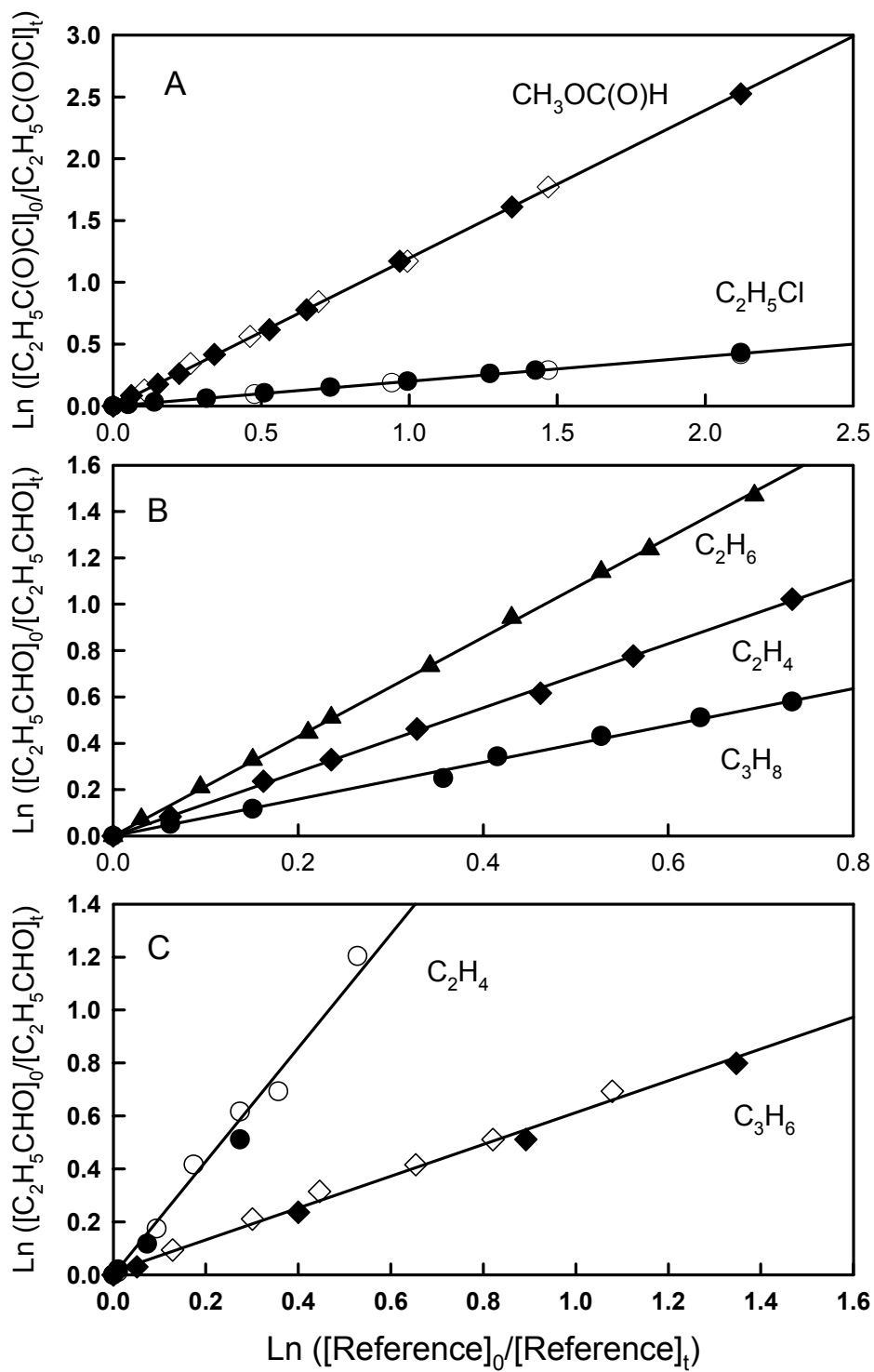


Figure 3

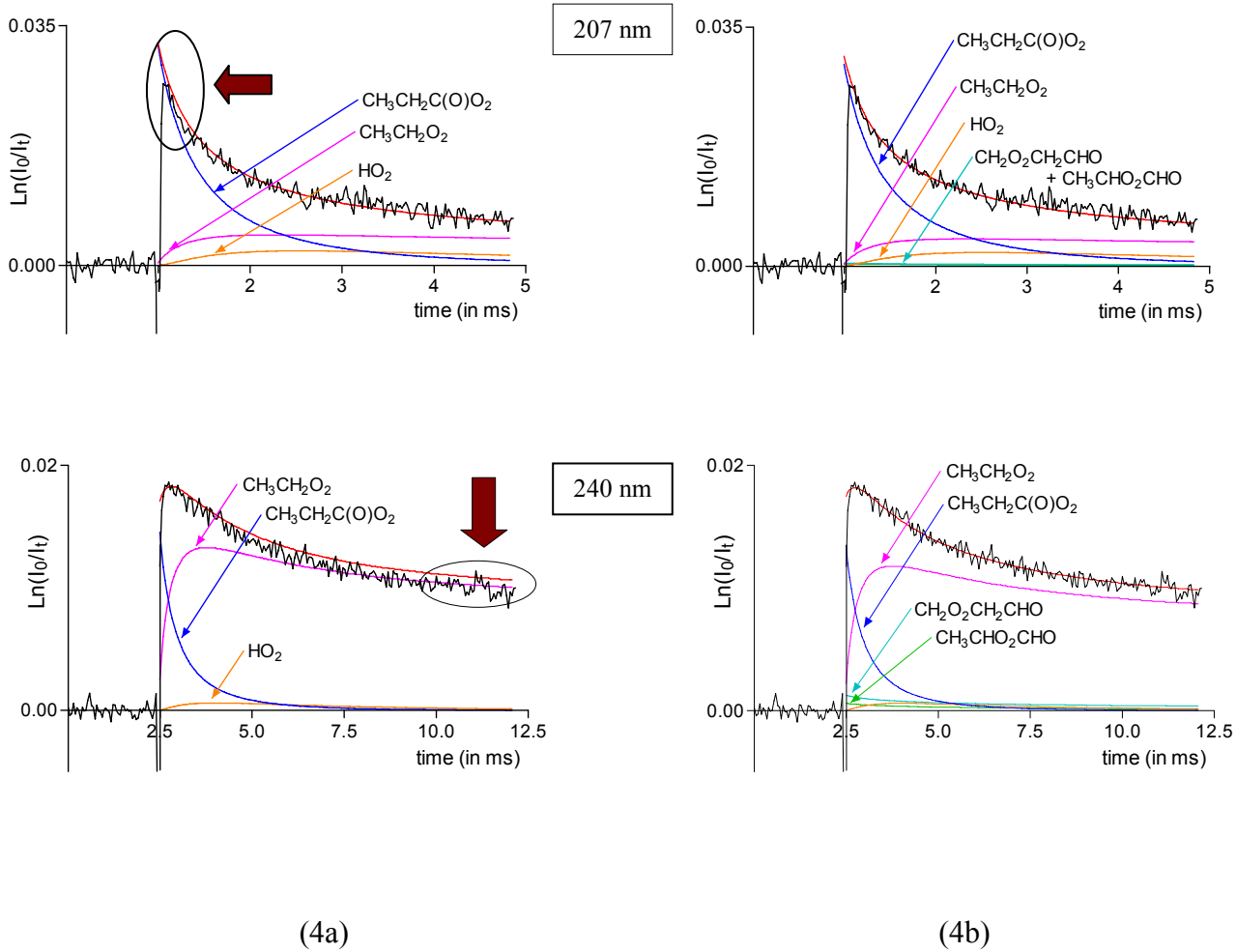


Figure 4

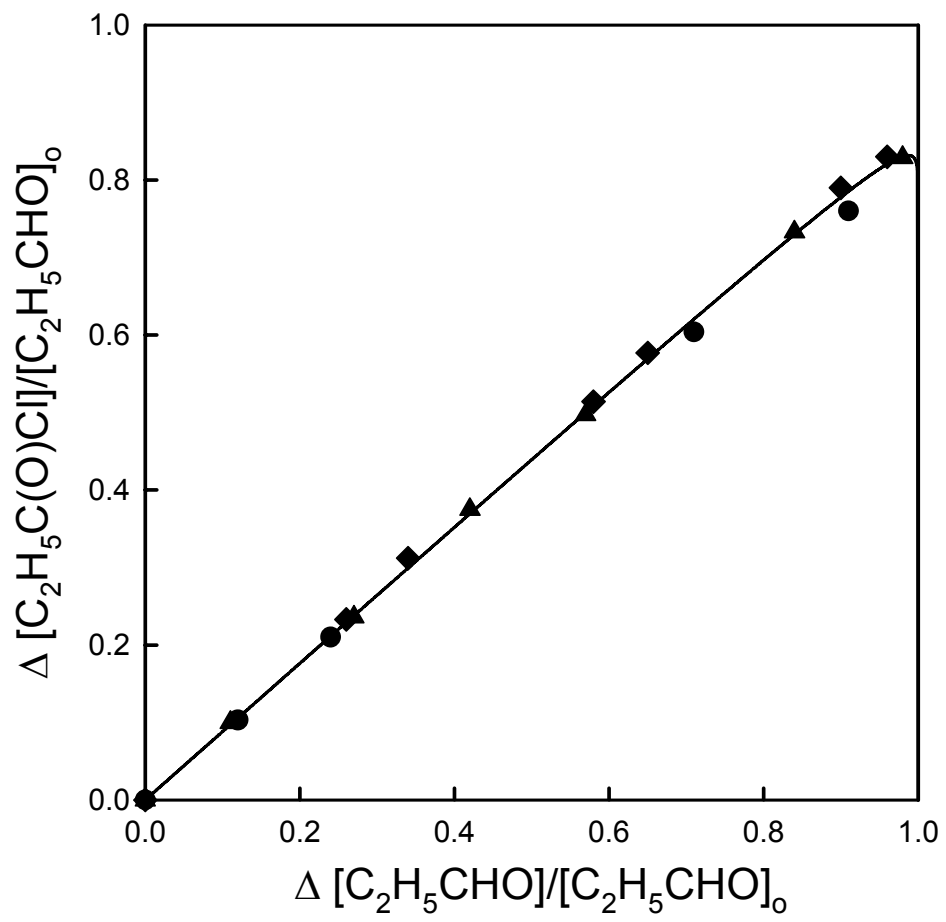


Figure 5

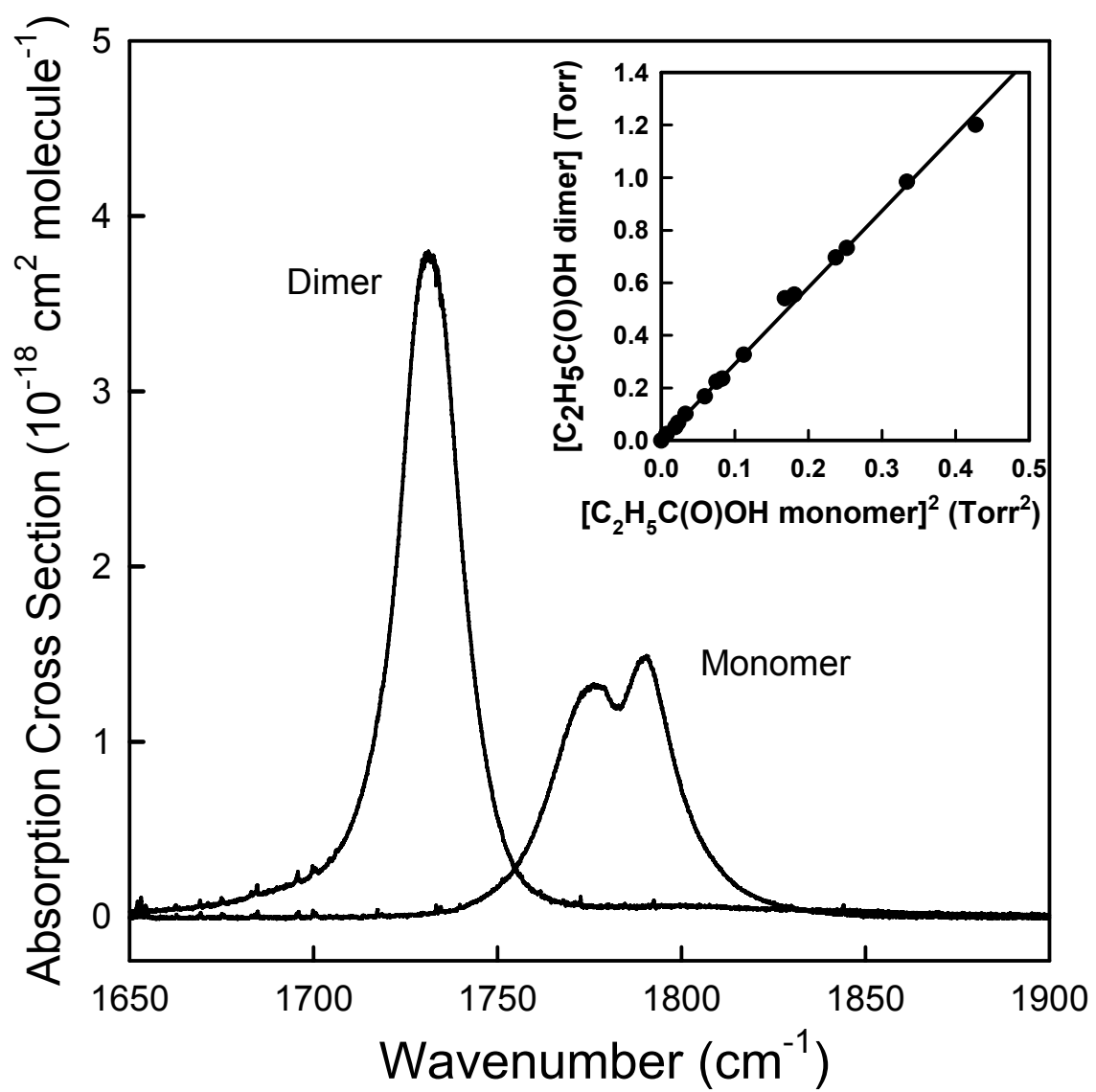


Figure 6

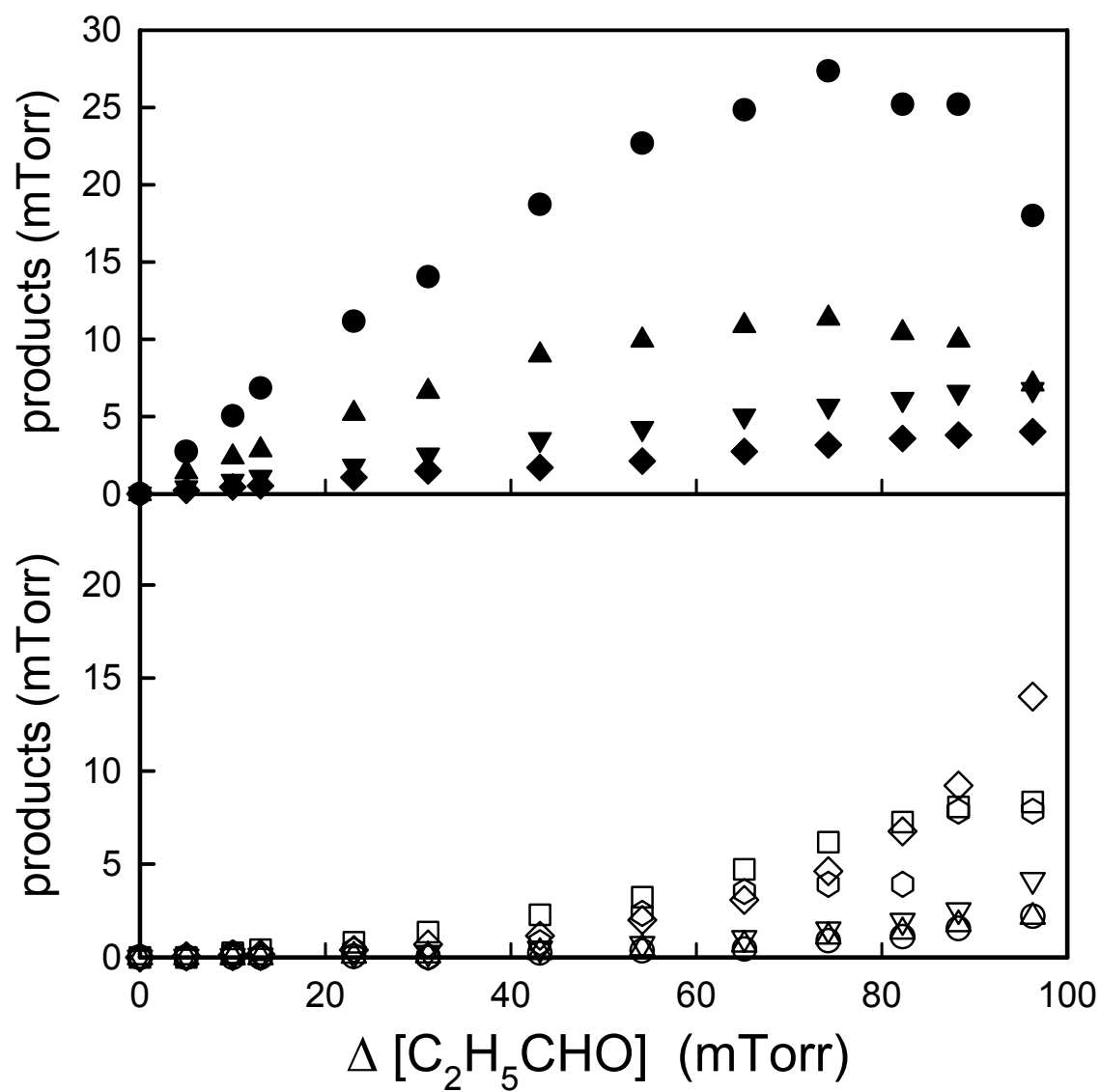


Figure 7

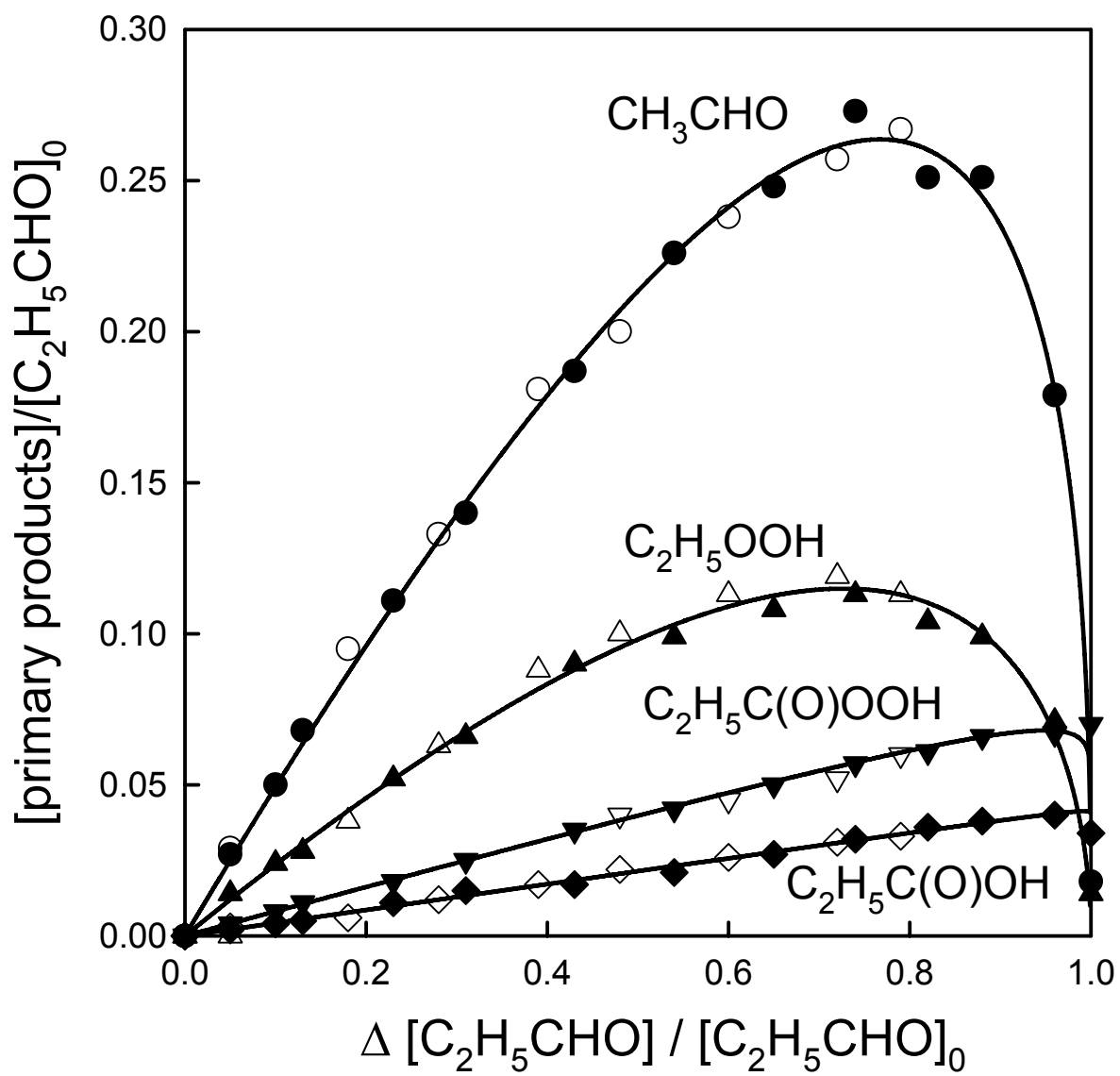


Figure 8

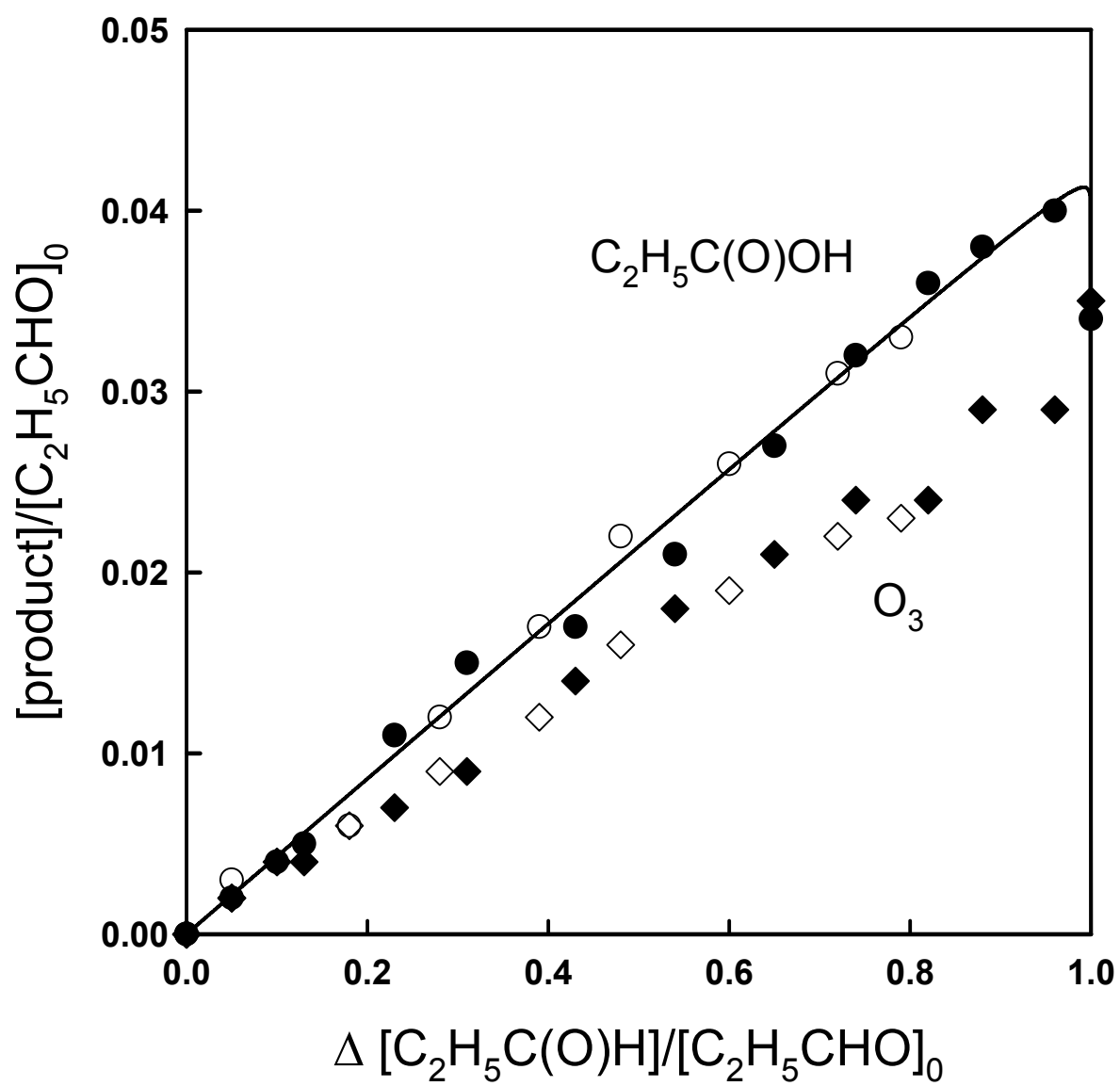


Figure 9

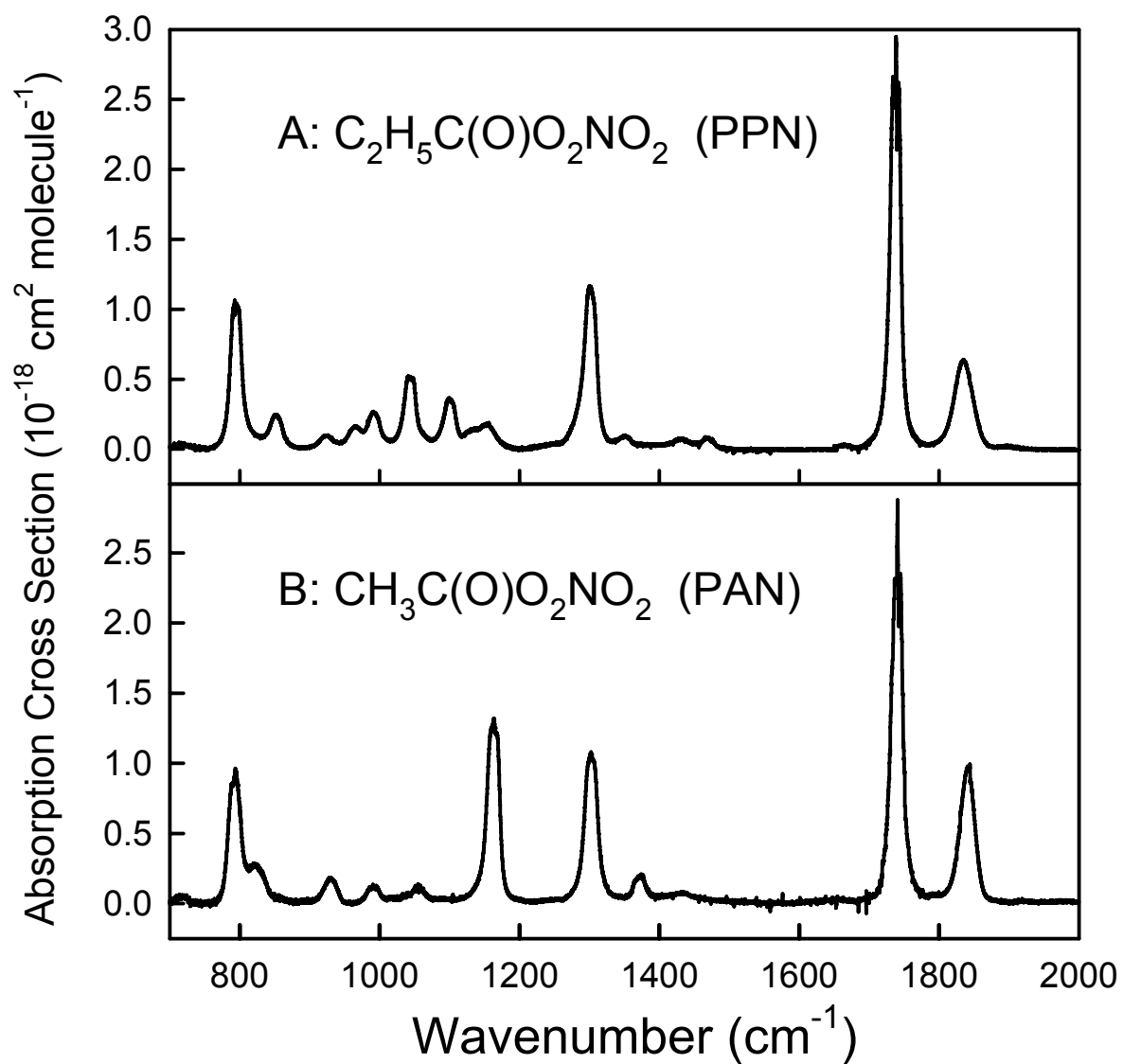


Figure 10

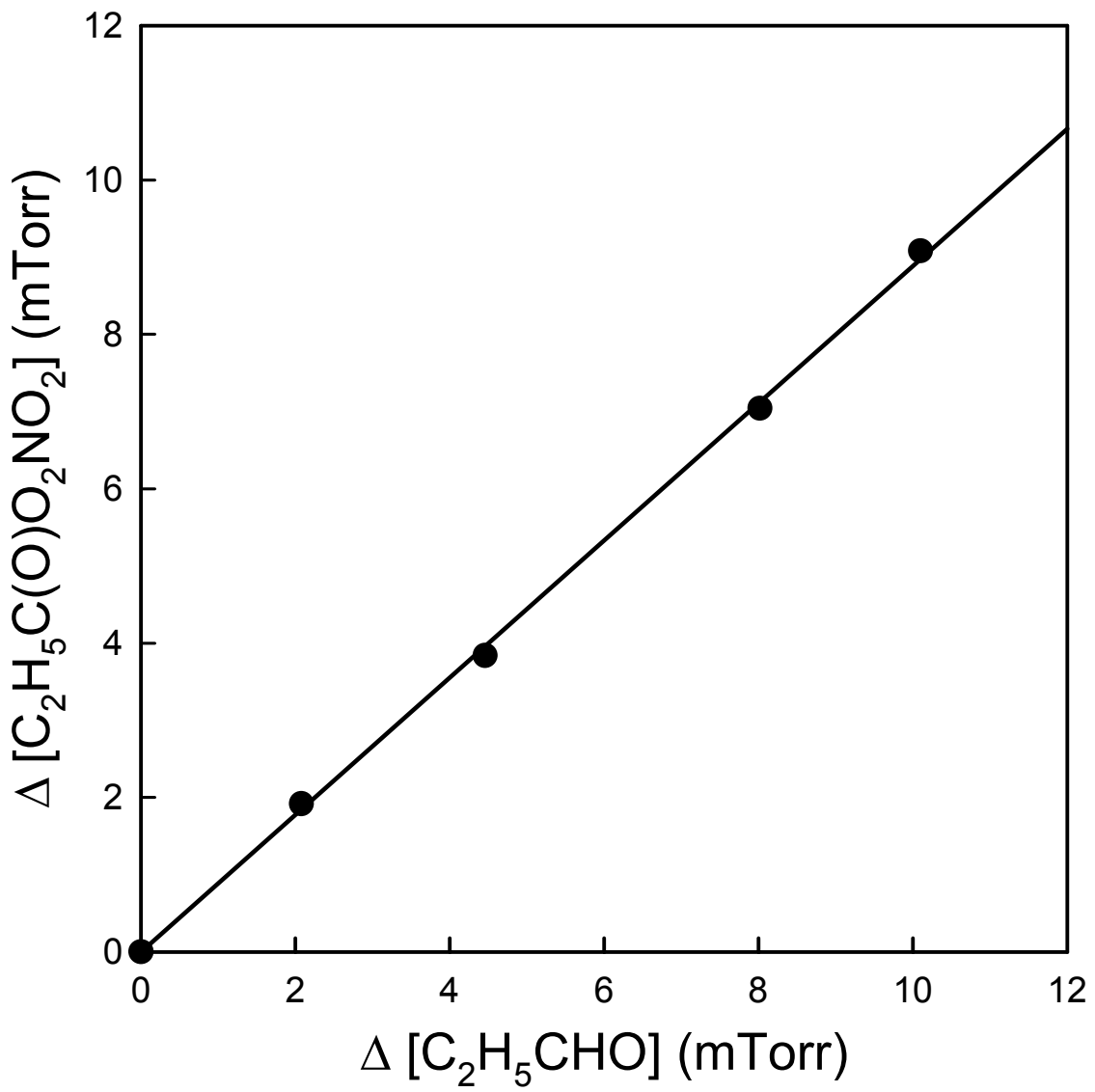


Figure 11

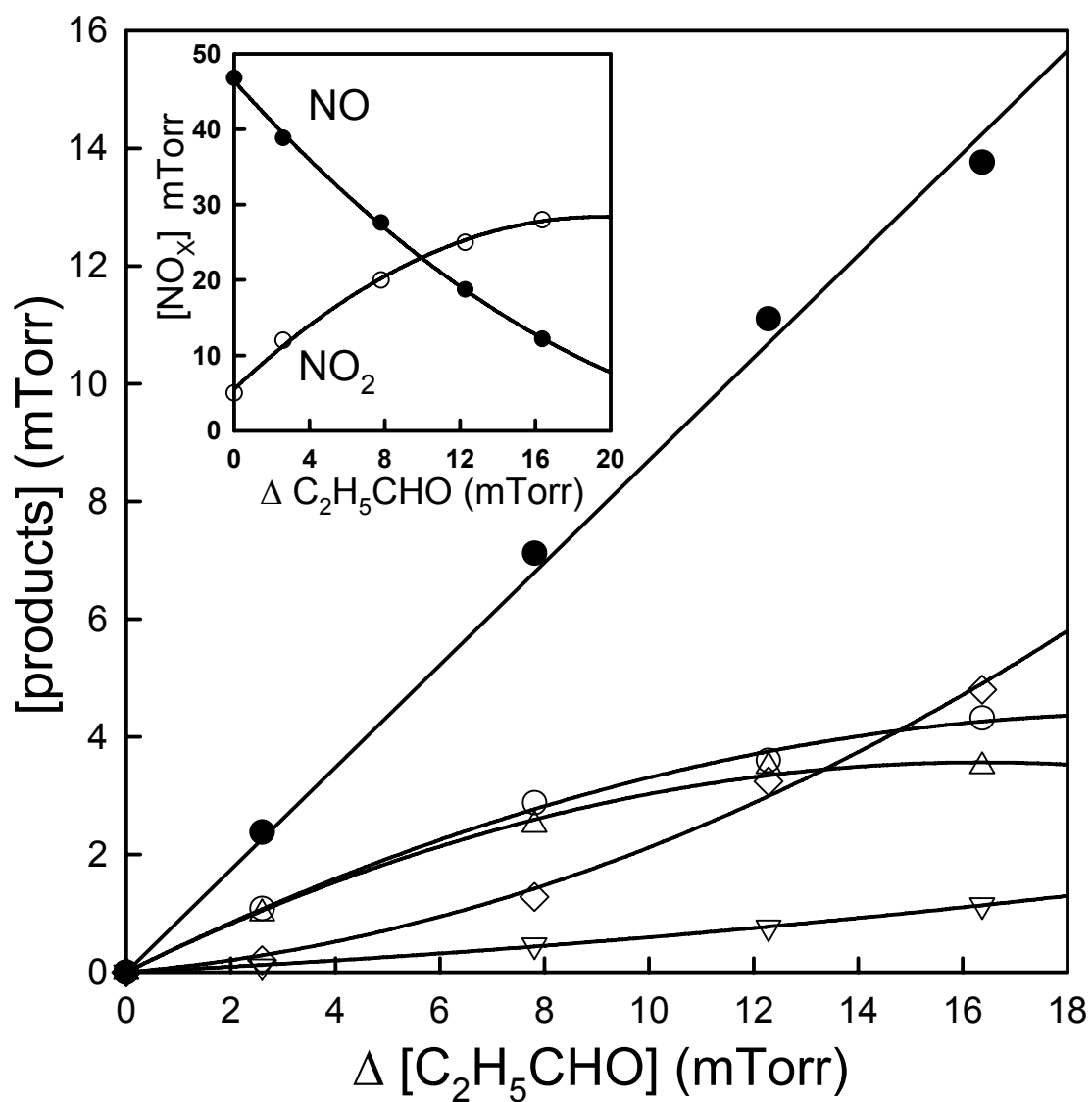


Figure 12

Table 1: UV Absorption Cross Sections of the Propionylperoxy Radical / 10^{-18} cm² molecule⁻¹

Wavelength (in nm)	CH ₃ CH ₂ C(O)O ₂
200	6.05 ± 0.30
205	6.53 ± 0.50
207	6.71 ± 0.19
210	6.40 ± 0.30
215	5.46 ± 0.09
220	4.32 ± 0.20
