HAL
open science

CINETIQUE ET MECANISME DE DEGRADATION ATMOSPHERIQUE DE TROIS COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS : L'ACETONE, LE PHENOL ET LE CATECHOL

Estelle Turpin

To cite this version:

Estelle Turpin. CINETIQUE ET MECANISME DE DEGRADATION ATMOSPHERIQUE DE TROIS COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS : L'ACETONE, LE PHENOL ET LE CATECHOL. Océan, Atmosphère. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2004. Français. NNT : . tel-00009890

HAL Id: tel-00009890

https://theses.hal.science/tel-00009890v1

Submitted on 3 Aug 2005

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

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

N° ordre : 3549

Université des Sciences et Technologies de Lille
Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère
Ecole des Mines de Douai
Département Chimie-Environnement

THESE

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1

Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Discipline : Structure et dynamique des systèmes réactifs

Par

Estelle TURPIN

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE DÉGRADATION ATMOSPHÉRIQUE DE TROIS COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS : L'ACÉTONE, LE PHÉNOL ET LE CATÉCHOL

Soutenue publiquement le 10 décembre 2004 devant la commission d'Examen :

M.	P. Devolder	Directeur de recherche	Président de jury
Mme	C. Fittschen	Chargée de recherche	Directrice de thèse
M.	A. Mellouki	Chargé de recherche	Rapporteur
M.	E. Villenave	Maître de conférence	Rapporteur
M.	E. Hénon	Maître de conférence	Examinateur
M.	A. Tomas	Enseignant-Chercheur	Examinateur

A Amaury,
A mes parents,
Qui ont su me soutenir.

Remerciements

Je voudrais remercier dans un premier temps M. Jean-François PAUWELS, directeur du laboratoire « Physico-chimie des processus de combustion et de l'atmosphère » et M. Jean- Claude GALLOO, directeur du département Chimie – Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie également, la Région Nord-Pas de Calais pour avoir financé une partie de ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance aux membres du jury :

- *M. Pascal DEVOLDER, président du jury qui m'a suivie au long de la première année,*
- *M. Wahid MELLOUKI, rapporteur, qui a utilisé une partie de son précieux temps à juger ce manuscrit ainsi que pour quelques souvenirs de travaux en Espagne et de conférence en Angleterre*
- *M. Eric VILLENAVE, rapporteur, qui a bien voulu examiner ce manuscrit*
- *M. Eric HENON, examinateur, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury*
- *Mme Christa FITTSCHEN, directrice de thèse, qui m'a encadré au long de ces trois années et a tenté jusqu'au dernier moment de me relaxer et de me faire perdre mon stress*
- *M. Alexandre TOMAS, encadrant à l'école des Mines, qui a du subir pendant plus de deux ans mon stress et qui est toujours resté très calme.*

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du personnel technique et administratif des deux laboratoires sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir, ainsi que tous les thésards que j'ai côtoyés et qui ont su mettre une ambiance chaleureuse et studieuse.

Estelle.

SOMMAIRE

SOMMAIRE **1**

SOMMAIRE DES FIGURES ET TABLEAUX **5**

SOMMAIRE DES FIGURES : 5
SOMMAIRE DES TABLEAUX : 7

GLOSSAIRE **9**

INTRODUCTION **11**

1 – L'IMPACT DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS DANS L'ATMOSPHÈRE **17**

1.1 - DÉFINITION GÉNÉRALE DES COV 19
1.2 - IMPACT DES COV SUR LA SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT 21
1.2.1 - Effets des COV sur la santé *21*
1.2.2 - Effets des COV sur l'environnement et le climat *22*
1.3 - LES PRINCIPALES PHASES DE DÉGRADATION DES COV EN PHASE GAZEUSE 24
1.3.1 - Dégradation des COV par photolyse *24*
1.3.2 - Dégradation des COV par réaction avec un radical ou une molécule *25*
1.3.2.1 - Le cycle photolytique de $NO_2/NO/O_3$ 25
1.3.2.2 - La formation des radicaux oxydants 26
1.3.2.3 - Mécanisme de dégradation des COV par OH° 28
1.3.2.4 - Durée de vie d'un COV dans l'atmosphère 29
1.4 - LES COMPOSÉS ÉTUDIÉS 30
1.4.1 - L'acétone *31*
1.4.2 - Le phénol et le catéchol *32*

2 - LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES **35**

2.1 - LE TUBE À ÉCOULEMENT RAPIDE (TER) 37
2.1.1 - Principe *37*
2.1.2 - Les différents réactifs *38*
2.1.3 – La fluorescence induite par laser *40*
2.1.3.1 - Principe 41
2.1.3.2 - Les lasers utilisés 41
2.1.3.3 - Le système de détection 42
2.2 - LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE 44
2.2.1 - Description de la chambre de simulation de l'Ecole des Mines de Douai *44*
2.2.1.1 - Description de l'enceinte 45
2.2.1.2 - Le sac réactionnel 46
2.2.1.3 - Méthodes d'introduction 48
2.2.1.4 - Méthodes de prélèvement 49
2.2.1.4.1 Prélèvement par ligne de prélèvement et boucle à gaz 49
2.2.1.4.2 - Méthode de prélèvement sur cartouche 52
2.2.2 Méthode analytique *52*
2.2.2.1 - La chromatographie en phase gazeuse (GC ou CPG) 53
2.2.2.2 - Le détecteur de la spectroscopie IRTF 53
2.2.2.3 - Le détecteur FID 54
2.2.2.4 - Le couplage GC-IRTF-FID 55
2.2.2.5 – Le couplage GC-MS 59

3 – LA REACTION ACETONE + OH° **61**

3.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 66
3.1.1 - Publications de calculs théoriques *67*
3.1.2 - Publications de résultats expérimentaux *68*
3.2 - ETUDE DU RAPPORT DE BRANCHEMENT DE LA RÉACTION OH° +ACÉTONE AVEC LA TECHNIQUE DU TUBE À ÉCOULEMENT RAPIDE 71

3.2.1 - Dispositif expérimental ... *71*
3.2.2 - Principe de la méthode d'analyse ... *74*
3.2.3 - Méthode d'analyse ... *75*
3.2.3.1 - Etablissement de l'équation d'analyse des valeurs expérimentales ... 75
3.2.3.2 - Détermination de la valeur de R_F ... 77
3.2.3.3 - Equation d'analyse finale ... 77
3.2.4 - Résultats ... *78*
3.2.4.1 - Détermination du rapport R_{OH} ... 78
3.2.4.2 - Estimation supplémentaire du rapport de branchement ... 80
3.2.5 - Conclusion ... *81*
3.3 - ETUDE DU RAPPORT DE BRANCHEMENT DE LA RÉACTION ACÉTONE + OH° AVEC LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE ... 82
3.3.1 - Réaction entre l'acétone et les radicaux OH° : rapport de branchement de la voie (1b) ... *82*
3.3.2 - Conditions expérimentales ... *83*
3.3.3 - Premiers tests ... *84*
3.3.3.1 - Choix des détecteurs ... 85
3.3.3.2 - Etalonnage des différents détecteurs en phase liquide ... 86
3.3.3.3 - Détermination de la limite de détection de l'acide acétique ... 86
3.3.3.4 - Vérification de l'étalonnage et de la limite de détection en phase gazeuse ... 87
3.3.3.5 - Stabilité de l'acétone dans l'enceinte réactionnelle ... 89
3.3.3.6 - Stabilité de l'acide acétique sous rayonnement fluorescent centré à 365 nm. ... 91
3.3.4 - Résultats obtenus lors de l'étude de la réaction acétone + OH° en chambre de simulation atmosphérique ... *91*
3.3.4.1 - Identification des composés présents ... 92
3.3.4.2 - Conclusion ... 94
3.3.5 - Expériences complémentaires. ... *97*
3.3.5.1 - Réaction entre $CH_3C(O)CH_3$ et Cl ... 97
3.3.5.1.1 – Résultats obtenus sans inhibiteur de radicaux OH° ... 98
3.3.5.1.2 - Avec inhibiteur de radicaux OH° ... 100
3.3.5.2 - Acétone + HONO ... 102
3.3.5.3 - Influence du rapport S/V de l'enceinte réactionnelle ... 102
3.3.5.4 - Etude de la réaction acétone + OH° dans une chambre de simulation en verre ... 103
3.3.5.4.1 - Description du matériel ... 103
3.3.5.4.2 - Description des expériences ... 104
3.3.5.4.3 - Conclusion ... 105
3.4 – CONCLUSION ... 105

4 - LA RÉACTION PHÉNOL + OH° ... 111

4.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ... 114
4.2 - ETUDE DE LA RÉACTION PHÉNOL + OH ... 120
4.2.1 - Dispositif et conditions expérimentals ... *120*
4.2.1.1 - Dispositif expérimental ... 120
4.2.1.2 - Conditions expérimentales ... 120
4.2.1.3 - Choix des détecteurs ... 122
4.2.2 - Performances de la méthode ... *124*
4.2.2.1 - Efficacité de la rétention sur cartouche adsorbante ... 124
4.2.2.2 – Efficacité de la thermodésorption ... 124
4.2.2.3 – Répétabilité de la mesure ... 124
4.2.2.4 – Etalonnage du dispositif analytique ... 125
4.2.2.5 – Limites de détection ... 126
4.2.3 – Méthode de la cinétique relative ... *126*
4.2.3.1 - Principe de cette méthode ... 127
4.2.3.2 – Détermination des vitesses de dépôts sur les parois ... 127
4.2.4 - Résultats Obtenus ... *128*
4.2.4.1 – Cinétique de dégradation du phénol par les radicaux OH° ... 128
4.2.4.2 - Etude des produits de dégradation de la réaction Phénol + OH° ... 130
4.2.4.2.1 – Analyse qualitative du milieu réactionnel ... 131
4.2.4.2.2 – Détermination des rendements des produits de la réaction phénol + OH° ... 135
4.2.4.3 - Mécanisme de dégradation du phénol ... 139
4.2.5 - Conclusion ... *141*

