

Les processus de dégradation troposphérique de quelques hydrocarbures aliphatiques chlorés

par G. J. Martens *

(Centre de Recherches Solvay, 1120 Bruxelles, Belgique)



Différents mécanismes d'oxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés dans la basse troposphère sont discutés. Il apparaît qu'un mécanisme radicalaire initié par la photodissociation du chlore moléculaire présent dans l'air pourrait constituer un important processus de dégradation de ces dérivés dont la durée de vie dans la troposphère est relativement courte. Les produits d'oxydation disparaissent eux-mêmes successivement par hydrolyse et bio-oxydation pour donner CO₂ et Cl⁻ qui constituent les produits finals de la dégradation.

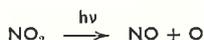
Introduction

Il a été montré récemment (1) que des hydrocarbures aliphatiques chlorés comme C₂HCl₃, C₂Cl₄ ou CCl₃-CH₃ subissent dans l'air ambiant une photooxydation, induite par l'irradiation solaire, dont le temps de demi-réaction est de quelques semaines.

Les mécanismes d'oxydation photo-initiée des dérivés aliphatiques chlorés ont fait l'objet d'études récentes (2 à 8). Compte tenu de l'intérêt que peuvent présenter ces mécanismes pour décrire les phénomènes de photo-oxydation dans la basse troposphère, il nous a paru utile d'en discuter les modes d'initiation possibles et la validité dans les conditions existant dans l'air ambiant où le rapport molaire entre l'hydrocarbure aliphatique chloré et l'oxygène est compris entre 10⁻⁹ et 10⁻⁸ (1).

I. Processus photochimiques primaires dans l'air troposphérique

Il est généralement admis (9) que la dissociation de NO₂



[1]

constitue le processus photochimique primaire le plus important dans l'air urbain pollué. Il a d'autre part été montré qu'une autre substance susceptible d'absorber fortement certaines longueurs d'ondes du spectre solaire, le chlore élémentaire, se trouve dans l'air urbain à des concentrations de l'ordre de 9 ng/l ($\sim 1,3 \times 10^{-10}$ mol/l) (10). Des teneurs encore beaucoup plus élevées ont été mesurées dans des zones urbaines (11) ou industrielles (12) aux États-Unis.

A partir de l'irradiance actinique moyenne dans la basse troposphère (réf. 9, p. 29) et du spectre d'absorption du chlore gazeux (13), on calcule que la vitesse de formation des atomes Cl[•] par photolyse

* Adresse actuelle : Solvay et Cie, Service des Recherches, 5790 Jemeppe/s/Sambre, Belgique.

de chlore élémentaire à la concentration donnée ci-dessus et pour un angle de zénith de 40° atteindrait $5,3 \times 10^{-13}$ mol/l.s soit environ 4,7 pphm.hr⁻¹ * à comparer à la vitesse d'environ 20 pphm.hr⁻¹ pour la photolyse de NO₂ (réf. 9, p. 103). Dans ces conditions, les atomes Cl[•] pourraient être, avec O et NO, les principaux produits des processus photochimiques primaires dans l'atmosphère urbaine. Nous verrons ci-dessous qu'ils réagissent plus rapidement que O et NO avec les hydrocarbures aliphatiques, chlorés ou non et qu'ils pourraient dès lors constituer la principale source de radicaux alkyles ou chloroalkyles dans la basse troposphère. Le tableau 1 ci-dessous donne les concentrations des principaux constituants et de quelques polluants de l'air avec lesquels les produits des processus photochimiques primaires sont susceptibles de réagir (réf. 9, p. 151).

Tableau 1.

Concentrations de molécules dans l'air.

Composé	Concentration		
	mol/l	pphm	ng/l
O ₂	$8,2 \times 10^{-3}$	2×10^7	$2,6 \times 10^8$
O ₃	$2,0 \times 10^{-8}$	50	10^3
N ₂	$3,3 \times 10^{-2}$	8×10^7	$9,2 \times 10^8$
NO	$4,1 \times 10^{-9}$	10	120
NO ₂	$4,1 \times 10^{-9}$	10	190
CH ₄	10^{-7}	250	1 600
Autres paraffines	10^{-8}	25	—
C ₂ H ₄	2×10^{-8}	50	600
Autres oléfines	10^{-8}	25	—
CO	4×10^{-7}	10^3	10^4
CHCl ₃	2×10^{-11}	4×10^{-2}	2 (a)
1,1,1-C ₂ H ₃ Cl ₃	10^{-11}	2×10^{-2}	1 (a)
C ₂ HCl ₃	4×10^{-11}	9×10^{-2}	5 (a)
C ₂ Cl ₄	2×10^{-11}	4×10^{-2}	3 (a)

(a) Valeurs déterminées dans ce travail suivant la méthode décrite dans réf. (14).

* 1 pphm = 10^{-8} vol/vol $\approx 4,09 \times 10^{-10}$ mol/l.

Tableau 2.

Réactions de l'atome de chlore avec différents constituants de l'air pollué.