225	3.65 ± 0.31
230	3.22 ± 0.30
235	3.37 ± 0.18
240	3.30 ± 0.25
245	3.23 ± 0.12
250	2.81 ± 0.27
255	2.69 ± 0.31
260	2.11 ± 0.32
265	1.91 ± 0.24
270	1.39 ± 0.15
275	1.12 ± 0.25
280	0.78 ± 0.41

Table 2: Mechanism Used to Simulate the Flash Photolysis of $Br_2 / CH_3CH_2CHO / N_2 / O_2$ Mixtures at 298 K.

no	Reactions	Rate Constants (in $cm^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Ref.
13	$2 CH_3CH_2C(O)O_2 \rightarrow 2 CH_3CH_2C(O)O + O_2$	$k_{13} = 1.68 \times 10^{-11}$	This work
14	$CH_3CH_2C(O)O + M \rightarrow CH_3CH_2 + CO_2 + M$	Fast thermal decomposition	34
15	$CH_3CH_2 + O_2 + M \rightarrow CH_3CH_2O_2 + M$	$k_{15} = 7.8 \times 10^{-12}$	24
48a	$2 CH_3CH_2O_2 \rightarrow 2 CH_3CH_2O + O_2$	$k_{48} = 6.4 \times 10^{-14}$	34