5 - CINÉTIQUE ET DÉGRADATION DU CATÉCHOL ... 145

5.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ... 147
5.1.1 - Dégradation du catéchol en phase gazeuse ... *147*
5.1.2 - Dégradation du catéchol en phase aqueuse ... *149*

5.2 - ETUDE DE LA RÉACTION DU CATÉCHOL AVEC LES RADICAUX OH° 150
5.2.1.1 - Dispositif et conditions expérimentales 150
5.2.1.2 - Conditions de prélèvement et d'analyse des cartouches 151
5.2.1.3 - Choix du détecteur 153
5.2.1.4 - Limites de détection, linéarité du détecteur, stabilité de ce composé 153
5.2.2 - Résultats Obtenus 154
5.2.2.1 - Dégradation du catéchol par les radicaux OH° 154
5.2.2.1.1 - Cinétique de dégradation du catéchol par les radicaux OH° 154
Etude de la cinétique sans ajout de NO 155
Etude de la cinétique en ajoutant du NO 155
5.2.2.1.2 - Produits de dégradation de la réaction catéchol + OH° 157
5.2.2.2 – Dégradation du catéchol par les atomes Cl 163
5.2.2.2.1 - Cinétique de dégradation du catéchol par les atomes Cl 163
5.2.2.2.2 - Etude des produits de la réaction entre les atomes de chlore et le catéchol 165
5.2.3 - Proposition de mécanisme de formation des produits observés. 169
5.2.4 - Conclusion 172

CONCLUSION 173

BIBLIOGRAPHIE 179

ANNEXES 189

ANNEXE 1 : PHOTOS DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL 191
ANNEXE 2 : PROCÉDURES D'UTILISATION DE LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE 193
Procédure de prélèvement en phase gazeuse d'échantillon 193
Procédure d'injection d'acide acétique 193
Procédure de nettoyage 193
ANNEXE 3 : PUBLICATIONS ET PRÉSENTATIONS EFFECTUÉES PENDANT LA THÈSE 195
Pour présenter les résultats de l'étude acétone + OH° 195
Pour présenter les résultats de l'étude catéchol + OH° 195
ANNEXE 4 : SYNTHÈSE DU MÉTHYLNITRITE 219
ANNEXE 5 : SYNTHÈSE DE HONO 221
ANNEXE 6 : CALCUL D'INCERTITUDE 223
ANNEXE 7 : ETALONNAGE ET LIMITE DE DÉTECTION DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE 225
ANNEXE 8 : TABLEAU DE SIMULATION UTILISÉ LORS DE LA RÉACTION PHÉNOL + OH. 227

SOMMAIRE DES FIGURES ET TABLEAUX

SOMMAIRE DES FIGURES :

Chapitre 1

Figure 1- 1 : Présentation des quatre couches de l'atmosphère 19
Figure 1- 2 : Graphique de l'évolution des émissions de COVNM dans l'air en France métropolitaine *[CITEPA/ Coralie format SECTEN, mise à jour février 2004]* 21
Figure 1- 3 : Spectre solaire *[Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique]* 24
Figure 1- 4 : Perturbation du cycle $NO_2/NO/O_3$ due aux COV 26
Figure 1- 5 : Schéma de la dégradation d'un hydrocarbure initiée par OH° (entre parenthèses, l'ordre de grandeur du temps de réaction dans l'atmosphère, les ovales hachurés représentent les espèces radicalaires carbonées) 29

Chapitre 2

Figure 2-1 : Schéma succinct d'un tube à écoulement rapide 38
Figure 2-2 : Schéma d'un distributeur en verre 39
Figure 2- 3 : Schéma de principe de la fluorescence induite par laser 41
Figure 2- 4 : Schéma du cheminement du faisceau laser depuis le laser jusqu'à l'enregistrement 41
Figure 2-5 : Schéma de la fluorescence et de la porte du boxcar 43
Figure 2-6 : Photos de la chambre de simulation EUPHORE (irradiation naturelle) à gauche et de la chambre de simulation atmosphérique de l'EMD à droite 44
Figure 2-7 : Spectres des tubes fluorescents centrés sur 365 nm 45
Figure 2-8 : Schéma de la chambre de simulation atmosphérique 46
Figure 2-9 : Système d'introduction des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique 48
Figure 2-10 : Schéma de la chambre d'introduction des composés liquides et solides 49
Figure 2-11 : Schéma d'utilisation de la vanne six voies et du TCT 51
Figure 2-12 : Schéma du GC-IRTF-FID 56
Figure 2-13 : Chromatogrammes reconstruits suivant les méthodes Chemigram 1600-1900 cm^{-1} et Gram-Schmidt 57
Figure 2-14 : a : spectres pris au sommet et à la base du pic chromatographique ; b : spectre plus pur obtenu ; 58
Figure 2-15 : Résultats de la recherche en bibliothèque 58

Chapitre 3

Figure 3-1 a : évolution de la température de l'atmosphère en fonction de l'altitude ; 65
b : constante de vitesse de disparition de l'acétone en fonction de l'altitude dans l'atmosphère 65
Figure 3-2 : Schéma du dispositif expérimental : a (décharge fixe / injecteur mobile), b (décharge mobile) 73
Figure 3-3 : Courbe expérimentale $[MV_{OH}]*0,93/[MV_F] = f(1-\exp(-k_1[Ac]\times t_r)$ (données du 13/06/2002) 78
Figure 3-4 Spectre IR de l'acide acétique et zone d'intégration utilisée. 85
Figure 3-5 : Courbe d'étalonnage de l'acétone détecté par FID 88
Figure 3-6 : Courbe d'étalonnage de l'acide acétique avec le détecteur IRTF associé à la reconstruction chemigram 1600-1900 cm^{-1} 88
Figure 3-7 a : stabilité de l'acétone dans la chambre de simulation atmosphérique sous rayonnement centré à 365 nm ; b : Sections efficaces d'absorption de l'acétone à 298 K *[IUPAC]* 90

Figure 3-8 : Stabilité de l'acide acétique dans la chambre de simulation atmosphérique sous rayonnement centré à 365 nm 91
Figure 3-9 : Chromatogrammes obtenus à partir des spectres IRTF en fonction du temps : courbe rouge (début de la réaction), courbe bleue (en cours de réaction) 93
Figure 3-10 : Evolution des concentrations en acétone et en acide acétique au cours d'une réaction. 95
Figure 3-11 : Courbe permettant le calcul du rapport de branchement α 96
Figure 3-12 : Sections efficaces d'absorption du Cl_2 97
Figure 3-13 : Mécanisme de formation de l'acide acétique lors de la réaction entre l'acétone et Cl en présence de NO 99
Figure 3-14 : Mécanisme de la réaction entre l'acétone et Cl en présence d'isobutène qui empêche la réaction acétone +OH 100
Figure 3-15 : Evolution des concentrations en acétone, acide acétique et isobutène lors d'une réaction acétone + Cl avec et sans isobutène 101
Figure 3-16 : Schéma de la chambre de simulation en verre 103

Chapitre 4

Figure 4-1 : Produits de la réaction phénol + OH° *[Sommariva, 2000]* 117
Figure 4-2 : Mécanisme proposé par Olariu et al, 2002 118
Figure 4-3 : Schéma de la cartouche et de la méthode de prélèvement 121
Figure 4-4 : Bande infrarouge du phénol sélectionnée pour l'application de la méthode Chemigram 1100-1400 cm^{-1} 122
Figure 4-5 : Bandes infrarouges du 2-nitrophenol, de la p-benzoquinone et du catechol sélectionnées pour l'application de la méthode Chemigram 123
Figure 4-6 : Courbe d'étalonnage du phénol, du catéchol, du 2-nitrophénol et de la p-benzoquinone 125
Figure 4-7 : Cinétique relative pour le phénol ; référence : p-xylène 129
Figure 4-8 : Chromatogramme du milieu réactionnel après un temps de réaction de 27 minutes entre le phénol et OH° 131
Figure 4-9 : Les différents produits de la réaction phénol + OH° identifiés 133
Figure 4-10 : Spectre infrarouge du composé inconnu 133
Figure 4-11 : Spectre de masse du composé inconnu 134
Figure 4-12 : Spectre de masse de la 1,3-benzodioxol-2-one (bibliothèque « NIST») 135

Chapitre 5

Figure 5-1 : Schéma de la cartouche et de la méthode de prélèvement 152
Figure 5-2 : Bandes infrarouges du catéchol sélectionnées pour la reconstruction Chemigram 700-800 cm^{-1} ou 3550-3700 cm^{-1} 153
Figure 5-3 : Cinétique relative de la réaction catéchol + OH° sans ajout de NO ; 155
Référence : isoprène 155
Figure 5-4 : Cinétique relative de la réaction catéchol + OH° en présence d'ajout de NO ; référence : isoprène 156
Figure 5-5 : Spectres infrarouges du composé soustrait et des spectres de référence pour l'identification de la 2-cyclopentenone. 159
Figure 5- 6 : chromatogramme Gram-schmidt (divisé en trois régions) d'une expérience de la réaction catéchol + OH° après 20 minutes de réaction 161
Figure 5- 7 : Produits identifiés lors de la réaction catéchol + OH° 163
Figure 5-8 : Cinétique relative de la réaction catéchol + Cl en absence de NO ;... référence : isoprène 164
Figure 5-9 : chromatogramme de la réaction catéchol + Cl après 25 minutes de réaction 167
Figure 5-10 : Produits identifiés de la réaction entre le catéchol et les atomes de chlore 169

SOMMAIRE DES TABLEAUX :

Chapitre 1

Tableau 1-1: Durée de vie de certains composés par rapport au radical OH° ([OH°] = $1,6 \times 10^6$ molécules cm^{-3} [*Wayne, 2000*]) 30

Chapitre 2

Tableau 2-1 : Comparaison de notre enceinte réactionnelle par rapport à d'autres enceintes souples (en Téflon) : 47