Réaction	k (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹ ou l ² .mol ⁻² .s ⁻¹)	k _{25 °C}	Réf.	Vitesses à 25 °C		Vitesses relatives
				mol.l ⁻¹ .s ⁻¹	pphm.hr ⁻¹	
Cl + O ₂ + M → ClO ₂ + M (a)	$6,1 \times 10^8$	$6,1 \times 10^8$	(15)	$0,8 \times 10^{-10}$	700	30 000
Cl + O ₃ + M → ClOO + M	$5,4 \times 10^4$	$5,4 \times 10^4$	(16)	2×10^{-20}	$1,5 \times 10^{-7}$	6×10^{-6}
Cl + NO + M → NOCl + M	$3,9 \times 10^{10}$	$3,9 \times 10^{10}$	(17)	$2,6 \times 10^{-15}$	$2,5 \times 10^{-2}$	1
Cl + CO → COCl (b)	$6,3 \times 10^8$	$6,3 \times 10^8$	(18)	10^{-13}	1	35
Cl + CH ₄ → CH ₃ + HCl	$5 \times 10^{10} \exp(-3 900/RT)$ (e)	$6,9 \times 10^7$	(19)	$2,8 \times 10^{-15}$	$2,5 \times 10^{-2}$	1
Cl + C ₂ H ₆ → C ₂ H ₅ + HCl (c)	$10^{11} \exp(-1 000/RT)$	$1,8 \times 10^{10}$	(19)	7×10^{-14}	0,6	25
Cl + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₃ Cl	4×10^{10}	4×10^{10}	(20)	3×10^{-13}	2,5	110
Cl + C ₃ H ₆ → C ₃ H ₅ Cl (d)	$1,8 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{10}$	(21)	7×10^{-14}	0,6	25
Cl + CH ₂ Cl ₂ → CHCl ₂ + HCl	$2,7 \times 10^{10} \exp(-3 000/RT)$	$1,7 \times 10^8$	(22)	—	—	—
Cl + CHCl ₃ → CCl ₃ + HCl	$6,9 \times 10^9 \exp(-3 350/RT)$	$2,4 \times 10^7$	(22)	2×10^{-19}	2×10^{-6}	7×10^{-5}
Cl + CCl ₃ -CH ₃ → CCl ₃ -CH ₂ + HCl	$2,5 \times 10^9 \exp(-3 600/RT)$	$5,7 \times 10^6$	(23)	2×10^{-20}	2×10^{-7}	8×10^{-6}
Cl + C ₂ HCl ₃ → C ₂ HCl ₄	$2,7 \times 10^{10}$	$2,7 \times 10^{10}$	(24)	4×10^{-16}	$3,5 \times 10^{-3}$	0,15
Cl + C ₂ Cl ₄ → C ₂ Cl ₅	$1,9 \times 10^{10}$	$1,9 \times 10^{10}$	(24, 25)	$1,5 \times 10^{-16}$	$1,5 \times 10^{-3}$	6×10^{-2}

(a) La réaction du chlore avec l'oxygène est réversible avec une constante d'équilibre $K_{298} = [\text{ClO}_2]/[\text{Cl}][\text{O}_2] \approx 0,089 \text{ atm}^{-1}$ (26). L'équilibre est dès lors atteint après une transformation d'environ 2% du Cl[•] en ClO₂.

(b) Dans les conditions atmosphériques, on peut calculer à partir de la constante d'équilibre (18) que cette réaction est largement déplacée vers la gauche.

(c) La concentration de l'éthane a été prise égale à celle des paraffines > C₁, les constantes cinétiques d'ablation d'hydrogène variant peu à partir du C₂ (27).

(d) De façon analogue, la constante cinétique d'addition au propylène a été choisie comme représentative des oléfines > C₂.

(e) R en cal. mol⁻¹. deg⁻¹ dans tout l'article.

II. Réactions de l'atome de chlore dans l'atmosphère

Le tableau 2 donne les principales réactions de l'atome de chlore avec les constituants de l'air et avec quelques hydrocarbures aliphatiques, chlorés ou non, présents dans la troposphère. Les vitesses figurant dans le tableau ont été calculées à partir des concentrations données au tableau 1 et de la concentration stationnaire des atomes Cl estimée suivant la méthode décrite plus bas.

La concentration stationnaire des atomes Cl[•] dans la troposphère peut être calculée en égalant :

— leur vitesse de formation supposée essentiellement due à la photolyse du chlore moléculaire :

$$r_f = 2 \times 2,303 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot I \cdot \sum \epsilon_i \lambda_i \quad \text{[II]}$$

où

[Cl₂] est la concentration du chlore élémentaire, mol.l⁻¹, I le chemin optique = 1 pour un volume unitaire (1 dm pour 1 l), ε_i est le coefficient d'extinction décimale molaire moyen aux longueurs d'ondes comprises entre λ - 50 et λ + 50 Å, en l.dm⁻¹.mol⁻¹, J_λ est l'irradiance dans la basse troposphère aux longueurs d'ondes comprises entre λ - 50 et λ + 50 Å, en Einstein.dm⁻².s⁻¹. (100 Å)⁻¹ rapportée à un chemin optique unitaire (dm⁻¹), pour un angle de zénith de 40°.

— et leur vitesse de disparition dans les principales réactions données au tableau 2, soit essentiellement avec les paraffines et les oléfines

$$r_d = [\text{Cl}^{\bullet}] \{ 1,8 \times 10^{10} [\text{Paraffines}] + 4 \times 10^{10} [\text{C}_2\text{H}_4] + 1,8 \times 10^{10} [\text{Oléfines}] \} \approx 1 200 [\text{Cl}^{\bullet}] \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{[III]}$$

De $r_f = 5,3 \times 10^{-13}$ mol.l⁻¹.s⁻¹ en atmosphère urbaine, on tire dès lors

$$[\text{Cl}^{\bullet}] \approx 4 \times 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

Des valeurs de Georgii (10), on tirerait de façon similaire

$$[\text{Cl}^{\bullet}] \approx 1,5 \times 10^{-17} \text{ mol.l}^{-1} \text{ dans les Alpes}$$

$$[\text{Cl}^{\bullet}] \approx 0,9 \times 10^{-16} \text{ mol.l}^{-1} \text{ dans l'air marin}$$

Les valeurs des vitesses données au tableau 2 sont calculées avec la concentration [Cl[•]] en milieu urbain *.

Il apparaît que le chlore atomique pourrait être un des principaux sinon le principal initiateur de réactions radicalaires des dérivés halogénés dans l'atmosphère comme le montrent les rapports de vitesse des atomes Cl et O donnés au tableau 4.

* On notera qu'en utilisant un modèle totalement différent dans lequel le chlore atmosphérique se trouve essentiellement sous forme de HCl, S. C. Wofsy et M. B. Mc Elroy (*Can. J. Chem.*, 1974, 52, 1582) calculent une concentration en Cl[•] dans la troposphère du même ordre de grandeur que celle utilisée ici.