48b	$\rightarrow CH_3CH_2OH + CH_3CHO + O_2$	$k_{48a}/k_{48} = 0.66$	34
39	$CH_3CH_2O + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2$	$k_{39} = 9.6 \times 10^{-15}$	24
49	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{49} = 3 \times 10^{-12}$	24
16a	$CH_3CH_2C(O)O_2 + CH_3CH_2O_2 \rightarrow CH_3CH_2C(O)O + CH_3CH_2O + O_2$	$k_{16} = 1.2 \times 10^{-11}$	This work
16b	$\rightarrow CH_3CH_2C(O)OH + CH_3CHO + O_2$	$k_{16a}/k_{16} = 0.82$	This work
40a	$CH_3CH_2C(O)O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3CH_2C(O)OOH + O_2$	$k_{40} = (1.4-2.5) \times 10^{-11}$	See discussion
40b	$\rightarrow CH_3CH_2C(O)OH + O_3$	$k_{40b}/k_{40} = 0.2^a$	52
41	$CH_3CH_2O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3CH_2OOH + O_2$	$k_{41} = 7.6 \times 10^{-12}$	24

^a Assumed the same as in the corresponding acetyl-peroxy radical reactions.

Table 3: Rate Constants ($/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ Radical Self-Reaction (k_{13}), Cross-Reaction with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ (k_{16}), and the branching ratio (α_{16}).

Experiment number	k_{13}	k_{16}	α_{16}
1	1.61	1.16	0.744
2	1.82	1.24	0.812
3	1.71	1.23	0.864
4	1.72	1.19	0.824
5	1.52	1.27	0.937
6	1.81	1.27	0.848
7	1.62	1.16	0.748
8	1.85	1.24	0.769
9	1.62	1.14	0.807
10	1.64	1.27	0.765
11	1.54	0.99	0.848
mean	1.68 ± 0.08	1.20 ± 0.06	0.82 ± 0.04

Table 4: Reactions Added to Mechanism in Table 2 to Account for CH₂O₂CH₂CHO and CH₃CHO₂CHO Radicals in Flash Photolysis Experiments using Cl₂ / CH₃CH₂CHO / N₂ / O₂ Mixtures.