Chapitre 3

Tableau 3-1 : Tableau récapitulatif des différentes publications de calculs théoriques sur le rapport de branchement de la réaction acétone + OH° 67
Tableau 3-2 : Tableau récapitulatif des différentes publications de résultats expérimentaux sur le rapport de branchement de la réaction acétone + OH° 68
Tableau 3-3 : Résultats des expériences en TER de la mesure du rapport de branchement de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° 79
Tableau 3-4 : Tableau récapitulatif des différentes déterminations de la constante de vitesse de la réaction acétone + Cl 80
Tableau 3-5 : Comparaison des constantes de vitesses avec OH° et Cl 100

Chapitre 4

Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des différentes publications de résultats expérimentaux sur la réaction phénol + OH° 115
Tableau 4-2 : Bandes infrarouges utilisées par l'application Chemigram et limite de détection de chaque composé 126
Tableau 4-3 : Constantes de vitesse de dépôt de premier ordre 128
Tableau 4-4 : Conditions initiales des expériences lors de la réaction de dégradation du phénol par les radicaux OH° 130
Tableau 4-5: Résumé des rendements obtenus pour la réaction phénol + OH° 138

Chapitre 5

Tableau 5-1 : Durée de vie du catéchol dans la troposphère en fonction de plusieurs oxydants 149
Tableau 5-2 : Expériences réalisées pour la détermination des produits de réaction catéchol + OH° 158
Tableau 5- 3 : Indice de comparaison fourni par le logiciel pour le pic de la 2-cyclopentanone à t_r=15,2 min 159
Tableau 5- 4 : Déterminations de la constante de vitesse isoprène +Cl 164
Tableau 5- 5 : Conditions expérimentales pour déterminer les produits de la réaction catéchol + Cl 166

GLOSSAIRE

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique

COV : Composé Organique Volatil

EMD : Ecole des Mines de Douai

DIF : Détecteur à ionisation de flamme

FIL : Fluorescence Induite par Laser

GC : Chromatographie en phase gazeuse

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

PAN : Peroxyacetyl nitrate

PM : Photo-Multiplicateur

FR : Fluorescence de résonance

TER : Tube à écoulement rapide

INTRODUCTION

L'atmosphère terrestre est constituée à 78% d'azote et à 21% de dioxygène. Le pourcentage restant est quant à lui constitué d'une multitude d'autres gaz : les gaz rares, le CO_2, la vapeur d'eau et d'autres composés. Ces derniers, des gaz à l'état de traces peuvent être des oxydes d'azote, du monoxyde de carbone, de l'ozone, des composés soufrés ou encore des composés organiques volatils. Certains de ces composés se dégradent sous l'action du rayonnement solaire et engendrent une série de réactions qui aboutissent à la formation de polluants atmosphériques secondaires.

La pollution atmosphérique est définie de la façon suivante dans la loi sur l'air (loi N° 96-1236, J.O n° 1 du 1 janvier 1997 page 11) : « Constitue une pollution atmosphérique l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives. ». Plusieurs paramètres fournissant des informations sur la qualité de l'air sont surveillés en permanence par les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air. Des messages d'alerte sont émis lorsque, par exemple, les concentrations en ozone dépassent 180 $\mu g/m^3$. Ces informations largement diffusées par les médias permettent une prise de conscience de la population au sujet de la pollution atmosphérique. Cette prise de conscience est aujourd'hui mondiale (Protocole sur les composés organiques volatils (Genève 1991), Déclaration de Rio (1992), Sommet de Kyoto (1997)). L'ensemble des déclarations et des protocoles cherche à réduire les émissions des gaz « polluants » dont font partie les composés organiques volatils.

Les Composés Organiques Volatils (COV) ne sont présents qu'à l'état de traces dans l'atmosphère, mais ils apparaissent comme des composés d'intérêt atmosphérique du fait de la toxicité de certains d'entre eux et de leur contribution à la formation d'ozone et d'autres composés photo-oxydants. Leur oxydation dans l'atmosphère se réalise:

- soit par des radicaux libres, tels que les radicaux OH°et NO_3
- soit par des molécules, telles que l'ozone,
- soit par réaction photolytique sous l'action du rayonnement solaire,

et conduit à la formation d'autres molécules, elles-mêmes « polluantes » comme les COV oxygénés. Ces dernières années, si les COV en général et quelques COV oxygénés ont fait l'objet d'études physico-chimiques, de nombreux paramètres (constante de vitesse, coefficient d'absorption …) les concernant et leur impact environnemental restent mal

connus. Il est donc nécessaire de réaliser des études de réactivité de COV oxygénés dans l'atmosphère, afin de connaître leur durée de vie, leurs produits de dégradation, leur contribution dans la formation de l'ozone troposphérique et d'autres polluants secondaires.

L'objectif de la thèse est d'étudier les cinétiques et les mécanismes de dégradation de quelques COV oxygénés dans l'atmosphère. Les COV oxygénés étudiées seront :

- l'acétone, un des COV oxygénés les plus abondants et dont la contribution à la concentration en HO_x ($OH° + HO_2°$) dans l'atmosphère est importante,
- le phénol, qui est le produit majoritaire de la dégradation du benzène avec les radicaux OH°,
- le 1,2-dihydroxybenzène (ou catéchol), qui est le produit majoritaire de la réaction du phénol avec les radicaux OH°.

Au cours de la thèse, deux approches différentes et complémentaires sont exploitées pour étudier la dégradation atmosphérique de COV oxygénés : la mesure du rapport de branchement de la dégradation de l'acétone est réalisée avec les deux dispositifs que sont le tube à écoulement rapide et la chambre de simulation atmosphérique. Les dégradations du phénol et du catéchol sont étudiées avec la chambre de simulation atmosphérique.

Dans des conditions expérimentales bien définies, les mesures cinétiques en tube à écoulement rapide (TER) permettent d'étudier des réactions élémentaires en mesurant des constantes de vitesse ou la prédominance d'un chemin réactionnel sur un autre et de fournir des explications sur le mécanisme réactionnel. Une étude en chambre de simulation atmosphérique permet d'étudier la dégradation d'un COV en suivant sa consommation ainsi que la formation des produits. Les conditions atmosphériques dans une chambre de simulation atmosphérique sont plus proches de la réalité (conditions de température, pression, composition chimique) et adaptées à la compréhension du système chimique. Le principal avantage de cet outil est d'avoir accès à la majorité des espèces stables présentes dans l'enceinte, aussi bien les produits primaires que les produits secondaires et donc de fournir des informations supplémentaires pour les mécanismes réactionnels.

Ces deux dispositifs expérimentaux sont donc complémentaires, les mesures cinétiques en TER permettant de déterminer les données thermodynamiques et physico-chimiques des réactions isolées et les études en chambre de simulation autorisant la

caractérisation de la majorité des espèces présentes dans le milieu à n'importe quel moment de l'avancement de la réaction.

Le plan de la thèse a été découpé en cinq parties. Dans un premier temps, l'origine, le rôle, l'impact et la réactivité dans l'atmosphère des COV seront évoqués de façon générale, puis de façon un peu plus particulière pour les composés étudiés.

Dans un second temps, les différents dispositifs expérimentaux utilisés, le tube à écoulement rapide et la chambre de simulation atmosphérique, et les techniques analytiques couplées à ces dispositifs seront décrits.

Dans une troisième section, l'étude du rapport de branchement de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° sera exposée. Cette étude se décomposera en deux parties, une partie réalisée avec le tube à écoulement rapide et la seconde avec la chambre de simulation atmosphérique.

Dans un quatrième chapitre, la réaction entre le phénol et les radicaux hydroxyles sera étudiée pour déterminer la cinétique de réaction ainsi que pour identifier et quantifier les produits de réaction.

Puis dans un cinquième et dernier chapitre, la dégradation du 1,2-dihydroxybenzène par les radicaux OH° et les atomes de Cl sera étudiée aussi bien d'un point de vue cinétique que mécanistique. Enfin, la conclusion résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail.

1 – L'IMPACT DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS DANS L'ATMOSPHÈRE

1– L'IMPACT DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS DANS L'ATMOSPHÈRE 17

1.1 - DÉFINITION GÉNÉRALE DES COV 19
1.2 - IMPACT DES COV SUR LA SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT 21
1.2.1 - Effets des COV sur la santé 21
1.2.2 - Effets des COV sur l'environnement et le climat 22
1.3 - LES PRINCIPALES PHASES DE DÉGRADATION DES COV EN PHASE GAZEUSE 24
1.3.1 - Dégradation des COV par photolyse 24
1.3.2 - Dégradation des COV par réaction avec un radical ou une molécule 25
1.3.2.1 - Le cycle photolytique de $NO_2/NO/O_3$ 25
1.3.2.2 - La formation des radicaux oxydants 26
1.3.2.3 - Mécanisme de dégradation des COV par OH° 28
1.3.2.4 - Durée de vie d'un COV dans l'atmosphère 29
1.4 - LES COMPOSÉS ÉTUDIÉS 30
1.4.1 - L'acétone 31
1.4.2 - Le phénol et le catéchol 32

L'atmosphère est composée essentiellement de deux gaz, l'azote à 78% et l'oxygène à 21%. Elle est divisée en quatre couches : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère (figure 1-1).