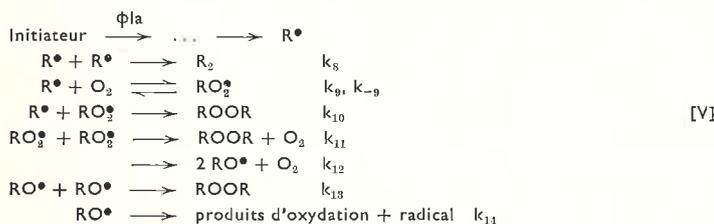
III. Le mécanisme d'oxydation radicalaire des hydrocarbures aliphatiques chlorés

Les radicaux alkyles et halogénoalkyles formés dans les réactions rassemblées au tableau 2 réagissent rapidement avec l'oxygène moléculaire suivant une réaction réversible



avec des constantes cinétiques k_9 de l'ordre de 10^8 à 10^9 , mol⁻¹.s⁻¹ (2, 3, 28 et 29).

A des pressions partielles supérieures à quelques torr, il semble bien établi que les hydrocarbures aliphatiques chlorés s'oxydent suivant le mécanisme proposé par Huybrechts et coll. (2, 3, 4) et schématisé ci-dessous :



Le traitement habituel de l'état stationnaire conduit à l'équation cinétique

$$r = -d[AHCl]/dt = \frac{2\phi I_a [O_2]}{\frac{k_8 k_{10}^2}{k_{12} k_9^2 [O_2]} + \frac{k_{10} k_{-9}}{k_9 k_{12}} + \frac{k_{11} [O_2]}{k_{12}}} \quad [VI]$$

où

AHCl symbolise le dérivé chloré soumis à l'oxydation, I_a symbolise l'intensité lumineuse absorbée, Einstein l⁻¹.s⁻¹.

Dans le cas de l'oxydation photosensibilisée par le chlore, le rendement quantique primaire ϕ de l'étape d'initiation vaut 1.

Pour des pressions d'oxygène voisines de celles régnant dans la troposphère, on peut montrer, à partir des constantes cinétiques déterminées par Huybrechts et coll. (2, 3, 4), que l'équation VI se réduit à la forme plus simple

$$r = 2\phi I_a \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad [VIIa]$$

Il a été montré que ce mécanisme est valable également dans le cas de la photo-oxxydation non sensibilisée du trichloréthylène dans l'air (30) et dans la phase liquide (31), ainsi que dans les photooxydations du perchloréthylène sensibilisées par O(³P) (8) et Hg 6(³P) (7). La nature des produits formés lors de l'oxydation radicalaire dépend essentiellement de la liaison rompue dans l'étape k_{14} . Ainsi, lors de l'oxydation du trichloréthylène, la rupture d'une liaison C—Cl du radical C₂HCl₄O donne naissance au principal produit d'oxydation en phase gazeuse, le chlorure de dichloracétyle. La présence de petites quantités de sous-produits tels CHCl₃, CCl₄, CO et COCl₂ est elle-même expliquée par des dissociations monomoléculaires des deux radicaux C₂HCl₄O isomères possibles (2) :

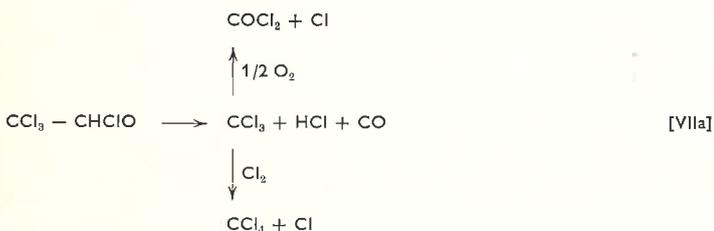
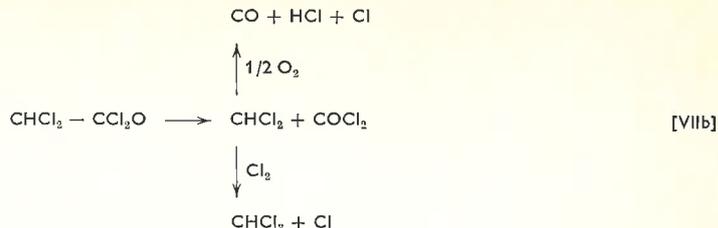


Tableau 3.

Propriétés thermochimiques des radicaux et molécules produits par oxydation du trichloréthylène et du perchloréthylène (kcal.mol⁻¹),

R	$\Delta H_f(R)$	$\Delta H_f(RO_2)$	$\Delta H_f(RO)$	D(R—O ₂)	$\Delta H_f(P)$ (a)	$\Delta H_f(P')$ (a)
CHCl ₂ — CCl ₂ [•]	5,8	— 15,0	— 16,3	20,8	— 60,7	— 60,5
CCl ₃ — CCl ₂ [•]	8,4	— 10,3	— 14,3	18,7	— 60,5	—

(a) P est le produit résultant de l'ablation de Cl au radical RO, P' le produit d'ablation de H.



L'oxydation du perchloréthylène et du pentachloréthane en chlorure de trichloracétyle (85 %) et phosgène (15 %) est expliquée par un mécanisme identique (3). Des résultats récents (6, 7, 8) montrent que le rapport CCl₃—COCl/COCl₂ dans les produits d'oxydation du perchloréthylène est une fonction croissante de la température. A température ambiante, la valeur de ce rapport serait ~ 2,6. La dissociation d'une liaison C—Cl des radicaux CHCl₂O et CCl₃O permet également d'expliquer la formation de CO et de COCl₂ respectivement lors des photooxydations du chlorure de méthylène (32) et du chloroforme (33, 34) étudiées plus anciennement.

La possibilité d'une oxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés par un processus radicalaire en chaînes longues a été discutée en détails sur base de la thermochimie des radicaux RO (4). Il apparaît ainsi que la photooxydation des dérivés comme le 1,2-dichloréthane ou le 1,1,1-trichloréthane doit avoir un rendement quantique largement plus faible que celles du tri- ou du perchloréthylène par exemple en accord avec diverses observations expérimentales.