no	Reactions		Rate Constants (in cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
50a	2 CH ₂ O ₂ CH ₂ CHO	→ 2 CH ₂ OCH ₂ CHO + O ₂	k ₅₀ = 2 × 10 ⁻¹²	See discussion
50b		→ CH ₂ OHCH ₂ CHO + CHOCH ₂ CHO + O ₂	k _{50a} /k ₅₀ = 0.66 ^b	34
51	CH ₂ OCH ₂ CHO + O ₂	→ CHOCH ₂ CHO + HO ₂	k ₅₁ = 9.7 × 10 ^{-15b}	26
52a	CH ₂ O ₂ CH ₂ CHO + CH ₃ CH ₂ C(O)O ₂	→ CH ₂ OCH ₂ CHO + (CH ₃) ₂ CHC(O)O + O ₂	k ₅₂ = 1.4 × 10 ^{-11b}	25
52b		→ CHOCH ₂ CHO + CH ₃ CH ₂ C(O)OH	k _{52a} /k ₅₂ = 0.8 ^b	25
53a	CH ₂ O ₂ CH ₂ CHO + CH ₃ CH ₂ O ₂	→ CH ₂ OCH ₂ CHO + CH ₃ CH ₂ O + O ₂	k ₅₃ = 1.1 × 10 ^{-12a}	25
		→ Molecular products	k _{53a} /k ₅₃ = 0.66 ^a	25
54	CH ₂ O ₂ CH ₂ CHO + HO ₂	→ CH ₂ OOHCH ₂ CHO + O ₂	k ₅₄ = 1.0 × 10 ^{-11b}	25
55a	CH ₂ O ₂ CH ₂ CHO + CH ₃ CHO ₂ CHO	→ CH ₂ OCH ₂ CHO + CH ₃ CHOCHO + O ₂	k ₅₅ = 1.0 × 10 ^{-12b}	25
		→ Molecular products	k _{55a} /k ₅₅ = 0.56 ^b	25
56a	2 CH ₃ CHO ₂ CHO	→ 2 CH ₃ CHOCHO + O ₂	k ₅₆ = 2.0 × 10 ⁻¹²	See discussion
56b		→ CH ₃ C(O)CHO + CH ₃ C(OH)HCHO + O ₂	k _{56a} /k ₅₆ = 0.56 ^b	34
57	CH ₃ CHOCHO + O ₂	→ CH ₃ C(O)CHO + HO ₂	k ₅₇ = 7.7 × 10 ^{-15b}	53
58a	CH ₃ CHO ₂ CHO + CH ₃ CH ₂ C(O)O ₂	→ CH ₃ CHOCHO + (CH ₃) ₂ CHC(O)O + O ₂	k ₅₈ = 1 × 10 ^{-11b}	34
58b		→ CH ₃ C(O)CHO + (CH ₃) ₂ CHC(O)OH + O ₂	k _{58a} /k ₅₈ = 0.35 ^b	34
59a	CH ₃ CHO ₂ CHO + CH ₃ CH ₂ O ₂	→ (CH ₃) ₂ COCHO + (CH ₃) ₃ CO + O ₂	k ₅₉ = 8 × 10 ^{-13b}	25
59b		→ Molecular products	k _{59a} /k ₅₉ = 0.60 ^b	25
60	CH ₃ CHO ₂ CHO + HO ₂	→ CH ₃ C(OOH)HCHO + O ₂	k ₆₀ = 5.2 × 10 ^{-12a, b}	34

^a Assumed to be similar to the corresponding acetyl- or methyl-peroxy radical reactions.

^b Considered to be similar as that of the corresponding propyl-, isopropyl-peroxy radical reactions.

Table 5: Comparison of k(OH+ CH₃CH₂CHO) results.

	year	technique	k(OH+ C ₂ H ₅ CHO) (10 ⁻¹¹ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	k _{exp} /k _{avg}
Niki et al. [39]	1978	RR ^a	2.1 ± 0.1	1.099
Kerr et al. [40]	1981	RR ^a	1.9 ± 0.4	0.995
Audley et al. [41]	1981	RR ^a	1.80 ± 0.21	0.942
Semmes et al. [42]	1985	RR ^a	1.71 ± 0.24	0.895
Papagni et al. [43]	2000	FP-RF ^b	2.02 ± 0.14	1.058
Thevenet et al. [37]	2000	PLP-LIF ^b	2.0 ± 0.3	1.047
D'Anna et al. [44]	2001	RR ^a	1.90 ± 0.15	0.995
This work	2004	RR ^a	1.82 ± 0.28	0.953
average			1.91	

^a Relative Rate measurement^b Flash Photolysis – Resonance Fluorescence^c Pulsed Laser Photolysis – Laser Induced Fluorescence**Table 6:** Peroxypropionynitrate Integrated Band Intensities (IBI, cm² molecule⁻¹ cm⁻¹).

Band (cm ⁻¹)	Integration Limits (cm ⁻¹)	Gaffney et al. [47]	Picquet- Varrault et al. [48]	This work
796	760-830	1.97 × 10 ⁻¹⁷		2.00 × 10 ⁻¹⁷
1044	1010-1080	1.23 × 10 ⁻¹⁷		1.17 × 10 ⁻¹⁷
1301	1250-1340	2.86 × 10 ⁻¹⁷	2.51 × 10 ⁻¹⁷	2.88 × 10 ⁻¹⁷
1738	1700-1777	5.03 × 10 ⁻¹⁷		5.16 × 10 ⁻¹⁷
1835	1777-1880	2.45 × 10 ⁻¹⁷		2.62 × 10 ⁻¹⁷

Annexe 3

UV Absorption Spectra and Self-Reaction Rate Constants for Primary Peroxy Radicals Arising from the Chlorine-initiated Oxidation of Carbonyl Compounds

Jean-Paul Le Crâne, Eric Villenave

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, CNRS UMR 5803, Université Bordeaux I

Soumis à Chem. Phys. Lett.

UV Absorption Spectra and Self-Reaction Rate Constants for Primary Peroxy Radicals Arising from the Chlorine-initiated Oxidation of Carbonyl Compounds

Jean-Paul Le Crâne, Eric Villenave *

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, UMR 5803 CNRS, Université Bordeaux I, 33405 Talence Cedex, France

* corresponding author : e.villenave@lpcm.u-bordeaux1.fr

Abstract

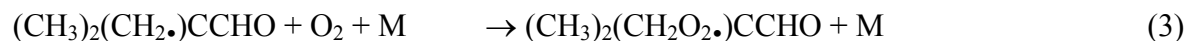
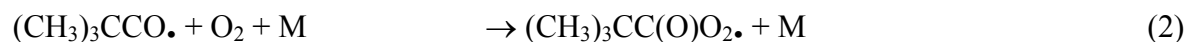
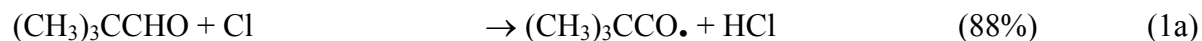
A flash photolysis set-up coupled to UV absorption spectrometry detection was used to measure the UV absorption spectra of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radicals between 207 and 290 nm. The self-reaction rate constants of these radicals were measured at 298 K: $k((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3 + (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3) = (4.57 \pm 0.38) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3) = (4.77 \pm 0.35) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Because of the similarities in both UV spectra and self-reaction kinetics between $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radicals, it was suggested to extend this conclusion to all $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ peroxy radicals (with R = H, alkyl), arising from the chlorine-initiated oxidation of carbonyl compounds. This trend has been tested successfully in the case of the Cl-initiated oxidation of pivalaldehyde.

1. Introduction

Aldehydes (RCHO) are important trace constituents of the atmosphere. They have both natural and anthropogenic sources, with a minority direct release associated with vehicle exhaust and industrial activity and a very large secondary emission associated with the oxidation of volatile organic compounds [1, 2]. Hydrogen abstraction of aldehydes by OH radicals and combination with O_2 form acylperoxy radicals ($\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$) which play a major role in atmospheric pollution. First, in polluted atmospheres (under high concentration of NO_x), they undergo fast reaction with nitrogen oxides to have a significant influence on ozone formation. Secondly, they can form stable peroxyacylnitrates ($\text{RC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$), which are severe irritant compounds in photochemical smog. Moreover, due to their high stability in polluted atmosphere, compared to that of other peroxy nitrates, they are efficient reservoirs of NO_x in the troposphere and contribute to their transport far away from sources [3]. In air masses with low $[\text{NO}_x]$, acylperoxy radicals undergo reactions with HO_2 and other peroxy radicals. Reaction of the $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ radicals are interesting as these reactions are important termination reactions, and as they may lead in a lesser extent to the formation of ozone.

Up to now, acetaldehyde has been chosen as a model for the reactivity of all aldehydes in the chemical modelling of tropospheric chemistry. Planning to investigate the effect of the substitution of an hydrogen atom by a methyl group on the reactivity of acylperoxy radicals with HO_2 , it was first necessary to accurately understand and evaluate the acylperoxy radical formation by reducing any potential uncertainties on the mechanism due to simultaneous formation of other peroxy radicals. In laboratory studies, Cl atoms are often used to generate

peroxy radicals when the way of formation of OH radicals, like UV flash-lamp photolysis or Kr-F laser photolysis of H₂O₂ may also photolyse the peroxy radical precursor. This is the case for precursors like pivalaldehyde (CH₃)₃CCHO which may be photolysed because of its large absorption band around 280-290 nm [4]. Branching ratio of the (pivalaldehyde + Cl) reaction have been reported recently [5], using both FTIR and UV measurements:



As reactions (1b) then (3) allow the formation of the (CH₃)₂(CH₂O₂·)CCHO radical, it was necessary to determine its UV absorption spectrum and the kinetics of its self-reaction which appears to be the most important loss for this radical with the ((CH₃)₃CC(O)O₂· + (CH₃)₂(CH₂O₂·)CCHO) cross-reaction in our experiments. These measurements were not directly possible because of the low sensitivity of experiments, due to the small total absorption of the (CH₃)₂(CH₂O₂·)CCHO radical (only 12% being formed by reaction (1)). Therefore it was decided to find a clean way to form (CH₃)₂(CH₂O₂·)CC(O)R radicals by avoiding the H-aldehydic abstraction, and to check their kinetic parameters in order to propose a structure activity relationship useful to correctly simulate the Cl-initiated oxidation of aldehydes.

In this work, we have measured the UV absorption spectra and the self-reaction kinetics of the (CH₃)₂(CH₂O₂·)CC(O)C(CH₃)₃ and (CH₃)₂(CH₂O₂·)CC(O)CH₃ radicals, respectively formed by the chlorine-initiated oxidation of 2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone (TMP) (CH₃)₃CC(O)C(CH₃)₃ and 1,1,1-trimethylacetone (TMA) (CH₃)₃CC(O)CH₃ in the presence of oxygen. Experiments were performed at room temperature and atmospheric pressure, using a conventional flash photolysis technique coupled to UV absorption detection.

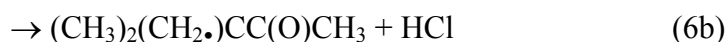
2. Experimental

A conventional flash photolysis technique coupled with absorption spectrometry in the ultraviolet spectral range was used for monitoring peroxy radical absorptions. The experimental set-up was already described in details in previous publications [6]; only the main feature is described here.