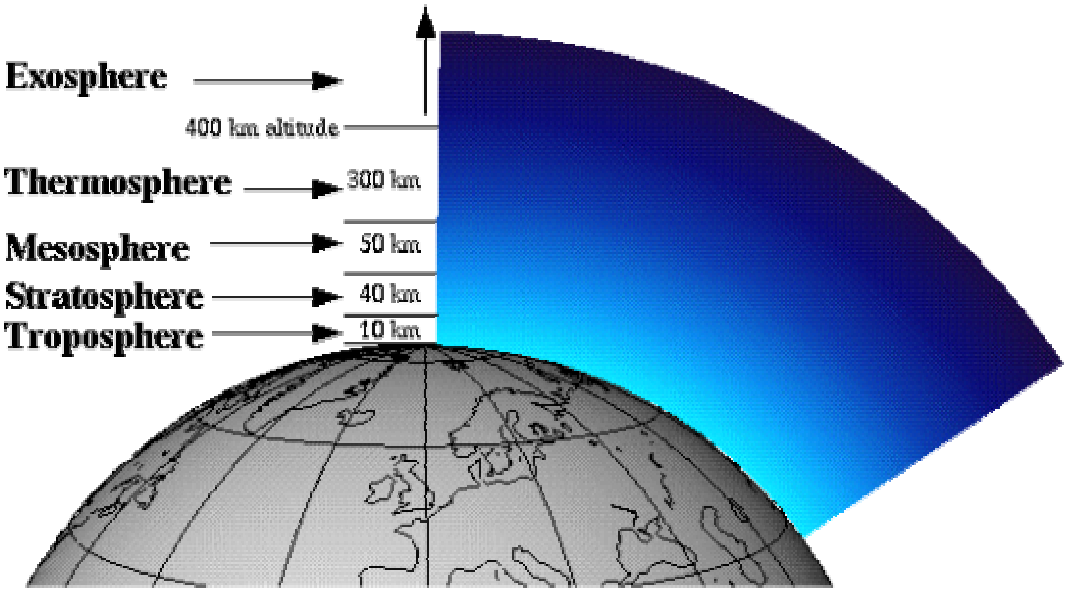


Figure 1- 1 : Présentation des quatre couches de l'atmosphère

Les études proposées dans ce mémoire présenteront les réactions se déroulant dans la troposphère. Les COV étudiés dans ce mémoire sont des COV oxygénés qui sont considérés comme des polluants réactifs de l'atmosphère. Dans un premier temps, une définition expliquant l'expression « COV » sera proposée puis les différentes sources de COV seront évoquées, les impacts sanitaires et environnementaux seront exposés et enfin la réactivité de ces molécules dans la troposphère sera décrite.

1.1 - DÉFINITION GÉNÉRALE DES COV

Un composé organique volatil est :

- d'après la directive européenne du 11 mars 1999, (Directive 1999/13/CE du conseil du 11 mars 1999),
- et d'après un arrêté ministériel français du 29 mai 2000,

« Tout composé organique, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulière».

Cette définition permet de considérer comme des COV les familles de composés suivantes : les alcanes, les alcènes, les alcynes, les composés aromatiques, les alcools, les

cétones, les aldéhydes et autres composés carbonylés, etc … Le nombre de ces composés est très élevé et leurs sources sont variées et peuvent être organisées en quatre principaux secteurs d'émission :

- biogénique (émission naturelle : agriculture, forêts…)
- due aux transports routiers (émissions dues au fonctionnement du moteur, émissions dues au stockage de carburant et à sa manutention …)
- due à la fabrication et à la mise en œuvre de produits contenant des solvants (peintures, industrie chimique, nettoyage à sec, industrie manufacturière…)
- résidentielle (émission des chauffages, utilisation de solvants, bureaux…)

Le total des émissions de COV non méthaniques en France se chiffre à 1,481 millions de tonnes en 2003 toutes sources d'émission confondues *[CITEPA]*. Ces rejets ont diminué progressivement au cours des quinze dernières années. Un graphique expose cette diminution ci-après (figure 1-2). Cette diminution est conforme à l'objectif fixé par le protocole relatif aux émissions de COV (protocole de Genève, 1991) c'est-à-dire à un abaissement de plus de 30% des émissions en COV non biogéniques entre 1988 et 1999. Cette diminution progressive de l'émission des COV en France est due à l'évolution des technologies productrices de ces composés, à une utilisation moins importante des solvants dans les industries, à des progrès réalisés dans le domaine du stockage et de la distribution d'hydrocarbures ainsi qu'à la mise en place de pots catalytiques sur les voitures particulières (transport routier)… Cependant, cette diminution, bien que significative, reste à poursuivre. En exemple, dans le secteur de l'utilisation des solvants, l'objectif est de réduire de 50% les émissions de COV d'ici 2010 (Protocole de Göteborg, 1999).

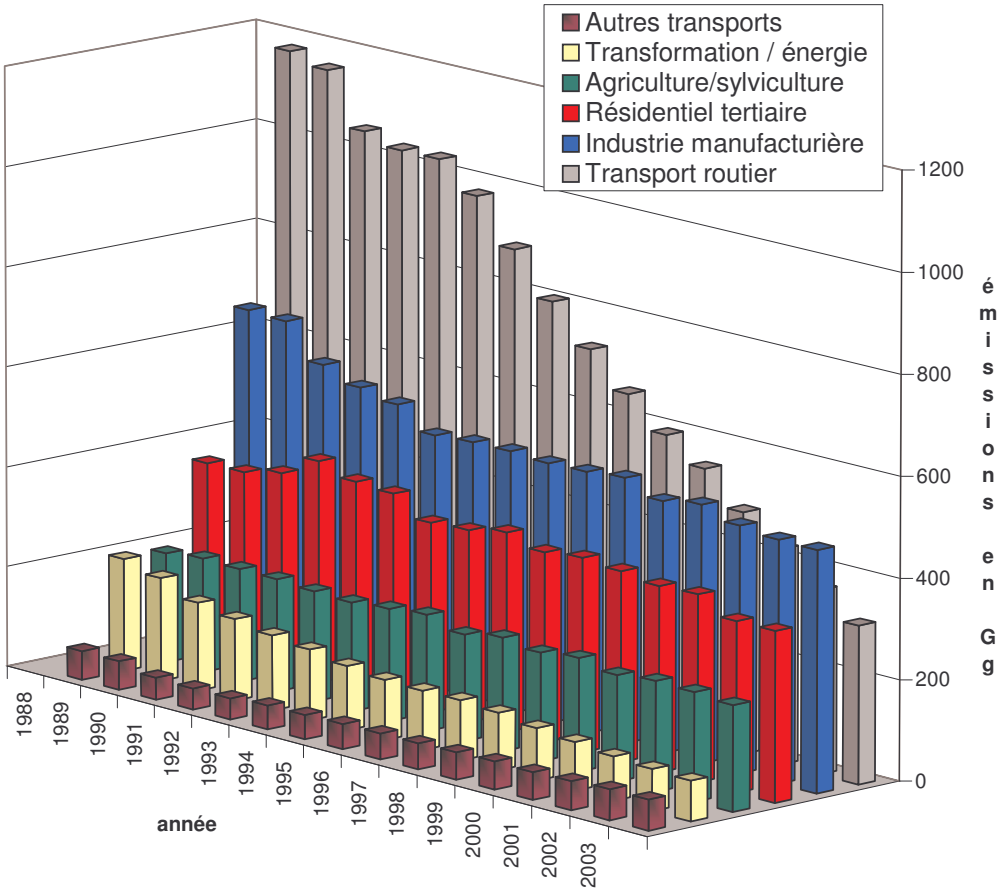


Figure 1- 2 : Graphique de l'évolution des émissions de COVNM dans l'air en France métropolitaine *[CITEPA/ Coralie format SECTEN, mise à jour février 2004]*

Même si cette diminution des émissions de COV non biogéniques n'est pas à négliger, les effets néfastes des COV notamment d'un point de vue toxicologique persistent.

1.2 - IMPACT DES COV SUR LA SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT

1.2.1 - EFFETS DES COV SUR LA SANTÉ

Les effets toxiques des COV peuvent se décomposer en deux effets distincts :

- un effet toxicologique primaire dû à la toxicité même du produit
- un effet toxicologique secondaire dû à la toxicité des produits de dégradation.

Les effets primaires dus à la toxicité même du produit peuvent entraîner des dysfonctionnements organiques pour l'homme (gêne respiratoire, cancer, …). Ces effets, dans le cadre des atmosphères dans les lieux de travail, sont consignés dans des fiches toxicologiques de l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles).

La toxicité d'un COV vis-à-vis de l'homme dépend de deux facteurs importants : sa concentration lors de l'exposition et la durée de l'exposition au composé toxique. Pour évaluer les risques potentiels des COV dans l'air, plusieurs seuils de « tolérance » ont été énoncés :

- la concentration moyenne maximale (VLE) qui est la teneur maximale ne devant pas être dépassée pendant plus de 15 minutes. Elle a pour but d'éviter les effets toxiques aigus. Elle vaut 25 ppmv ou 80 mg/m^3 pour le benzène.
- la concentration moyenne maximale admissible (VME) qui est la teneur pondérée pour 8H / jour et 40H / semaine de travail. Elle a pour but de protéger les personnels des effets d'une exposition chronique. Elle vaut 5 ppmv ou 16 mg/m^3 en moyenne par journée de travail pour le benzène *[INRS fiche toxicologique N°49]*.

Comme exemple d'effets toxicologiques, l'acétone peut provoquer des irritations des voies respiratoires ainsi que des irritations oculaires lors d'exposition à des concentrations de 500 ppmv *[INRS fiche toxicologique N°3]*. Les risques liés à l'exposition à l'acide acétique sont identiques à ceux provoqués par l'acétone plus des effets sur l'épiderme, cela pour des concentrations plus faibles de l'ordre de 10 ppmv *[INRS fiche toxicologique N°24]*. Cependant les deux exemples précédents concernent de fortes concentrations (toxicité aiguë), des effets à long terme pour de faibles concentrations (toxicité chronique) sont possibles.

Les effets toxiques secondaires proviennent de la dégradation des COV en d'autres COV ou molécules également nocives pour la santé et l'environnement.
En exemple, la dégradation du benzène par les radicaux OH° produit du phénol *[Bohn and Zetzsch, 1999]*. Le phénol est un composé toxique qui peut avoir des effets caustiques sur la peau *[INRS fiche toxicologique N°15]*. Lors d'intoxications chroniques, il induit une perte de poids, des céphalées, des vertiges, une hyper salivation.