L'application du mécanisme de Huybrechts au cas des photooxydations atmosphériques des dérivés aliphatiques chlorés se heurte cependant à une objection majeure. Aux faibles concentrations auxquelles se trouvent dans l'atmosphère les hydrocarbures chlorés et par suite les radicaux qu'ils peuvent produire, des réactions bimoléculaires du type k_{10} à k_{13} sont peu plausibles.

On ne peut raisonnablement imaginer comme processus de disparition des radicaux RO₂ qu'une dissociation monomoléculaire ou une réaction bimoléculaire avec l'oxygène.

Dans la gamme de température troposphérique, seules des réactions exothermiques ou thermiquement neutres ont des chances de se produire. Nous avons dès lors calculé les chaleurs de réactions plausibles à partir des propriétés thermochimiques (4) données au tableau 3. A partir de la chaleur de formation de l'ozone, $\Delta H_{f,298}(O_3) = 34,1$ kcal/mol (35), on calcule que la réaction

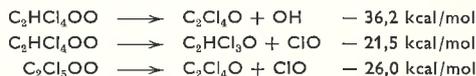


est endothermique de 30,1 kcal.mol⁻¹ et donc peu vraisemblable. D'autres réactions bimoléculaires, avec les hydrocarbures contenus dans l'air



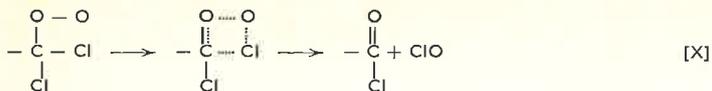
ont été discutées (36) et sont certainement très lentes surtout aux concentrations régnant dans l'atmosphère.

Par contre, les éliminations monomoléculaires de ClO[•] et de OH[•] sont des réactions *exothermiques* comme permettent de le calculer les valeurs données au tableau 3 et $\Delta H_{f,298}(ClO^\bullet) = 24,2$ kcal.mol⁻¹ (34) et $\Delta H_{f,298}(OH^\bullet) = 9,3$ kcal.mol⁻¹ (35) :



Ces réactions ont été négligées précédemment (28) en arguant du fait que le réarrangement des liaisons qu'elles impliquent pourrait nécessiter une énergie d'activation d'environ 20 kcal/mol. Si c'est vraisemblablement le cas pour une élimination α,β d'un radical OH,

une élimination α,α de ClO par une réaction à quatre centres :



IV. Réactions des hydrocarbures aliphatiques chlorés avec les atomes O(³P)

Nous avons vu plus haut que la photolyse de NO₂ en NO et atomes O(³P) constitue vraisemblablement le processus photochimique le plus abondant dans la troposphère. La concentration stationnaire des atomes O(³P) est estimée à environ 8×10^{-16} mol/l (1 à 3×10^{-6} pphm) (réf. 9, p. 151).

Les constantes cinétiques et les vitesses des réactions de ces atomes avec quelques hydrocarbures aliphatiques chlorés sont données au tableau 4 où figurent également les rapports de vitesse de ces dérivés avec Cl et O(³P) aux concentrations régnant dans l'air atmosphérique. Les vitesses ont été calculées à partir des concentrations données au tableau 1. ($[\text{O}] \approx 8 \times 10^{-16}$ mol.l⁻¹). Les rapports des vitesses de réaction des différentes espèces respectivement avec les atomes Cl et O ($r_{\text{Cl}}/r_{\text{O}}$) montrent que, même aux plus faibles concentrations de Cl₂ trouvées par Georgii dans les Alpes (10), les réactions des atomes de chlore devraient constituer une des principales sources de radicaux chloroalkyles.

Les produits finals de réaction des atomes O avec les chlorométhanes (37, 38) ont été analysés quantitativement. Aux rapports CH₂Cl₂/O > 1, le chlorure de méthylène se transforme essentiellement en CO (90 %) et COCl₂ (10 %) le chlore restant se retrouve sous forme de HCl (37). Les produits principaux de la réaction du chloroforme (38) sont CO, HCl, Cl₂, CCl₄. On trouve également COCl₂ et ClOH.

La nature des produits de réaction de O(³P) avec le perchloréthylène en présence ou non d'oxygène moléculaire a fait l'objet d'une étude approfondie (8).

En présence d'oxygène moléculaire, l'addition d'un atome d'oxygène au perchloréthylène initie une réaction en chaîne suivant le mécanisme de Huybrechts et dont les produits sont les mêmes et dans les mêmes proportions que lors d'une initiation de cette réaction par Cl[•] (6). Un mécanisme analogue se produit pour l'oxydation du trichloréthylène initiée par des atomes O(³P) (5). On se souviendra cependant que ce type de mécanisme ne peut opérer dans les conditions troposphériques.

pourrait cependant se produire avec une énergie d'activation plus faible. On ne possède pas actuellement de données expérimentales sur ces réactions qui nous paraissent les plus plausibles parmi celles que peuvent subir les radicaux peroxyalkyles chlorés.

On notera que l'élimination de ClO des radicaux peroxyalkyles chlorés conduit aux mêmes produits que ceux prévus à partir du mécanisme V.

Deux réactions ont été postulées pour expliquer l'addition de O(³P) au perchloréthylène (8) :



Aux pressions utilisées (~ 200-300 torr) la seconde de ces réactions représente environ 80 % du processus.

En fait, il est possible qu'une réaction unique donne naissance à un époxyde activé intermédiaire (40) :



susceptible de se décomposer en un carbène et un dérivé « stable » du type COXY ou de se désactiver pour donner naissance à l'époxyde lui-même ou à ses isomères (chlorure d'acide, chloroaldéhyde). On devrait dès lors observer un effet de pression totale sur la nature des produits, la désactivation étant favorisée aux hautes pressions.

L'absence d'époxyde parmi les produits d'addition de O(³P) à C₂Cl₄ (8) doit vraisemblablement être attribuée à une isomérisation ou une polymérisation rapide de ce dérivé dans les conditions expérimentales utilisées.

En présence de larges excès d'oxygène moléculaire, le dichlorocarbène formé dans l'étape XIa disparaît vraisemblablement dans la réaction (8) :



Pour les autres chloroéthyléniques, on ne dispose que des renseignements qualitatifs (39) donnés dans le tableau 5.