The reaction cell consists of a Pyrex cylinder of 70 cm length and 4 cm diameter. The continuous flow of the gas mixture was photolysed by two argon flash lamp. The analysing beam, from a deuterium lamp, passes through the cell and is dispersed in a monochromator (2 nm resolution). The signal from a photomultiplier detector is sent to a digital oscilloscope and then transferred to a PC for averaging and analysis. Scattered light from the flash prevented all data from being recorded for approximately 50 μs after the flash. About 40-50 absorption time profiles were accumulated in order to reach a satisfactory signal to noise ratio. The total gas flow was adjusted so that the cell was completely replenished between two flashes and, therefore, the photolysis of any reaction product was avoided. Decay traces were analysed by numerical integration of a set of differential equations representative of the chemical mechanism describing the oxidation of the studied compounds and simulated by adjusting

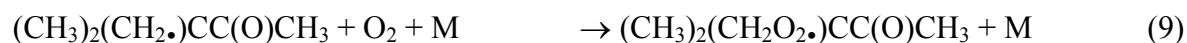
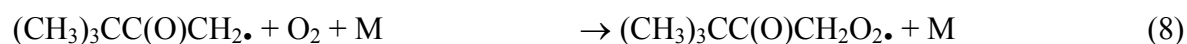
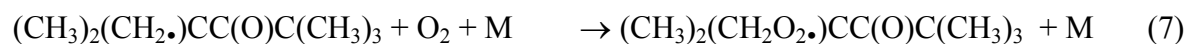
selected parameters (rate constant, absorption cross section and initial concentration) using nonlinear least squares fitting.

Radicals were generated by photolysis of Cl₂ at wavelengths longer than the Pyrex cut-off, using Cl₂/(CH₃)₃CC(O)R (with R = CH₃ or C(CH₃)₃)/O₂/N₂ mixture:



The concentration of Cl₂ was controlled by absorption at 330 nm ($\sigma = 2.56 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [7]). Liquid reactants, such as (CH₃)₃CC(O)CH₃ and (CH₃)₃CC(O)C(CH₃)₃, were introduced in the reaction cell by using bubblers maintained at constant temperature (291 K for TMP and 273 K for TMA), and their partial pressures were controlled by Tylan FC 2900 mass flow controllers.

Peroxy radicals were formed by adding an excess of oxygen to ensure the stoichiometric and instantaneous conversion of radicals formed by reaction (5) and (6):

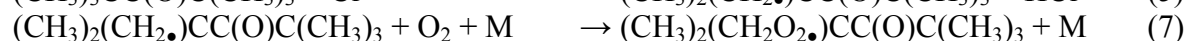
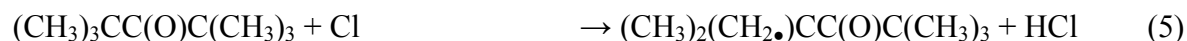


Below are detailed the typical concentration ranges used in experiments: [Cl₂] = (3-5) × 10¹⁶ molecules cm⁻³ (Messer, 5% in N₂, purity > 99.9%), [(CH₃)₃CC(O)CH₃] = (0.8-2.1) × 10¹⁶ molecules cm⁻³ (Aldrich, 97%), [(CH₃)₃CC(O)C(CH₃)₃] = (1-3.3) × 10¹⁶ molecules cm⁻³ (Aldrich, 99.9%), [O₂] = 2.3 × 10¹⁹ molecules cm⁻³ (Messer, 99.995%), [N₂] = 1 × 10¹⁸ molecules cm⁻³ (Messer, 99.999%). Note that it was checked that concentrations of TMP and TMA were such that their direct photolysis (at wavelengths longer than the Pyrex cut-off) could be neglected: no absorption (corresponding to a radical formation) was detected when photolysing the gas mixture without Cl₂.

3. Results and discussion

3.1. Determination of UV absorption spectra of the (CH₃)₂(CH₂O₂•)CC(O)C(CH₃)₃ and (CH₃)₂(CH₂O₂•)CC(O)CH₃ radicals

As all methyl group of the TMP are equivalent, the reaction of chlorine atoms with TMP leads to the formation of 100% of (CH₃)₂(CH₂•)CC(O)C(CH₃)₃ radicals:



It was assumed that the (CH₃)₂(CH₂•)CC(O)C(CH₃)₃ radical reacts with O₂ to form (CH₃)₂(CH₂O₂•)CC(O)C(CH₃)₃ as it was shown for the neopentyl radical [8]. Hence, conversion of Cl atoms into peroxy radicals is complete on a time scale that is essentially instantaneous when compared to that of the observations (Figure 1). UV absorption cross-sections of the (CH₃)₂(CH₂O₂•)CC(O)C(CH₃)₃ radical were calibrated against those of methylperoxy radical [9] by replacing TMP by methane under the same experimental

condition. UV absorption spectrum of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ radical was determined (see Figure 2 and Table 1) taking into account the initial absorption signal by extrapolating experimental curves to time zero using the chemical mechanism detail below (see Table 2). For a better understanding only the main reactions have been reported here). Considering the TMA system, reaction with chlorine atoms leads to the formation of both an alkylperoxy radical $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ and a ketonylperoxy radical $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2\bullet$. In order to evaluate the branching ratios corresponding to both channels, structure-activity relationships have been used: The absolute rate constant of reaction (1b) has been chosen as a model for that of the reaction of chlorine atoms on the tertbutyl group of a $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{R}$ molecule (with R as an alkyl group) (i.e. 12% of reaction (1) [5, 10, 11]). Considering the only methyl group in α position from the carbonyl group of the TMA, half value of the rate constant of the reaction of chlorine atoms with acetone [12] has been chosen for reaction (6a). The resulting branching ratio was 10% for the formation of the $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\bullet$ radical (all this assumptions will be discussed in the next section):



$$k_{6a} = 1.75 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_{6b} = 1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

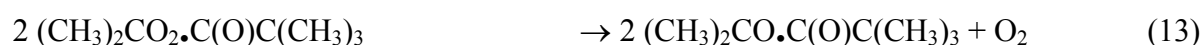
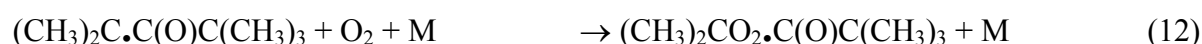
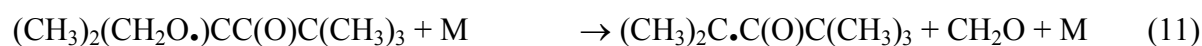
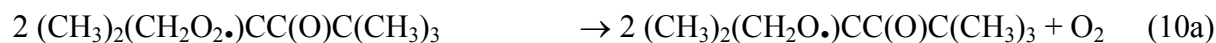
As previously, UV absorption cross-sections of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radical were also calibrated against those of methylperoxy radical [9] by replacing TMA by methane under the same experimental condition. Assuming that the UV absorption spectrum of the $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2\bullet$ radical was similar to that of the acetylperoxy radical [13, 14] (see section 3.3), the UV absorption spectrum of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radical was determined and presented in Figure 2. The corresponding absorption cross-sections are presented in Table 1.

As for the neopentylperoxy radical [15], the UV absorption spectra of both $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radicals present a single absorption band centred around 250 nm. These absorption spectra can be well fitted by a Gaussian expression (see Figure 2).

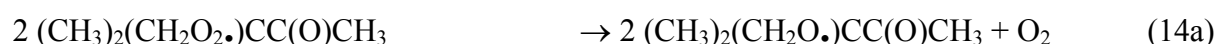
3.2. Determination of the kinetics of self reaction of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radicals

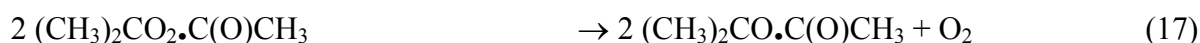
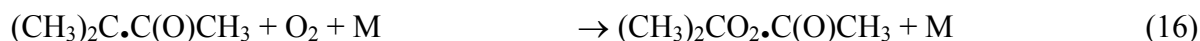
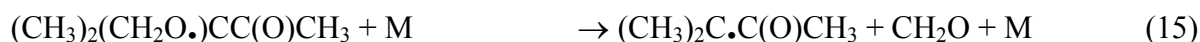
The self reaction of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ radicals (with R = $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ or CH_3) initiate fairly complex series of reactions which are described in Table 2. Nevertheless, the evolution of the experimental curves is principally controlled by the following reactions:

For TMP:



For TMA:





Decay traces were systematically recorded between 207 and 270 nm. Principal kinetic information was derived from the traces from 220 to 270 nm where concentration and absorption cross section of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ radical dominate all other absorbing species. Note that the shape of the experimental traces was completely different according to the wavelength which is convenient to measure rate constants.

Decay traces were simulated by taking the complete chemical mechanism into account. The rate constant of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radical self reactions were adjusted in order to best-fit the most significant part of the decay. Eighteen determinations of k_{10} and k_{14} were performed, resulting in the following rate constants at room temperature: $k_{10} = (4.57 \pm 0.38) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{14} = (4.77 \pm 0.35) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.3. Discussion

Several factors influence the accuracy of the results obtained in flash photolysis experiments. In order to quantify the sensitivity of the absorption cross sections and of the self-reaction rate constant values, a systematic analysis of propagation of errors was performed. The procedure used has been already been described in a previous paper [6].

The main sources of systematic errors on the UV absorption spectrum of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radical arise i) from the uncertainty on the absorption cross section $\sigma(\text{CH}_3\text{O}_2\bullet) = 4.24 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [9] used for calibration, ii) from the uncertainty on $\sigma((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)$ and iii) from the value of the branching ratio ($\alpha_6 = k_{6a} / k_6$) of reaction (6). Uncertainties associated to $\sigma(\text{CH}_3\text{O}_2\bullet)$ are estimated to be 20% resulting in approximately 20% in the absorption cross section of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radical at 240 nm. Respectively 20% and 50% variation of $\sigma((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)$ and α_6 result in no more variation than 5% in the absorption cross section of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radical. UV absorption spectrum of the acetylperoxy radical determined by Bridier et al. [13] was chosen as a model for UV absorption spectrum of the $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2\bullet$ radical because values of UV absorption spectrum determined by Nielsen et al. [14] did not allow us to adequately simulate experimental curves. Combining the uncertainties described above, we estimate a global systematic uncertainty of 22% in the absorption cross section of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ radical at 240 nm. A similar study has been conducted at 207 nm and a consistent global systematic uncertainty of 25% was obtained.

As that conducted for the TMA, an analysis of propagation of errors on the absorption cross section of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ radicals leads to a global systematic uncertainty of 15% at 207 nm and 18 % at 240 nm (at 207 nm, initial concentration have been varied from only 10% because more variation could not allow to correctly simulate experimental curves).

For the TMA system, variations of 20% in the $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2\bullet$ self-reaction rate constant result in a variation of 12% in the value of k_{14} . Variation of k_{33} rate constant by a factor of 2 results in a variation of only 3% in k_{14} . Allowing for an uncertainty of 30% in the absorption cross section of $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\cdot\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ and in the branching ratio of the reaction (14) ($\alpha_{14} = k_{14a} / k_{14}$) result, respectively, in an uncertainty of 28% and 26% in the value of k_{14} . Combining the uncertainties described above, we estimate a global systematic uncertainty of

40% in the k_{14} value. A similar study conducted for the TMP system leads to a global systematic uncertainty of 29% in the k_{10} value.