1.2.2 - EFFETS DES COV SUR L'ENVIRONNEMENT ET LE CLIMAT

Un des effets indirects des COV est la production d'ozone et d'autres composés secondaires oxydants. Or l'ozone et ces composés ont un effet sur la santé mais aussi sur le patrimoine bâti, la flore ou le climat.

- Effet sur le bâti

Ces dégradations sont provoquées par les composés dissous dans l'eau de pluie, les émissions de particules carbonées ou certains gaz contenus dans l'atmosphère, comme les NO_x ($NO + NO_2$), l'ozone. Or ces polluants peuvent accroître les phénomènes de corrosion. En effet, l'ozone agit sur les matériaux en provoquant un vieillissement prématuré des caoutchoucs ou des plastiques *[Le Cloirec, 1998]*. Les COV sont donc indirectement responsables d'une partie de la dégradation des bâtiments.

- Effet sur la flore

Les COV agissent indirectement sur la flore en formant du CO_2, de l'ozone, du PAN (peroxyacetyl nitrate). L'ozone provoque de nombreux effets sur la flore comme une accélération des phénomènes de vieillissement (apparition de tâches nécrotiques sur les feuilles *[Megie et al, 1994]*) et une réduction de la durée du cycle végétatif et de l'activité de photosynthèse *[Krupa et al, 1994]*. D'autre part, la dégradation de plusieurs COV dont l'acétone aboutissent à la formation du PAN. Cette molécule se dépose sur les feuilles, forme un vernissage de la surface intérieur des feuilles. Ce vernissage diminue la pénétration des gaz dans la feuille et empêche ainsi la plante de respirer, ce qui conduit à son dépérissement *[Sun and Huang, 1995]*.

- Effet sur le climat

Les COV en se dégradant forment *in fine* des produits comme le dioxyde de carbone, l'eau, le formaldéhyde, le méthane et l'ozone qui sont des gaz à effet de serre. L'excès de ces composés va favoriser l'augmentation de la température globale de la terre au niveau de la troposphère et la diminution de la température stratosphérique *[Royer et al, 2002]*. Les COV ont donc un effet radiatif indirect de part leur contribution à la formation de gaz à effet de serre *[IPCC, 2001]*.

Les COV et leurs produits secondaires ont donc une influence directe et indirecte non négligeable sur notre santé, sur le climat et sur notre environnement. Mais comment se dégradent-ils dans la troposphère?

1.3 - LES PRINCIPALES PHASES DE DÉGRADATION DES COV EN PHASE GAZEUSE

L'atmosphère terrestre est semblable à un réacteur photochimique. Les COV, qui y sont présents, peuvent se dégrader principalement suivant deux voies en phase gazeuse:

- soit par photolyse sous l'action du rayonnement solaire
- soit en réagissant avec des radicaux (OH°, NO_3°), avec des atomes (Cl) ou avec O_3 contenus dans l'atmosphère.

1.3.1 - DÉGRADATION DES COV PAR PHOTOLYSE

L'atmosphère est transparente au rayonnement solaire se situant dans la gamme 290-800 nm (figure 1-3), ce qui correspond au visible et au proche UV.

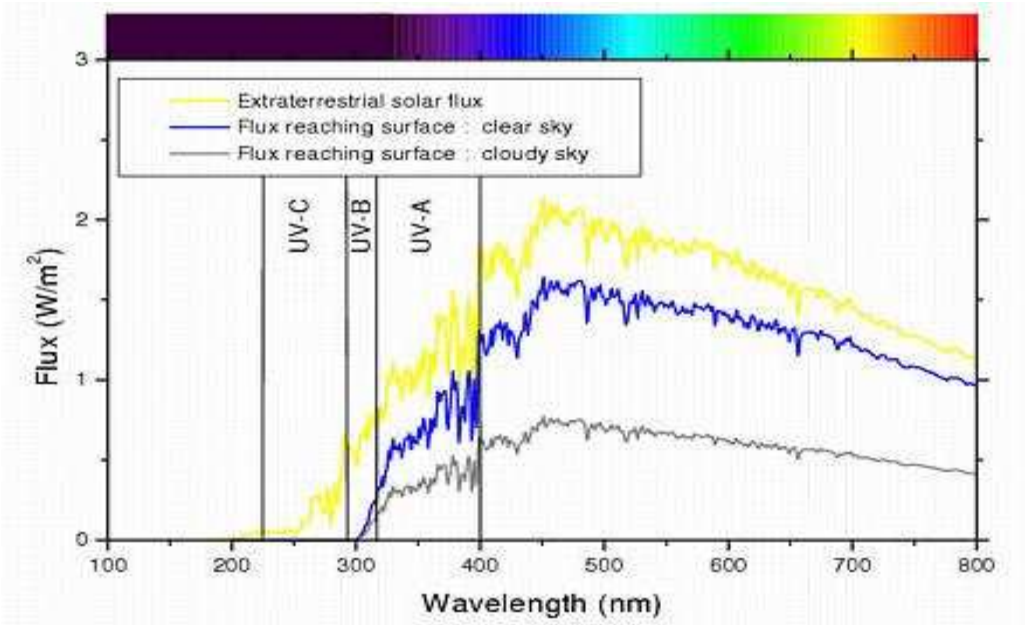


Figure 1- 3 : Spectre solaire *[Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique]*

La photolyse d'une molécule dépend de 3 critères :

- le spectre de la lumière excitatrice
- le spectre d'absorption de la molécule
- les rendements quantiques des différents phénomènes photochimiques.

Par exemple, l'acétone présente un maximum d'absorption autour de 270 nm. Sa dégradation photolytique sera faible dans la basse troposphère (290 nm < λ < 800nm) mais

sera plus importante dans la haute troposphère *[Gierczak et al, 1998]*. En effet, des rayonnements plus énergétiques (λ < 290 nm) étant plus nombreux dans la haute troposphère, la molécule d'acétone y sera plus facilement photolysée.

1.3.2 - DÉGRADATION DES COV PAR RÉACTION AVEC UN RADICAL OU UNE MOLÉCULE

La majorité des dégradations dans la troposphère est amorcée par une réaction radicalaire incluant les radicaux OH° (jour) ou NO_3° (nuit). La formation des radicaux se réalise par rupture homolytique d'une liaison chimique soit thermiquement, soit photochimiquement ou par réactions radicalaires initiatrices. Les composés photolysables (NO_2, O_3, HCHO et HNO_2) aux longueurs d'onde présentes dans la troposphère sont responsables de la formation de la majorité des radicaux initiateurs des réactions *[Le Cloirec, 1998]*.

1.3.2.1 - Le cycle photolytique de $NO_2/NO/O_3$

Le cycle $NO_2/NO/O_3$ compte parmi les cycles les plus importants se déroulant dans l'atmosphère. Sa perturbation par des COV est à l'origine de l'accumulation d'ozone dans la basse troposphère. Il met en jeu trois des composants les plus importants de la troposphère, c'est-à-dire NO_2, NO, O_3 , et implique trois réactions :

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$ (320 nm < λ < 420 nm)

$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ avec M : une molécule (généralement N_2 ou O_2)

$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$

Ces différentes réactions forment un équilibre, entraînant une concentration en ozone stationnaire. Pour expliquer l'excès d'ozone dans la troposphère, il faut qu'une cause extérieure perturbe l'équilibre du cycle. Les COV font partie des composés qui perturbent le cycle $NO_2/NO/O_3$ (Figure 1-4). En effet, les produits de dégradation des COV peuvent oxyder le NO en NO_2 sans réaction avec l'ozone; de ce fait, l'ozone s'accumule. Ce phénomène explique une partie de l'excès d'ozone dans la troposphère.

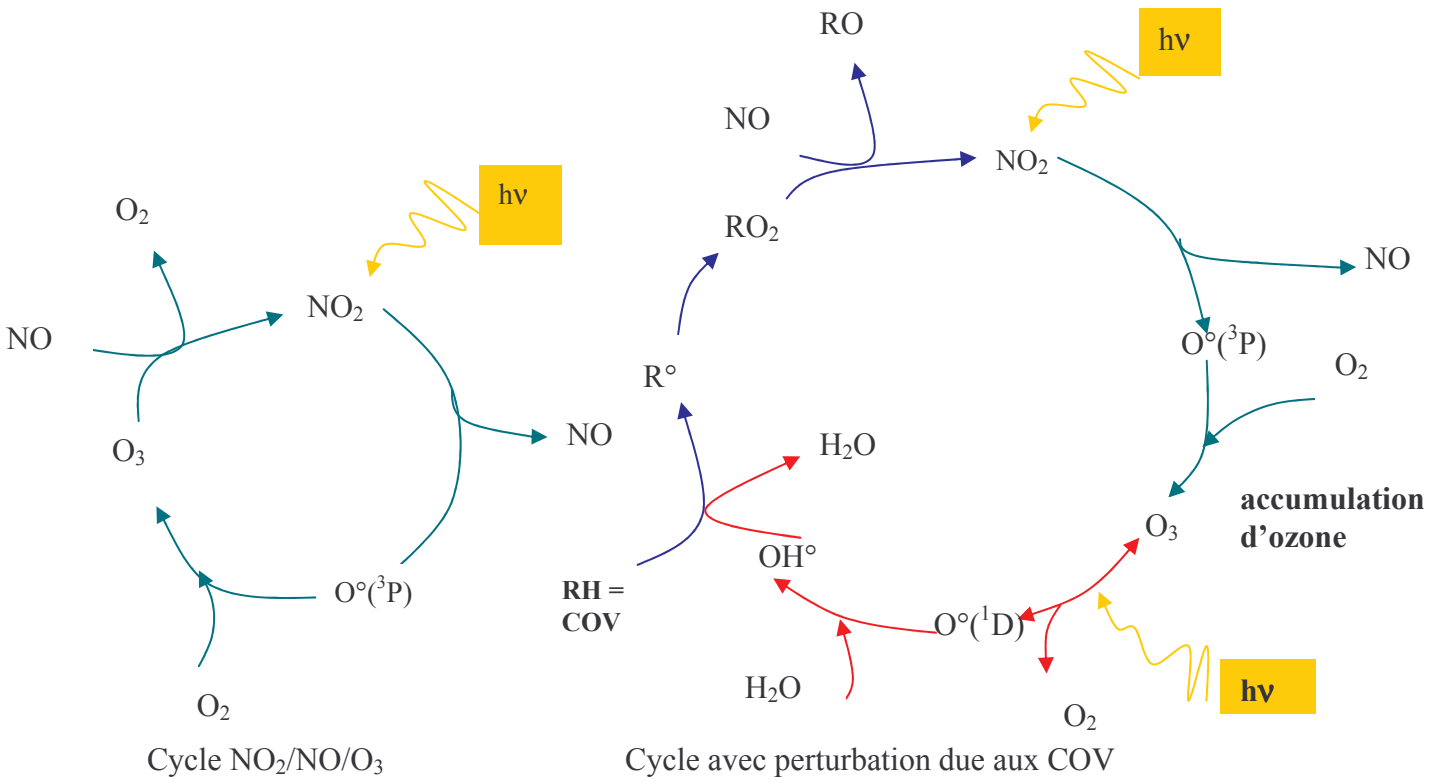


Figure 1- 4 : Perturbation du cycle $NO_2/NO/O_3$ due aux COV

Il existe deux mécanismes d'oxydation pour les COV :