Il est à noter que les expériences d'oxydation des chloroéthylènes par O(³P) de réf. (39) ont été effectuées à des pressions totales inférieures à 10 mmHg, ce qui peut expliquer l'abondance relative des produits de scission par rapport aux produits d'oxydation contenant deux atomes de carbone.

Tableau 4.

Réactions des atomes O(³P) avec les hydrocarbures aliphatiques chlorés.

Réaction	k (l. mol ⁻¹ . s ⁻¹)	k _{25 °C}	Réf.	Vitesse à 25 °C		r _{Cl} /r _O
				l. mol ⁻¹ . s ⁻¹	pphm. hr ⁻¹	
O + CH ₂ Cl ₂ → OH + CHCl ₂	5,94 × 10 ⁹ exp (- 5 700/RT)	3,9 × 10 ⁵	(37)	?	?	10 à 200
O + CHCl ₃ → OH + CCl ₃	2,9 × 10 ⁹ exp (- 5 000/RT)	6,2 × 10 ⁵	(38)	10 ⁻²⁰	9 × 10 ⁻⁸	1 à 20
O + C ₂ H ₃ Cl → { CHClO + CH ₂ { CHCl + CH ₂ O	5,22 × 10 ⁸ (à 307 °K)	5,2 × 10 ⁸	(39, 40)	?	?	1 à 35
O + C ₂ HCl ₃ → { CHClO + CCl ₂ { COCl ₂ + CHCl	6 × 10 ⁷ (à 298 °K)	6 × 10 ⁷	(5)	2 × 10 ⁻¹⁸	2 × 10 ⁻⁵	8 à 200
O + C ₂ Cl ₄ → { COCl ₂ + CCl ₂ { C ₂ Cl ₄ O	1 × 10 ⁸ (à 307 °K)	10 ⁸ (a)	(39, 40)	1,6 × 10 ⁻¹⁸	1,5 × 10 ⁻⁵	4 à 100

(a) Une valeur un peu plus faible (5 × 10⁷) est calculée à partir des résultats de l'addition compétitive de O(³P) au mélange C₂Cl₄/C₂F₄ (8) et de la constante d'addition au C₂F₄ (~ 5 × 10⁸) (41).

Tableau 5.

Chloroéthylène	Produits de réaction avec O(³ P)						
C ₂ H ₃ Cl	Cl ₂	CO	CO ₂	HCl	CH ₂ O	1,1,2-C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1-C ₂ H ₂ Cl ₂ 1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂
1,1-C ₂ H ₂ Cl ₂	Cl ₂	CO	CO ₂	HCl	CH ₂ O CCl ₂ O	1,1,1,2-C ₂ H ₂ Cl ₄	C ₂ HCl ₃ C ₂ H ₂ Cl ₂ O
1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂	Cl ₂	CO	CO ₂	HCl		1,1,2,2-C ₂ H ₂ Cl ₄	C ₂ HCl ₃
C ₂ HCl ₃	Cl ₂	CO	CO ₂	HCl	CCl ₂ O	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄ C ₂ HCl ₃ O

V. Oxydation suivant absorption de lumière par les hydrocarbures aliphatiques chlorés

Les dérivés aliphatiques chlorés n'absorbant que très faiblement la lumière de longueurs d'onde supérieures à 2 800 Å (30, 42) il ne semble pas, au premier abord qu'une photo-oxydation non sensibilisée puisse se produire dans la troposphère; cette possibilité existerait au contraire dans la haute atmosphère.

Les spectres d'absorption du trichloréthylène et du perchloréthylène au-delà de 2 600 Å ne sont cependant pas connus avec suffisamment de précision pour exclure ce type de réaction*. La photolyse du perchloréthylène (43) ou sa photolyse sensibilisée par Hg 6^(3P) (7) consiste essentiellement en une rupture de la liaison C — Cl :



L'énergie de dissociation de cette liaison pouvant être estimée à 80 + 5 kcal/mol, l'absorption de lumière allant jusqu'à 3 600 ± 250 Å pourrait conduire à cette réaction.

* Nous remercions le Dr Y. Correia (Rhône-Poulenc) pour avoir attiré notre attention sur ce point.

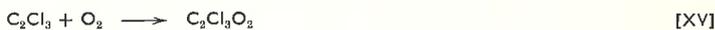
VI. Réactions des hydrocarbures aliphatiques chlorés avec NO_x

Compte tenu de leur endothermicité relativement faible, voisine de 15 à 20 kcal/mol (45), les réactions d'ablation d'hydrogène par NO₂

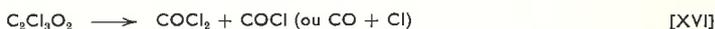


pourraient constituer une source de radicaux chloroalkyles au départ de paraffines chlorées. En admettant pour ces réactions un facteur de fréquence « normal » de 10¹¹ l.mol⁻¹.s⁻¹ et une concentration

En présence d'oxygène moléculaire, les radicaux trichlorovinyles donnent naissance à un radical peroxydique par une réaction analogue à k₉ (voir mécanisme V) (7, 44) :



En absence de concentrations élevées d'autres molécules de (chloro)-oléfines la seule réaction plausible du radical C₂Cl₃O₂ est une dissociation (7) du type



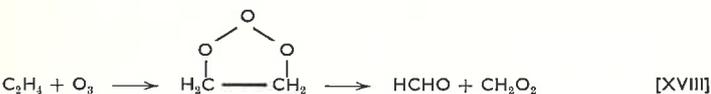
La photo-oxydation non sensibilisée mènerait donc essentiellement à la formation de phosgène et de monoxyde de carbone dans les conditions troposphériques; elle contribuerait également à accroître la concentration stationnaire des atomes Cl[•] dans l'air.

Des déterminations, actuellement en cours, des spectres d'absorption de C₂HCl₃ et C₂Cl₄ gazeux aux longueurs d'onde comprises entre 2 500 et 4 500 Å suggèrent cependant que ce processus serait peu important vis-à-vis d'une oxydation photosensibilisée, même si le rendement quantique de l'étape XIV était 1.