The shape, the position and the intensity of the maximum of the UV absorption spectrum of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ radicals are identical, within experimental uncertainties, to that of the neopentylperoxy radical, suggesting that the $\text{RC}(\text{O})$ acyl group have negligible effect on the UV spectra of $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ radicals. Self-reaction rate constant of $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ and $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ radicals are very similar within experimental uncertainties: Therefore we propose that UV absorption spectrum and self reaction rate constant could be extended to all $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ peroxy radicals (with $\text{R} = \text{H}$, alkyl). This trend has been successfully tested in the case of Cl-initiated oxidation of pivalaldehyde [5].

An evaluation of the self reaction rate constant of the $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\bullet\text{C}(\text{O})\text{R}$ radical (with $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ or CH_3) has also been conducted at 207 and 210 nm where this radical has a significant absorption towards the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ radical. This rate constant was determined when the absorption of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ can be neglected (after approximately 15 ms, see Figure 1 [B]). Six determinations of k_{13} and k_{17} were performed, resulting in the following upper limit of the rate constants at room temperature: $k_{13} < 5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{17} < 5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These values are in a reasonable agreement with the reactivity of tertiary peroxy radicals, suggesting that, in our mechanism, the degradation of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ radicals (with $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ or CH_3) mainly produce $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\bullet\text{C}(\text{O})\text{R}$ radicals.

It can be noted that the rate constants of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2\bullet)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ radicals (with $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ or CH_3) self reaction are approximately 4 times larger to that of the neopentylperoxy radical [15]. It is consistent with the recent study of the chlorine-initiated oxidation of ketones by Albaladejo et al. [16] which have already shown that the carbonyl group may have a long range effect on the reactivity of these reactions.

Acknowledgment. The authors wish to thank the French National Programme for Atmospheric Chemistry for financial support.

References

- [1] H. Satsumabayashi, H. Kurita, Y.S. Chang, G.R. Carmichael, H. Ueda, *Atmos. Environ.* 29 (1995) 255.
- [2] E.L. Viskari, M. Vartiainen, P. Pasanen, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 917.
- [3] H.J. Beine, D.A. Jaffe, J.A. Hering, J.A. Kelley, T. Krognes, F. Stordal, *J. Atmos. Chem.* 27 (1997) 127.
- [4] L. Zhu, T. Cronin, A. Narang, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 7248.
- [5] J.P. Le Crâne, E. Villenave, M.D. Hurley, T.J. Wallington, S. Nishida, K. Takahashi, Y. Matsumi, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 795
- [6] P.D. Lightfoot, R. Lesclaux, B. Veyret, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 700.
- [7] W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, *JPL Publ.* (1997) 97-4.
- [8] H. Sun, J.W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1694
- [9] G.S. Tyndall, R.A. Cox, C. Granier, R. Lesclaux, G.K. Moortgat, M.J. Pilling, A.R. Ravishankara, T.J. Wallington, *J. Geophys. Res.* 106 (2001) 12157.
- [10] R. Thévenet, A. Mellouki, G. Le Bras, *Int. J. Chem. Kinet.* 32 (2000) 676.
- [11] M. Ullerstam, E. Ljungström, S. Langer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 986.
- [12] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F., Jr. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, J. Troe, *Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species: Supplement VII. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (1999) 191.
- [13] I. Bridier, B. Veyret, R. Lesclaux, M.E. Jenkin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 2993
- [14] O.J. Nielsen, M.S. Johnson, T.J. Wallington, L.K. Christenen, J. Platz, *Int. J. Chem. Kinet.* 34 (2001) 283.
- [15] T.J. Wallington, J.M. Andino, A.R. Potts, *Int. J. Chem. Kinet.* 24 (1992) 649.
- [16] J. Albaladejo, A. Notario, C.A. Cuevas, E. Jiménez, B. Cabañas, E. Martínez *Atmos. Environ.* 37 (2003) 455
- [17] P.D. Lightfoot, R.A. Cox, J.N. Crowley, M. Destriau, G.D. Hayman, M.E. Jenkin, G.K. Moortgat, F. Zabel, *Atmos. Environ., Part A* 26 (1992) 1805.
- [18] W.G. Mallard, F. Westley, J.T. Herron, R.F. Hampson, D.H. Frizzel, *NIST Chemical Kinetics Database, Version 6.0, NIST, Gaithersburg, MD, 1997.*

- [19] A. Tomas, R. Lesclaux, *Chem. Phys. Lett.* 319 (2000) 521.
- [20] R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 99.
- [21] E. Villenave, R. Lesclaux, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14372.
- [22] E. Villenave, R. Lesclaux, S. Seefeld, W.R. Stockwell *J. Geophys. Res.* 103 (1998) 25273.
- [23] M.E. Jenkin, R.A. Cox, M. Emrich, G.K. Moortgat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 2983.

Figure Captions

Figure 1: Decay traces at 207 ([A]: 8 ms and [B]: 40 ms) and 240 nm ([C]: 8 ms), obtained following irradiation of $\text{Cl}_2/(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixtures.

Figure 2: UV absorption spectra of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ (open squares) and $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3)_2$ (filled circles) radicals, with their 2σ error bars. The solid line represents the fit of $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}$ (with $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ or CH_3 radicals) experimental data using the following simple Gaussian curve: $\sigma((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{R}) = 5.38 \times \exp \{-0.5 \times [(\lambda - 245.9)/26.1]^2\}$ with $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ or CH_3 , σ expressed in $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ and λ representing the choosing wavelength.

Figure 3: Comparison between the UV absorption spectra of the $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}_2$ [15] (filled triangles) and the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ (open squares) radicals.

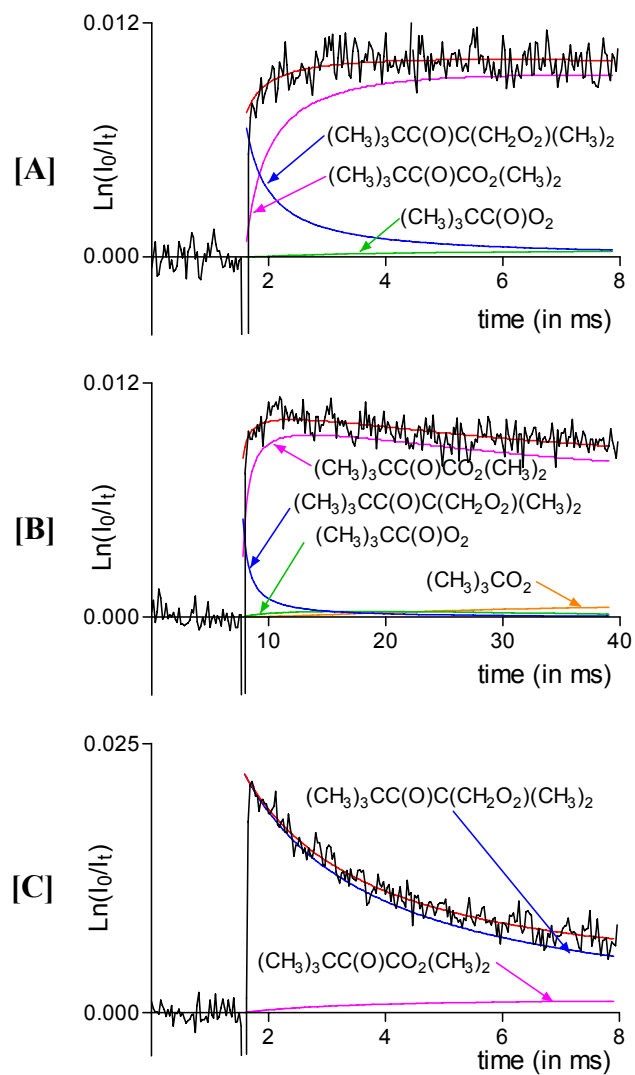


Figure 1

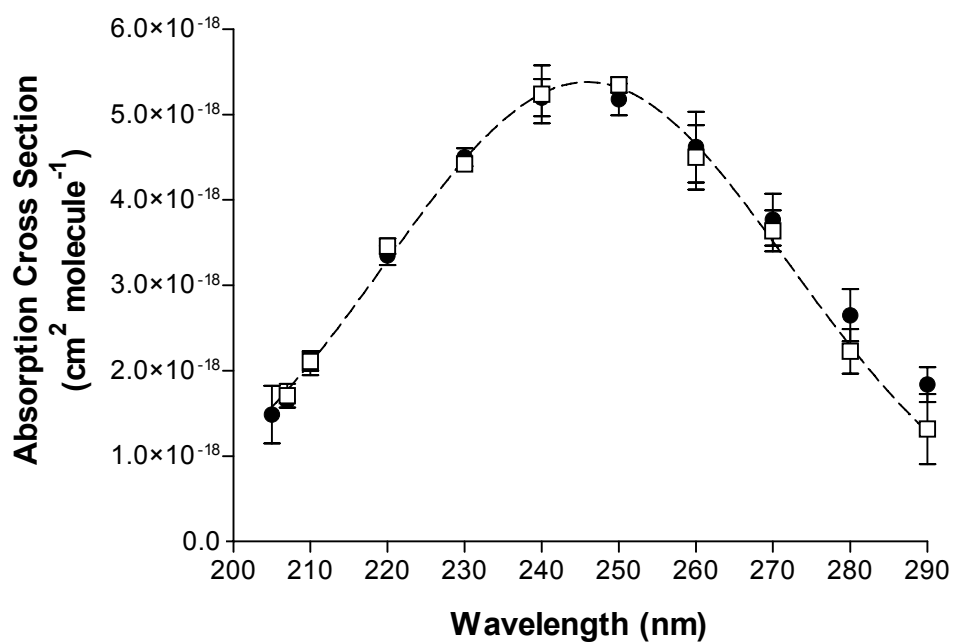


Figure 2

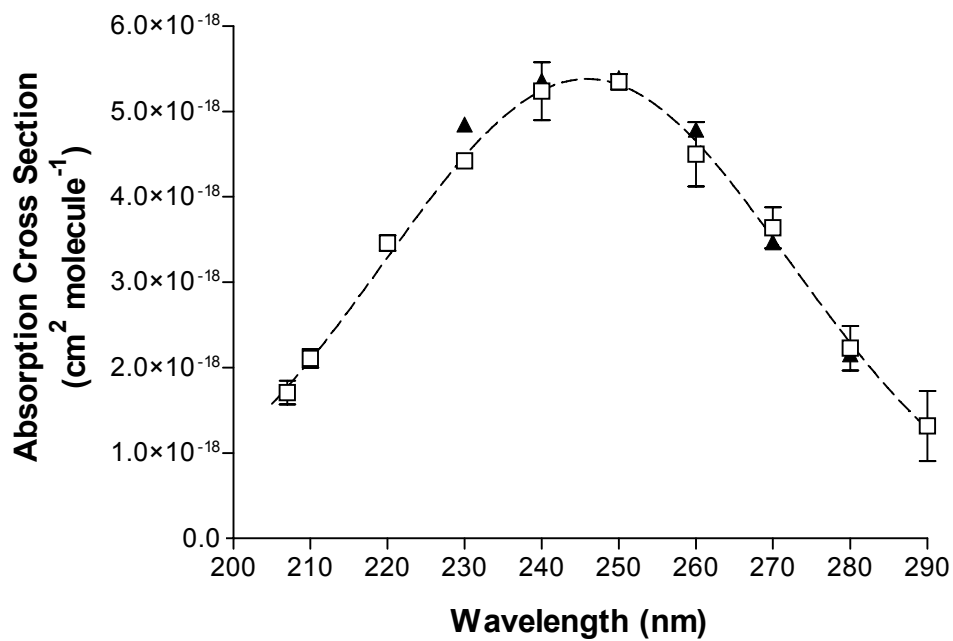


Figure 3

Table 1: UV absorption cross sections ($\sigma / 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$) of the $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ and the $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3)_2$ radicals.