- une photo-oxydation diurne où le radical OH° est le principal oxydant
- une oxydation nocturne où le radical $NO_3°$ joue ce rôle.

Dans certaines conditions atmosphériques, notamment près d'étendues maritimes, l'atome de chlore peut également permettre l'oxydation des COV.

1.3.2.2 - La formation des radicaux oxydants

La formation de radicaux OH° peut provenir de plusieurs voies:

Photodissociation de l'ozone :

$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$ ($\lambda = 335$ nm)

$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$ ($M = N_2$ ou O_2)

$$\begin{cases} O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \\ O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH°. \end{cases}$$

A 298 K, à pression atmosphérique et avec une humidité relative de 50%, environ 0,2 radicaux OH° sont produits par atome de $O(^1D)$ formé. Cette photodissociation de l'ozone en présence de vapeur d'eau est la source principale de radicaux OH°. Cependant, d'autres sources de radicaux OH° existent dans la basse troposphère comme la photolyse de l'acide nitreux ou celle du formaldéhyde *[Atkinson, 2000]*.

Photolyse de l'acide nitreux

$HONO + h\nu \rightarrow OH° + NO$ avec $\lambda < 400$ nm

Cette source de radicaux OH° nécessite une longueur d'onde visible et est très importante en début de journée lorsque le soleil apparaît.

Photolyse du formaldéhyde

Elle se déroule en 3 étapes et a lieu dans les atmosphères polluées:

$HCHO + h\nu \rightarrow H° + CHO°$

$H° + O_2 (+M) \rightarrow HO_2°$

$CHO° + O_2 (+M) \rightarrow CO + HO_2°$

$HO_2° + NO \rightarrow NO_2 + OH°$

La formation du radical $NO_3°$ s'effectue principalement par la réaction

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3° + O_2$

Le radical $NO_3°$ se photolyse très aisément en $NO + O_2$ ($\approx$ 10%, $\lambda < 580$ nm) et en $NO_2 + O(^3P)$ ($\approx$ 90%, $\lambda < 700$ nm) *[Atkinson, 2000]*. Son influence n'est donc notable que la nuit, car le jour il est photolysé.

La formation des atomes de chlore

Cette formation fait intervenir les aérosols de sel marin :

$N_2O_5 + NaCl \rightarrow ClNO_2 + NaNO_3$

$ClNO_2 + h\nu \rightarrow Cl + NO_2$ ($\lambda \approx 840$ nm)

$ClNO_2 + NaCl \rightarrow Cl_2 + NaNO_2$

$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\ Cl$ ($\lambda \approx 335$ nm)

L'oxydation par les atomes de chlore intervient donc essentiellement le jour.

1.3.2.3 - Mécanisme de dégradation des COV par OH°

Les premières étapes du mécanisme diurne d'oxydation des COV avec le radical OH° sont détaillées ci – après (figure 1- 5), *[Orlando et al, 2003 ; Mellouki et al, 2003]* :

- Formation de radicaux organiques par abstraction d'un atome d'hydrogène ou addition sur une double liaison
  - ♦ abstraction d'un atome d'hydrogène : R-H + OH° → R° + H_2O
  - ♦ addition sur une double liaison : R-HC=CH-R' + OH° → R-HCOH-HC°-R'

- Formation d'un radical peroxyle par addition de dioxygène

$$R° + O_2 + M \rightarrow RO_2° + M$$

Le dernier radical formé $RO_2°$ (radical peroxyle) peut réagir à son tour pour :

- former des radicaux comme RO° (radical alkoxyle)
- former des nitrates d'alkyle ($RONO_2$) avec NO
- former de peroxydes (ROOH) avec $HO_2°$
- former une molécule de type PAN avec NO_2 (lorsque le radical a une fonction aldéhyde)

La réaction avec NO est prédominante lorsque la concentration en oxydes d'azote est assez importante ($[NO_x] \geq 10 – 30$ pptv) *[Atkinson and Arey, 2003]* ; lorsque ce seuil n'est pas atteint la réaction avec les radicaux peroxyles est majoritaire.

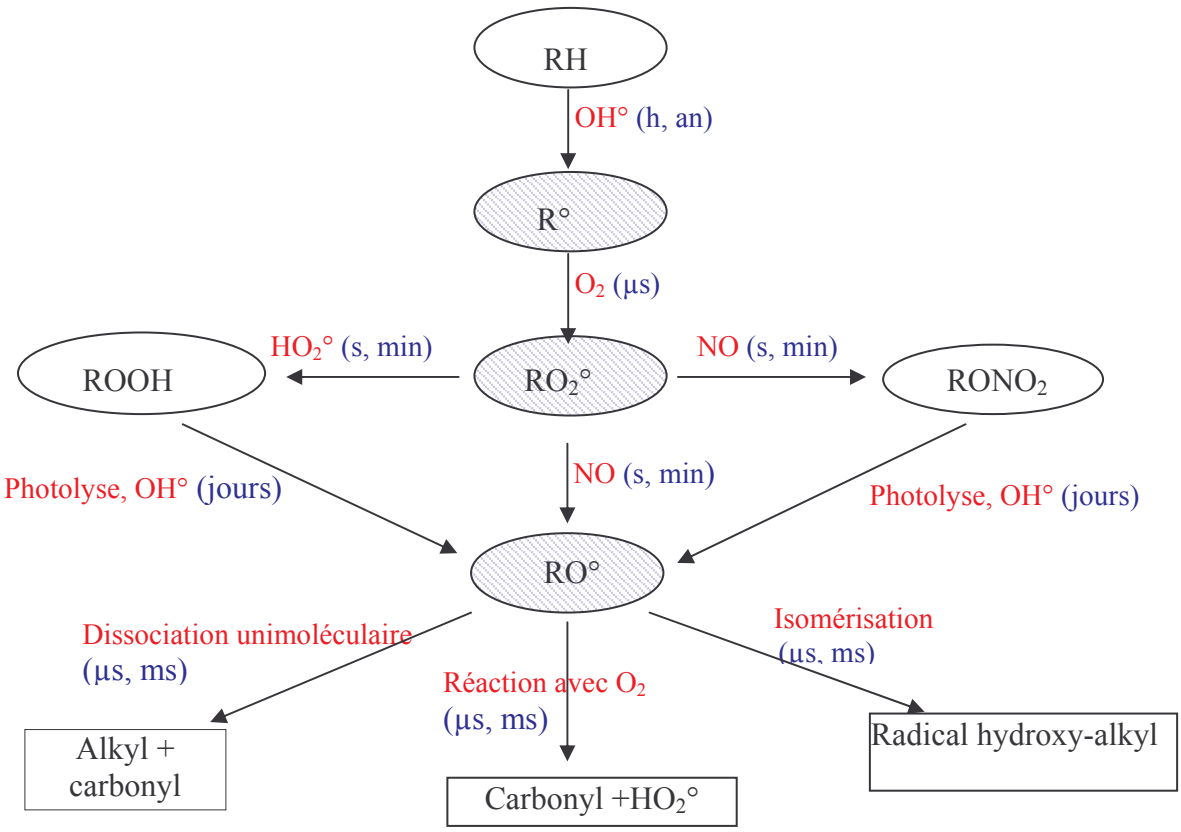


Figure 1- 5 : Schéma de la dégradation d'un hydrocarbure initiée par OH° (entre parenthèses, l'ordre de grandeur du temps de réaction dans l'atmosphère, les ovales hachurés représentent les espèces radicalaires carbonées)

Le mécanisme de dégradation des COV avec $NO_3°$ est similaire à celui avec OH°. Il ne sera pas détaillé ici.

1.3.2.4 - Durée de vie d'un COV dans l'atmosphère

La durée de vie τ d'un composé organique dans l'atmosphère représente le temps nécessaire pour que sa concentration soit divisée d'un facteur e (e = 2,718). Des hypothèses supplémentaires sont effectuées pour estimer cette durée de vie : les sources du composé sont éteintes (pas d'émissions) et il n'y a pas de dispersion de ce composé. Le calcul est en général effectué pour un processus donné.