VII. Réactions des hydrocarbures aliphatiques chlorés avec l'ozone

L'importance des réactions de l'ozone atmosphérique avec les hydrocarbures a été discutée en détails (9, 47); seules les réactions avec les oléfines sont suffisamment rapides pour présenter une certaine importance, les paraffines ne réagissent que très lentement. Le tableau 6 permet de comparer entre elles les vitesses d'ozonolyse des dérivés chlorés de l'éthylène en phase liquide (48) et en phase gazeuse (49, 50). Il apparaît que même si les réactions d'ozonolyse jouent un rôle dans l'oxydation troposphérique des oléfines, ce rôle est beaucoup plus douteux dans l'oxydation des chloroéthylènes et spécialement de ceux qui possèdent un groupement CCl₂.

La réaction d'ozonolyse des oléfines suivant un mécanisme de Criegee (51) conduirait à une dissociation de l'oléfine en un aldéhyde et un zwitterion susceptible d'un réarrangement en acide :



Un mécanisme analogue a été postulé pour l'initiation de l'ozonolyse en chaîne du chlorure de vinylidène (50) :



et du perchloréthylène (6) :



Les réactions ultérieures du zwitterion, notamment en présence de larges excès d'oxygène moléculaire ne nous paraissent pas clairement établies; la réaction des chloroéthylènes avec l'ozone devrait néanmoins conduire à une proportion nettement plus importante de produits de scission de la liaison C = C que lors d'une oxydation radicalaire initiée par Cl[•] ou O^(3P), comme c'est le cas pour CCl₂ = CH₂.

VIII. Comparaison des mécanismes d'oxydation troposphérique des hydrocarbures aliphatiques chlorés

Le tableau 7 ci-dessous permet de comparer les vitesses de réactions de quelques hydrocarbures aliphatiques, chlorés ou non, avec les atomes de chlore, d'oxygène ou avec l'ozone. Dans les trois cas, la vitesse est donnée par une équation du type

$$r = k [HC][X] \quad [XXI]$$

où

[HC] est la concentration de l'hydrocarbure.

[X] est la concentration du réactif initiant l'oxydation.

Le tableau 7 donne les produits k [X] aux concentrations suivantes : [Cl] = 0,15 à 4 × 10⁻¹⁶ mol.l⁻¹; [O] = 4 à 12 × 10⁻¹⁶ mol.l⁻¹ et [O₃] = 2 × 10⁻⁸ mol.l⁻¹.

Le tableau 7 montre que si la concentration de chlore élémentaire de la troposphère atteint les valeurs déterminées par Georgii (10), les atomes de chlore pourraient constituer les principaux initiateurs

moyenne de NO₂ de 4 × 10⁻⁹ mol.l⁻¹, ces réactions demeureraient cependant moins importantes que les ablations d'hydrogène par un atome de chlore mais pourraient entrer en compétition avec les ablations d'hydrogène par l'atome O.

Les réactions d'ablation d'hydrogène ou de chlore par NO sont beaucoup trop endothermiques pour revêtir une importance quelconque dans l'atmosphère. Cette conclusion est d'ailleurs étayée par l'absence de réaction entre NO et CHCl₃ jusqu'à des températures de 272 °C (46)

Tableau 6.

Constantes cinétiques de réaction de l'ozone avec les chloroéthylènes

Oléfine	k, l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
	phase liquide (48)	phase gazeuse
CH ₂ = CH ₂	25 000	1 600 (a)
CHCl = CH ₂	1 180	(100) (b)
trans-CHCl = CHCl	591	(50)
cis-CHCl = CHCl	35,7	(5)
CCl ₂ = CH ₂	22,1	2,2 (c)
CCl ₂ = CHCl	3,6	(0,5)
CCl ₂ = CCl ₂	1,0	≤ 0,01 (d)
CH ₂ = CH — CH ₃	80 000	
CH ₂ = CH — CH ₂ Cl	11 000	

(a) Réf. (49).

(b) Les valeurs () sont estimées en admettant une décroissance semblable à celle de la phase liquide.

(c) Réf. (50).

(d) Réf. (6).

de l'oxydation troposphérique des paraffines chlorées ou non et des éthyléniques tri et tétrachlorés.

A la concentration de 2 × 10⁻⁸ mol.l⁻¹, l'ozone pourrait constituer le principal agent d'oxydation des oléfines et de leurs dérivés peu chlorés. Cette valeur de la concentration d'ozone paraît cependant élevée, surtout en milieu non urbain où des valeurs moyennes de 8 à 30 × 10⁻¹⁰ mol.l⁻¹ ont été relevées récemment (52).

Compte tenu de l'irradiance journalière moyenne sous nos latitudes (~ 50° N) (réf. 9, p. 31), les valeurs des « pseudo constantes cinétiques d'ordre 1 » k'[Cl] calculées au tableau 7 pour une irradiance correspondant à un angle de zénith de 40° sont en bon accord avec les temps de demi-vie mesurés expérimentalement pour le tri- et le perchloréthylène soumis à l'irradiation solaire dans l'« air ordinaire » (1).

Le passage observé (1) d'un ordre réactionnel zéro à haute pression partielle d'hydrocarbure chloré à un ordre unitaire aux plus basses pressions correspond vraisemblablement au passage d'une zone où la concentration stationnaire des atomes de chlore dans le milieu est régie par l'oxydation du dérivé chloré lui-même (équation VIa) à une

Tableau 7.