Wavelength (in nm)	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3)_2$
207	1.71 ± 0.14	1.65 ± 0.09
210	2.11 ± 0.11	2.09 ± 0.14
220	3.46 ± 0.09	3.35 ± 0.12
230	4.42 ± 0.05	4.50 ± 0.11
240	5.24 ± 0.34	5.20 ± 0.22
250	5.35 ± 0.09	5.18 ± 0.19
260	4.50 ± 0.38	4.62 ± 0.42
270	3.64 ± 0.24	3.77 ± 0.31
280	2.23 ± 0.26	2.65 ± 0.31
290	1.32 ± 0.41	1.84 ± 0.21

Table 2: Simplified Chemical Mechanism Used to Simulate the Reactions Arising from the Cl₂ / (CH₃)₃CC(O)R (with R = CH₃ or (CH₃)₃C)/ N₂ /O₂ Mixture at 298 K.

no	Reactions	Rate Constants ^a		Ref.	
		R = (CH ₃) ₃ C	R = CH ₃		
18a	2 (CH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)CC(O)R	→ 2 (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + O ₂	k ₁₈ = 4.57 × 10 ⁻¹²	k ₁₈ = 4.77 × 10 ⁻¹²	This work
18b		→ (CH ₃) ₂ (CH ₂ OH)CC(O)R + (CH ₃) ₂ (CHO)CC(O)R + O ₂	k _{18a} /k ₁₈ = 0.4 ^b	k _{18a} /k ₁₈ = 0.4 ^b	[15]
19	(CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + M	→ (CH ₃) ₂ CC(O)R + CH ₂ O + M	k ₁₉ = 1.05 × 10 ⁶ ^b	k ₁₉ = 1.05 × 10 ⁶ ^b	[17]
20	(CH ₃) ₂ CC(O)R + O ₂ + M	→ (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R + M	k ₂₀ > 1 × 10 ⁻¹² ^b	k ₂₀ > 1 × 10 ⁻¹² ^b	[18]
21	2 (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R	→ 2 (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	k ₂₁ < 5 × 10 ⁻¹⁴	k ₂₁ < 5 × 10 ⁻¹⁴	This work
22	(CH ₃) ₂ COC(O)R + M	→ (CH ₃) ₂ CO + RCO + M	instantaneous	instantaneous	
23	RCO + O ₂ + M	→ RC(O)O ₂ + M	k ₂₃ = 5 × 10 ⁻¹² ^c	k ₂₃ = 5 × 10 ⁻¹²	[12]
24	2 RC(O)O ₂	→ 2 RC(O)O + O ₂	k ₂₄ = 1.4 × 10 ⁻¹¹	k ₂₄ = 1.54 × 10 ⁻¹¹	[19]/[12]
25	RC(O)O + M	→ R + CO ₂ + M	Fast thermal decomposition	Fast thermal decomposition	
26	R + O ₂ + M	→ RO ₂ + M	k ₂₆ > 1 × 10 ⁻¹²	k ₂₆ = 1.8 × 10 ⁻¹²	[18]/[20]
27a	(CH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)CC(O)R + (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R	→ (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	k ₂₇ = 1 × 10 ⁻¹² ^c	k ₂₇ = 1 × 10 ⁻¹² ^c	[21]
27b		→ (CH ₃) ₂ (CHO)CC(O)R + (CH ₃) ₂ COHC(O)R + O ₂	k _{27a} /k ₂₇ = 0.7 ^{b, c}	k _{27a} /k ₂₇ = 0.7 ^{b, c}	[21]
28a	(CH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)CC(O)R + RC(O)O ₂	→ (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + RC(O)O + O ₂	k ₂₈ = 1.4 × 10 ⁻¹¹ ^c	k ₂₈ = 1.4 × 10 ⁻¹¹ ^c	[22]
28b		→ (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + RC(O)OH + O ₂	k _{28a} /k ₂₈ = 0.7 ^c	k _{28a} /k ₂₈ = 0.7 ^c	[22]
29	(CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R + RC(O)O ₂	→ (CH ₃) ₂ COC(O)R + RC(O)O + O ₂	k ₂₉ = 1.25 × 10 ⁻¹¹ ^c	k ₂₉ = 1.25 × 10 ⁻¹¹ ^c	[22]
30a	2 (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O ₂	→ 2 (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + O ₂	-	k ₃₀ = 8 × 10 ⁻¹² ^d	[13]
30b		→ (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ OH + 2 (CH ₃) ₃ CC(O)CHO + O ₂	-	k _{30a} /k ₃₀ = 0.75 ^d	[13]
31	(CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + M	→ (CH ₃) ₃ CC(O) + CH ₂ O + M	-	k ₃₁ = 1.6 × 10 ⁶ ^d	[23]
32	(CH ₃) ₃ CC(O) + O ₂ + M	→ (CH ₃) ₃ CC(O)O ₂ + M	-	k ₃₂ = 5 × 10 ⁻¹² ^c	[12]
33a	(CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O ₂ + (CH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)CC(O)R	→ (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + (CH ₃) ₂ (CH ₂ O)CC(O)R + O ₂	-	k ₃₃ = 5 × 10 ⁻¹² ^d	[21]
33b		→ molecular products	-	k _{33a} /k ₃₃ = 0.6 ^d	[21]
34a	(CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O ₂ + (CH ₃) ₂ CO ₂ C(O)R	→ (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + (CH ₃) ₂ COC(O)R + O ₂	-	k ₃₄ = 4 × 10 ⁻¹² ^d	[21]
34b		→ (CH ₃) ₃ CC(O)CHO + (CH ₃) ₂ C(OH)C(O)R	-	k _{34a} /k ₃₄ = 0.9 ^d	[21]
35a	(CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O ₂ + RC(O)O ₂	→ (CH ₃) ₃ CC(O)CH ₂ O + RC(O)O + O ₂	-	k ₃₅ = 3 × 10 ⁻¹² ^d	[22]
35b		→ (CH ₃) ₃ CC(O)CHO + RC(O)OH + O ₂	-	k _{35a} /k ₃₅ = 0.5 ^d	[22]

^a in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ excepted k₁₉ and k₃₁ in s⁻¹

^b Rate constants unavailable in the literature, which were replaced by the rate constants of the corresponding neopentyl- or t-butyl-peroxy radical reactions.

^c Considered to be similar as that of the corresponding acetyl- or methyl-peroxy radical reactions.

^d Rate constants unavailable in the literature, which were replaced by the rate constants of the corresponding acetyl-peroxy radical reactions.

Résumé :

Ce travail a eu pour objectif l'amélioration de la modélisation des processus chimiques se déroulant dans la troposphère par une approche expérimentale (montage de photolyse éclair couplé à la spectrométrie d'absorption UV) des réactions des radicaux issus de l'oxydation troposphérique des aldéhydes et plus particulièrement par l'étude de la réactivité des radicaux acylperoxy $RC(O)O_2$ avec le radical hydroperoxy HO_2 . Ces réactions sont particulièrement importantes car ce sont des réactions de terminaison dans les processus de formation en chaîne de l'ozone. L'ensemble des résultats obtenus confirme certains mécanismes déjà entrevus pour l'acétaldéhyde et propose des relations structures-reactivités utiles à l'extrapolation de ce travail aux autres aldéhydes.

Afin de mener à bien cette étude, il a d'abord été nécessaire d'étudier les réactions du chlore atomique avec une série d'aldéhyde en présence d'oxygène (le propionaldéhyde, l'isobutyraldéhyde et le pivalaldéhyde). La quantité de radicaux acylperoxy formée a été évaluée à 80-90% pour l'ensemble des aldéhydes étudiés.

Mots clés :

Chimie Atmosphérique, Cinétique chimique en phase gazeuse, Mécanismes réactionnels, Relations structure-réactivité, Composés organiques volatils oxygénés, Aldéhydes, Cétones, Radicaux peroxy, Ozone, Photolyse éclair, Spectrométrie d'absorption UV.

Abstract :

This work deals with the improvement of the modelling of the chemical processes which take place in the troposphere using an experimental approach (flash photolysis setup coupled with UV absorption detection) of the reactivity of radicals involved in the tropospheric oxidation of aldehydes. This work is, more particularly, focused on the study of the reactivity of acylperoxy radicals $RC(O)O_2$ with hydroperoxy radical HO_2 as these reactions are important termination reactions in the chain formation processes of ozone. The results obtained in this work confirm the mechanism already suggested for acetaldehyde and propose structure activity-relationship useful to extrapolate this study to other aldehydes.

In a first part, in order to perform this work, a study of the reaction of chlorine atoms with a series of aldehydes (propionaldehyde, isobutyraldehyde and pivalaldehyde) has been carried out. The quantity of acylperoxy radicals (in presence of oxygen) formed has been measured at 80-90% for the three previous aldehydes.

Key words :

Atmospheric chemistry, Gas phase chemical kinetics, Reaction mechanisms, Structure-activity relationships, Oxygenated volatile organic compounds, Aldehydes, Ketones, Peroxy radicals, Ozone, Flash photolysis, UV absorption spectroscopy.