Prenons en exemple l'oxydation d'un COV (RH) par le radical OH°:

RH + OH° $\rightarrow$ produits

En supposant que la constante de vitesse de cette réaction à température constante soit k, la loi de vitesse de cette réaction sera exprimée par la disparition de RH selon l'équation:

$$\frac{-d[RH]}{dt} = k \times [RH] \times [OH°]$$

En considérant que la concentration en OH° est constante au cours de la réaction, l'intégration de l'équation précédente donne :

$$[RH] = [RH]_0 \times e^{-kt \times [OH°]}$$

où $[RH]_0$ = concentration initiale en RH,

D'après la définition de la durée de vie :

$$[RH]_\tau = \frac{[RH]_0}{e}$$

la durée de vie de RH par rapport à sa réaction avec OH° s'exprime :

$$\tau_{OH°} = \frac{1}{k \times [OH°]}$$

Tableau 1-1: Durée de vie de certains composés par rapport au radical OH° ([OH°] = 1,6 × 10^6 molécules cm^{-3} [*Wayne, 2000*])

Composé	k à 300 K en cm^3 $molécules^{-1}s^{-1}$ [IUPAC]	$\tau_{OH°}$
éthane	$2,46 \times 10^{-13}$	29,4 j
Propène	$1,31 \times 10^{-11}$	13,2 h
Propyne	$2,92 \times 10^{-12}$	2,5 j
Benzène	$1,19 \times 10^{-12}$	6 j
Phénol	$2,52 \times 10^{-11}$	6,9 h
Acétone	$1,77 \times 10^{-13}$	65,4 j
isoprene	$1,01 \times 10^{-10}$	1,7 h
Acide acétique	$8,0 \times 10^{-13}$	9,04 j

1.4 - LES COMPOSÉS ÉTUDIÉS

Il existe plusieurs familles de composés organiques volatils oxygénés : les alcools, les cétones, les aldéhydes, les acides carboxyliques, les COV oxygénés aromatiques, etc… Ils proviennent de plusieurs sources d'émission :

- émissions primaires comme l'utilisation de solvants, d'additifs dans les carburants
- émissions biogéniques (alcools, cétones…)

- émissions secondaires comme la dégradation par oxydation d'autres COV (aldéhydes, cétones, acides carboxyliques…).

Les composés étudiés font partie de deux familles citées précédemment, la famille des cétones avec l'acétone et la famille des aromatiques oxygénés avec le phénol et le catéchol (ou 1,2-dihydroxybenzène).

1.4.1 - L'ACÉTONE

Les sources d'aldéhydes ou de cétones sont essentiellement biogéniques *[Jacob et al, 2002]*, mais proviennent également de l'utilisation de solvants, de la dégradation d'autres COV par le radical OH° (ex : dégradation de terpènes) ou par l'ozone. Lors de sa dégradation, l'acétone forme d'autres COV (ex : PAN, acide acétique et acide peracétique *[Singh et al, 1995]*). Sa concentration moyenne dans la troposphère est de 1 ppbv, ce qui est relativement élevé. *[Arnold et al, 1997]*.

La dégradation de cette molécule dans la basse troposphère peut se réaliser de deux façons différentes : par photolyse ou par réaction avec le radical OH°.

Lors de la photolyse, deux processus sont généralement observés : la rupture en α de la fonction carbonyle ou la perte de CO *[Singh et al, 1995 ; Le Cloirec, 1998]*.

Rupture en α du carbonyl : $CH_3C(O)CH_3 + h\nu \rightarrow CH_3CO° + CH_3°$ ($\lambda \approx 338$ nm)

Perte de CO : $CH_3C(O)CH_3 + h\nu \rightarrow 2\ CH_3° + CO$ ($\lambda = 299$ nm)

L'acétone possède une bande d'absorption avec un maximum à $\lambda = 265$ nm (log ε = 4,2531*[NIST Webbook]*). Cette molécule se photolyse rapidement à cette longueur d'onde *[Gierczak et al, 1998]*. La photolyse forme in fine des radicaux $HO_x°$ qui sont les principaux oxydants de l'atmosphère. Cette voie de dégradation est prépondérante dans la haute troposphère–basse stratosphère.

L'autre schéma de dégradation principal des aldéhydes et des cétones dans l'atmosphère est leur réaction avec le radical OH° *[Atkinson, 2000]*. Cette voie est majoritaire dans la basse troposphère pour l'acétone *[Gierczak et al, 1998]*.

La constante de vitesse de cette réaction est assez bien connue et vaut $k_{(acétone + OH°)} = 1,7 \times 10^{-13}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} *[IUPAC, datasheet HO_x-VOC19]*.

Une controverse a eu lieu au cours de ces deernières années sur les produits de dégradation formés lors de cette réaction, notamment sur la formation ou non d'acide acétique.

$CH_3C(O)CH_3 + OH° \rightarrow CH_3C(O)CH_2° + H_2O$ (1a)

$\rightarrow CH_3C(O)OH + CH_3°$ (1b)

Le but de l'étude sera d'essayer de lever la controverse sur les produits de la réaction. Cette étude est présentée dans le chapitre 3.

1.4.2 - LE PHÉNOL ET LE CATÉCHOL

La totalité des composés aromatiques émis représentent environ 10 % des COV émis *[Houweling et al, 1998]*. Le benzène provient d'émissions dans le résidentiel et le tertiaire (58% des émissions de benzène en France, notamment du à l'utilisation de bois de chauffage) ainsi que d'émissions du transport routier (26% des émissions de benzène en France) *[CITEPA]*. De manière générale, les principaux COV oxygénés aromatiques sont le phénol, les crésols, les dihydroxybenzènes.

L'utilisation du phénol est assez variée : industrie chimique (blanchiment des pâtes à papiers et autres produits du bois), industrie chimique fine (raffinage) mais également en industrie pharmaceutique (composition de médicaments).

Ses différentes sources proviennent donc des activités anthropiques (industrie pharmaceutique, chimique) mais également de la dégradation de COV aromatiques comme la dégradation du benzène. Dans certaines conditions troposphériques, la dégradation du benzène produit jusqu'à 50% de phénol *[Volkamer et al, 2002]*. Les concentrations en phénol dans l'atmosphère peuvent donc atteindre quelques ppbv. [*Garcia et al, 1992; Yara Moreira dos Santos et al, 2004*].

Les différentes voies de dégradation de ces composés sont soit la photochimie soit leur réaction avec les radicaux OH°, $NO_3°$ ou avec l'ozone.

Le phénol réagit principalement par addition d'un radical OH° sur le cycle aromatique ou par abstraction d'un atome d'hydrogène sur le substituant *[Calvert et al, 2002]*. L'adduit formé par addition du radical OH° peut alors réagir avec O_2 ou NO_2 pour former d'autres COV oxygénés. La constante de vitesse de la réaction entre le phénol et les radicaux OH° est assez bien connue mais les produits de dégradation sont peu connus. L'étude de la dégradation du phénol par les radicaux OH° aura donc pour but de mesurer la

constante de vitesse de cette réaction en chambre de simulation atmosphérique ainsi que de déterminer les produits de cette réaction. Cette étude est présentée dans le chapitre 4.

L'autre composé aromatique oxygéné étudié est le catéchol (ou 1,2-dihydroxybenzène). Il est utilisé dans l'industrie chimique et dans l'industrie photographique principalement. Il est par ailleurs le produit majoritaire de la dégradation du phénol par les radicaux OH°. Les constantes de vitesse de la dégradation de ce composé avec différents oxydants (OH°, Cl, O_3, NO_3°) sont mal connues et les produits de dégradation de ces différentes réactions sont inconnus.

Le but de l'étude de la dégradation de ce composé avec le radical OH° et avec l'atome Cl est dans un premier temps de mesurer la constante de vitesse de leur réaction avec le catéchol puis d'identifier les produits formés lors de celles-ci. L'étude de la dégradation du catéchol est présentée dans le chapitre 5.

2 - LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2 - LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....35

2.1 - LE TUBE À ÉCOULEMENT RAPIDE (TER) 37

2.1.1 - Principe.....37

2.1.2 - Les différents réactifs.....38

2.1.3 – La fluorescence induite par laser.....40

2.1.3.1 - Principe.....41

2.1.3.2 - Les lasers utilisés.....41

2.1.3.3 - Le système de détection.....42

2.2 - LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE.....44

2.2.1 - Description de la chambre de simulation de l'Ecole des Mines de Douai.....44

2.2.1.1 - Description de l'enceinte.....45

2.2.1.2 - Le sac réactionnel.....46

2.2.1.3 - Méthodes d'introduction.....48

2.2.1.4 - Méthodes de prélèvement.....49

2.2.1.4.1 Prélèvement par ligne de prélèvement et boucle à gaz.....49

2.2.1.4.2 - Méthode de prélèvement sur cartouche.....52

2.2.2 Méthode analytique.....52

2.2.2.1 - La chromatographie en phase gazeuse (GC ou CPG).....53

2.2.2.2 - Le détecteur de la spectroscopie IRTF.....53

2.2.2.3 - Le détecteur FID.....54

2.2.2.4 - Le couplage GC-IRTF-FID.....55

2.2.2.5 – Le couplage GC-MS.....59

L'étude de la réactivité des COV avec des radicaux dans l'atmosphère nécessite l'utilisation de techniques expérimentales bien adaptées. Les approches expérimentales utilisées lors de cette thèse sont :

- le tube à écoulement rapide afin de déterminer le rapport de branchement de la réaction entre l'acétone et le radical OH°
- la chambre de simulation atmosphérique afin de mieux représenter les conditions réelles des réactions de dégradation des COV par des oxydants comme OH° et d'identifier le maximum de composés produits.

2.1 - LE TUBE À ÉCOULEMENT RAPIDE (TER)

De précédentes études réalisées sur la réactivité des COV ont montré que les vitesses de réaction entre les COV et les radicaux OH° sont relativement rapides de l'ordre de 10^{-12} $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ *[DeMore et al, 1997]*. Pour étudier des vitesses de réaction de cet ordre de grandeur, le tube à écoulement rapide est une technique d'investigation adaptée. La technique du tube à écoulement et à décharge micro-ondes a été installée au laboratoire Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère de Lille *[Bourmada et al, 1987]*.