Vitesses relatives de réactions des hydrocarbures avec Cl, O(³P) et O₃

Hydrocarbure	$k'[\text{Cl}^\bullet], \text{s}^{-1}$	$k''[\text{O}], \text{s}^{-1}$	$k'''[\text{O}_3], \text{s}^{-1}$
CH ₄	10 ⁻⁹ à 3 × 10 ⁻⁸	4 × 10 ⁻¹² à 10 ⁻¹¹ (a)	—
CH ₂ Cl ₂	2,5 × 10 ⁻⁹ à 7 × 10 ⁻⁸	1,5 × 10 ⁻¹⁰ à 5 × 10 ⁻¹⁰	—
CHCl ₃	4 × 10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻⁸	2,5 × 10 ⁻¹⁰ à 8 × 10 ⁻¹⁰	—
CCl ₄	—	5 × 10 ⁻¹² à 1,5 × 10 ⁻¹¹ (a)	—
C ₂ H ₆	3 × 10 ⁻⁷ à 7 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻¹⁰ à 7 × 10 ⁻¹⁰ (a)	—
CCl ₃ -CH ₃	8 × 10 ⁻¹¹ à 2 × 10 ⁻⁹	—	—
C ₂ H ₄	6 × 10 ⁻⁷ à 1,5 × 10 ⁻⁵	—	—
C ₃ H ₆	3 × 10 ⁻⁷ à 7 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻⁷ à 6 × 10 ⁻⁷ (a)	3 × 10 ⁻⁵
C ₂ H ₃ Cl	5 × 10 ⁻⁷ à 1,5 × 10 ⁻⁵ (b)	9 × 10 ⁻⁷ à 3 × 10 ⁻⁶ (a)	> 3 × 10 ⁻⁵
C ₂ HCl ₃	4 × 10 ⁻⁷ à 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁷ à 6 × 10 ⁻⁷	2 × 10 ⁻⁶
C ₂ Cl ₄	3 × 10 ⁻⁷ à 8 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻⁸ à 7 × 10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
		4 × 10 ⁻⁸ à 10 ⁻⁷	2 × 10 ⁻⁹

(a) les constantes cinétiques utilisées pour le calcul ont les « valeurs recommandées » dans réf. (41).

(b) Pour le chlorure de vinyle $k' = 3,5 \times 10^{10} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (24).

zone où elle est contrôlée par les réactions avec d'autres copolluants (équations III et XXI).

Les valeurs données au tableau 7 prévoient d'autre part des réactions d'oxydation beaucoup plus lentes des dérivés chlorés saturés, en désaccord cette fois avec les observations expérimentales sur la dégradation du 1,1,1-trichloréthane (1).

Dans l'état actuel de nos connaissances, ce désaccord ne trouve pas

d'explication; ce point pourrait cependant être éclairci par l'étude expérimentale de photooxydations compétitives dans des mélanges d'un chloroéthylène avec un chloroéthane (ou méthane).

Il est à noter que si l'oxydation atmosphérique du 1,1,1-trichloréthane était réellement un phénomène lent, le principal mode de dégradation de ce dérivé serait l'hydrolyse (1, 53).

IX. Réactions troposphériques des produits d'oxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés

Nous avons vu plus haut que la photooxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés mène essentiellement à la formation de chlorures d'acide (γ compris COCl₂) à côté de faibles quantités de CO.

Les chlorures d'acides chloroacétiques sont susceptibles de subir à leur tour une oxydation photo-initiée (54). Il est cependant plus vraisemblable qu'en présence de l'humidité de l'air et principalement lors de précipitations, ils subissent une hydrolyse rapide (55) en ions chloroacétiques (en CO₂ dans le cas du phosgène).

L'hydrolyse des ions chloroacétiques eux-mêmes est un processus lent (56-61).

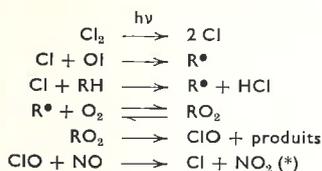
En fait, dans l'écosphère, ces ions sont biodégradés en quelques semaines (62-65) en CO₂ et ions Cl⁻ qui constituent les produits finals du processus entamé par la photooxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés.

Conclusions

Les dérivés aliphatiques chlorés subissent dans la troposphère des réactions de photooxydation pour lesquelles trois types de mécanisme ont été envisagés : oxydation initiée par les atomes de chlore, oxydation par les atomes O(³P) et ozonolyse.

Aux concentrations de chlore élémentaire trouvées dans la troposphère en Europe Occidentale (10), le premier de ces processus devrait être le plus important pour l'oxydation des paraffines (RH) chlorées ou non et pour les oléfines (Ol) comportant au moins un groupement CCl₂ sur la double liaison.

Dans l'état actuel de nos connaissances et en absence de données expérimentales dans le domaine de concentrations des dérivés chlorés dans la troposphère (~ 10⁻⁹ g/l), on peut proposer le schéma réactionnel suivant :



Les vitesses calculées pour l'oxydation des éthyléniques chlorés sont en bon accord avec les observations effectuées (1) à des concentrations de l'ordre de 10⁻⁶ g/l dans l'air ordinaire et permettent d'expliquer l'absence d'accumulation de ces dérivés dans le biotope en contraste avec les phénomènes observés pour les dérivés chlorés aromatiques. Ces vitesses limitent très nettement la possibilité d'un phénomène de transfert vers l'ozonosphère; d'autre part, elles nous paraissent trop faibles pour que ces réactions puissent prendre une part effective à la formation de « photochemical smog » en accord avec les conclusions de Brunelle et coll. (67).

La situation est moins claire dans le cas de certains dérivés paraffiniques

* Cette réaction est vraisemblablement la plus rapide que subit ClO dans la troposphère (66) et contribue à augmenter la concentration stationnaire des atomes de chlore.

Remerciements

Nous tenons à exprimer nos remerciements aux Dr J. A. Franklin et P. Godfrine pour l'aide apportée dans la préparation de ce manuscrit. Nos remerciements vont également au Service de chromatographie en phase vapeur du Centre de Recherche Solvay qui a effectué les mesures de concentrations des hydrocarbures chlorés dans l'air.

Bibliographie

- (1) G. Mc Connell, D. M. Ferguson et C. R. Pearson, *Endeavour*, 1975, 34 (121), 13.
- (2) G. Huybrechts et L. Meyers, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, 62, 2191.
- (3) G. Huybrechts, J. Olbregts et K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 1647.
- (4) L. Bertrand, L. Exsteen-Meyers, J. A. Franklin, G. Huybrechts et J. Olbregts, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1971, 3, 89.
- (5) E. Sanhueza et J. Heicklen, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1974, 6, 553.
- (6) E. Mathias, E. Sanhueza, I. C. Hisatsune et J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 1974, 52, 3852.
- (7) E. Sanhueza et J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 1974, 52, 3863.
- (8) E. Sanhueza et J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 1974, 52, 3870.
- (9) P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York 1961.
- (10) H. W. Georgii, *Experientia* (Suppl.), 1967, 13, 14.
- (11) A. C. Stern, *Amer. J. Public Health*, 1960, 50, 346.
- (12) M. Katz, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. Quart.*, 1952, 13, 211.
- (13) G. E. Gibson et N. S. Bayliss, *Phys. Rev.*, 1933, 44, 188.
- (14) D. E. Palin et J. I. Hollies, *Anal. Chim. Acta*, à paraître.
- (15) J. E. Nicolas et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, 1968, A 307, 391.
- (16) R. W. Richardson et D. G. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77 (21), 2515.
- (17) T. C. Clark, M. A. A. Clyne et D. H. Stedman, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, 62, 3354.
- (18) W. G. Burns et F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, 1952, 48, 39.
- (19) G. Chiltz, P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens et G. Verbeke, *Chem. Rev.*, 1963, 63, 355.
- (20) J. A. Franklin, P. Goldfinger et G. Huybrechts, *Ber. Bunsenges. Physik Chem.*, 1968, 72, 173.
- (21) A. K. E. Hagopian, J. H. Knox et E. A. Thompson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1962, 71, 764.
- (22) J. H. Knox, *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 275.

- (23) C. Cillien, P. Goldfinger, G. Huybrechts et G. Martens, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, **63**, 1631.
- (24) P. C. Beadle et J. H. Knox, *JCS Faraday*, 1974, **70**, (8), 1418.
- (25) J. A. Franklin, G. Huybrechts et C. Cillien, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, **65**, 2094.
- (26) H. S. Johnston, E. D. Morris Jr. et J. Van den Bogaerde, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7712.
- (27) J. H. Knox et R. L. Nelson, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 937.
- (28) G. Huybrechts, G. Martens, L. Meyers, J. Olbregts et K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 1921.
- (29) P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, L. Meyers et J. Olbregts, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 1933.
- (30) J. A. Dahlberg, *Acta Chem. Scand.*, 1969, **23**, 3081.
- (31) F. R. Mayo, *A.C.S. Div. Petrol. Chem. Preprints*, 1968, **13**, C₅ — C₁₀.
- (32) W. Benschede et H. J. Schumacher, *Z. physik Chem.*, 1936, **177A**, 245.
- (33) H. J. Schumacher et K. Wolff, *Z. physik Chem.*, 1934, **26B**, 453.
- (34) A. T. Chapman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 416.
- (35) JANAF Thermochemical Tables, U.S. Dept. of Commerce, 1965.
- (36) S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 972.
- (37) J. Barassin et J. Combourieu, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, p. 2173.
- (38) J. Barassin et J. Combourieu, *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, p. 1.
- (39) R. E. Huie, J. T. Herron et D. D. Davis, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1972, **4**, 521.
- (40) S. J. Arnold, G. H. Kimbell et D. R. Snelling, *Can. J. Chem.*, 1974, **52**, 2608.
- (41) J. T. Herron et R. E. Huie, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1973, **2** (3), 467.
- (42) B. G. Jasnitski, G. I. Kovalenko et E. B. Dolberg, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1965, **164** (4), 831.
- (43) J. M. Jarvie, *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie*, 1968, **72**, 281.
- (44) J. C. Lanet, Communication au V^e IUPAC Symposium on Photochemistry-Enschede, 1974.
- (45) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, J. Wiley Inc., N.Y., 1968, p. 132.
- (46) P. G. Ashmore et M. S. Spencer, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 1608.
- (47) A. P. Altshuller et J. J. Bufalini, *Env. Sci. et Techn.*, 1971, **5**, 39.
- (48) D. G. Williamson et R. J. Cvetanovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4248.
- (49) R. D. Cadle et C. Schadt, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 163.
- (50) L. A. Hull, I. C. Hisatsune et J. Hecklen, *Can. J. Chem.*, 1973, **51**, 1504.
- (51) R. Criegee, *Rec. Chem. Prog.*, 1957, **18**, 113.
- (52) T. A. Clark, R. E. Baumgardner, R. K. Stevens et K. J. Krost dans Instrumentation for Monitoring Air Quality, ASTM Special Techn. Pub. 555, ASTM Philadelphia, 1974.
- (53) R. Walraevens, P. Trouillet et A. Devos, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1974, **6**, 777.
- (54) B. G. Yasnitskii, E. B. Dol'berg et G. I. Kovalenko, *J. Org. Chem. USSR*, 1966, **2** (12), 2060.
- (55) R. J. E. Talbot dans « Comprehensive Chemical Kinetics », Ed. C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, Elsevier Pub. Co. Amsterdam, 1972, vol. 10, p. 226 et seq.
- (56) F. Kunze, *Z. Physik Chemie*, 1941, **188A**, 99.
- (57) R. Walraevens, G. J. Martens et J. Delvaux, résultats non publiés.
- (58) A. N. Kappana, *Z. physik. Chem.*, 1932, **158A**, 355.
- (59) F. H. Verhoek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 571.
- (60) R. A. Fairclough, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1186.
- (61) L. W. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3130.
- (62) H. L. Jensen, *Nature*, 1957, **180**, 1416.
- (63) H. L. Jensen, *Can. J. Microbiology*, 1957, **3**, 151.
- (64) H. L. Jensen, Recent Prog. Microbiol., Symp. Intern. Congr. Microbiol. 8th Montreal, Canada 1962, 1963, p. 249.
- (65) G. S. Rai et C. L. Hamner, *Weeds*, 1953, **2**, 271.
- (66) M. A. A. Clyne et R. T. Watson, *JCS Faraday*, 1974, **70**, 2250.
- (67) M. F. Brunelle, J. E. Dickinson et W. J. Hamming, Effectiveness of Organic Solvents in Photochemical Smog Formation, Air Pollution Control District, Los Angeles, California, 1966.