Les réactions chimiques sont étudiées à basse pression (pression de l'ordre du Torr). La formation du radical intervenant dans la réaction étudiée (généralement le radical OH°) se fait en continu dans le tube à écoulement rapide grâce à l'utilisation d'une décharge micro-ondes (figure 2-1). Ces radicaux réagissent avec un réactif en grand excès afin de se placer dans des conditions de pseudo-premier ordre; l'ensemble est fortement dilué dans un gaz inerte comme l'hélium et pompé à grande vitesse (≈ 2500 cm s^{-1}). Couplée à plusieurs systèmes de détection, cette technique permet de mesurer les concentrations en radicaux consommés ou formés selon le choix du radical suivi.

2.1.1 - PRINCIPE

Pour mesurer la cinétique d'une réaction, il faut suivre l'évolution de la concentration en une espèce en fonction du temps. Dans la technique du TER, le temps de réaction est modifié par déplacement du point de mélange vis à vis du système de détection (figure 2-1).

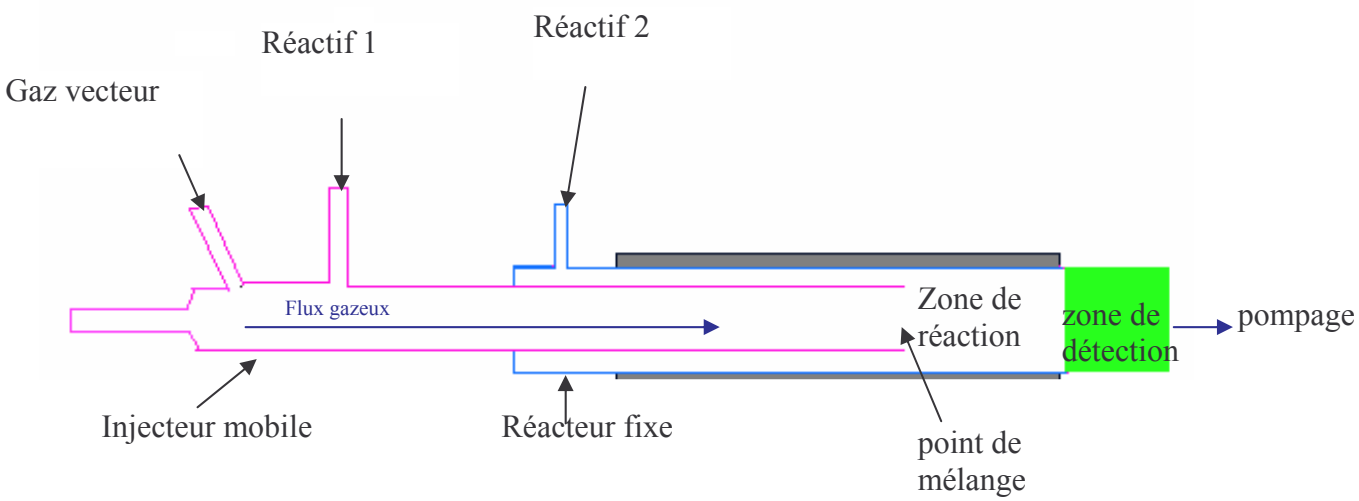


Figure 2-1 : Schéma succinct d'un tube à écoulement rapide

Les dimensions de l'injecteur mobile (en rose) sont une longueur d'environ 1,5 m et un diamètre interne de 16 mm. Le déplacement de cet injecteur permet de faire varier la distance entre le point de mélange et le détecteur de 1 cm à 50 cm (en vert). La réaction étudiée se déroule dans le réacteur fixe (en bleu) d'une longueur de 80 cm et d'un diamètre interne de 24 mm. Le four représenté en gris permet de chauffer la zone réactionnelle lors de l'étude de réactions à des températures supérieures à la température ambiante. A la place du four, un système réfrigérant peut être adapté pour baisser la température de réaction jusqu'à – 30 °C.

2.1.2 - LES DIFFÉRENTS RÉACTIFS

Le réactif (gaz vecteur, réactif 1, réactif 2 sur la figure 2-1) arrive par un distributeur en pyrex (figure 2-2) possédant plusieurs entrées et une sortie vers le tube à écoulement rapide. Les entrées sont connectées :

- soit à une bouteille de gaz comprimé (gaz vecteur He) ;
- soit à un mélange contenu dans un ballon de stockage en verre (CF_4, F_2, NO, NO_2). La composition est connue grâce à la mesure des pressions partielles lors du remplissage ;
- soit à une ampoule en verre contenant le liquide pur (acétone, H_2O). L'acétone aura d'ailleurs été purifiée au préalable par plusieurs dégazages successifs à la température de l'azote liquide (-195°C).

Chaque entrée sur le distributeur possède une vanne d'arrêt. Ce dispositif permet de changer rapidement de réactif à l'intérieur du tube à écoulement rapide en évitant une remise à pression atmosphérique.

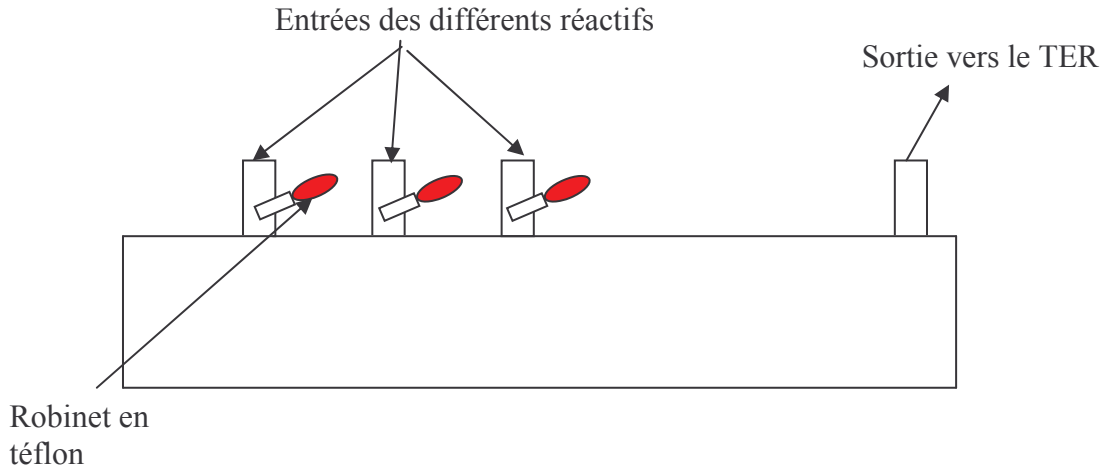


Figure 2-2 : Schéma d'un distributeur en verre

Les gaz et réactifs utilisés présentent les puretés suivantes (annoncées par le fournisseur). Lors de son utilisation, le CF_4 est dilué à 2,5 % dans l'hélium (pureté d'utilisation).

Gaz	Pureté garantie par le fournisseur	Fournisseur	Pureté d'utilisation	Utilisation
Hélium	99,9995%	Air Liquide	99,9995%	Dilution des réactifs et écoulement du réacteur
Difluor (F_2)	5% dans l'hélium	Air Liquide	5% dans l'hélium	Décharge micro-onde
CF_4	99,995%	Air Liquide	2,5% dans l'hélium	Décharge micro-onde
Cl_2	5% dans l'hélium	Air Liquide	5% dans l'hélium	Réactif
acétone	> 99%	Acros Organics	> 99%	Réactif
H_2O	Eau ultrapure	laboratoire	Eau ultrapure	Réactif

Les débits sont régulés :

- par des régulateurs de débit massique dont la linéarité est contrôlée en réalisant des droites d'étalonnage. L'étalonnage dépend du gaz étalon (ici l'hélium) et doit être corrigé en fonction du gaz utilisé lors de l'expérience (fluor, air, azote).
- par une vanne aiguille selon la méthode Pression/Temps décrite ci-après qui est indépendante de la nature du gaz. Cette méthode est utilisée pour vérifier le débit d'acétone injecté dans le TER.

La méthode de mesure Pression/Temps permet une mesure absolue des débits. Dans un ballon de volume connu Ve (étalonnage ballon + tubulure) sous pression réduite proche de celle du réacteur, le gaz est aspiré au débit Q_0 ($cm^3.min^{-1}$) à déterminer et la mesure du temps Δt (s) pour une augmentation de pression donnée Δp (torr), permet alors de calculer le débit envoyé grâce à la formule :

$$p_0 \times Q_0 = \frac{\Delta n}{\Delta t} \times 60 \times R \times T_0$$

avec T_0, p_0 : Conditions normales de température et de pression soit 273 K et 760 Torr

Δn : nombre de molécules correspondant à la variation de pression Δp

R : la constante des gaz parfaits exprimée en Torr cm^3 $molécule^{-1}$ K^{-1} soit $1{,}036 \times 10^{-19}$

En utilisant la loi des gaz parfaits, cela permet d'obtenir une nouvelle équation donnant directement le débit de gaz à déterminer :

$$Q_0 = \frac{\Delta p}{\Delta t} \times \frac{T_0}{T} \times \frac{60 \times V_e}{P_0}$$

avec T : température en K à l'intérieur du tube à écoulement

2.1.3 – LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

Il existe plusieurs techniques de détection des espèces gazeuses qui peuvent être couplées au tube à écoulement rapide :

- la spectrométrie de masse
- la fluorescence de résonance
- la fluorescence induite par laser
- la résonance paramagnétique électronique

Parmi ces techniques de détection, la fluorescence induite par laser a été utilisée. Il s'agit d'une technique non intrusive (pas de perturbation de l'écoulement des gaz donc pas de perturbation de la réaction) qui permet de suivre, dans notre étude, le radical méthylvinoxy par la fluorescence induite par laser.

2.1.3.1 - Principe

Cette technique spectroscopique permet de détecter des espèces fluorescentes plus complexes pour lesquelles la lampe de résonance n'est pas adaptée. Un rayonnement laser est accordé sur une raie d'absorption de l'espèce à détecter (figure 2-3) afin de l'exciter. L'intensité de la fluorescence est, comme dans le cas de la fluorescence de résonance, proportionnelle à la concentration en l'espèce absorbante.

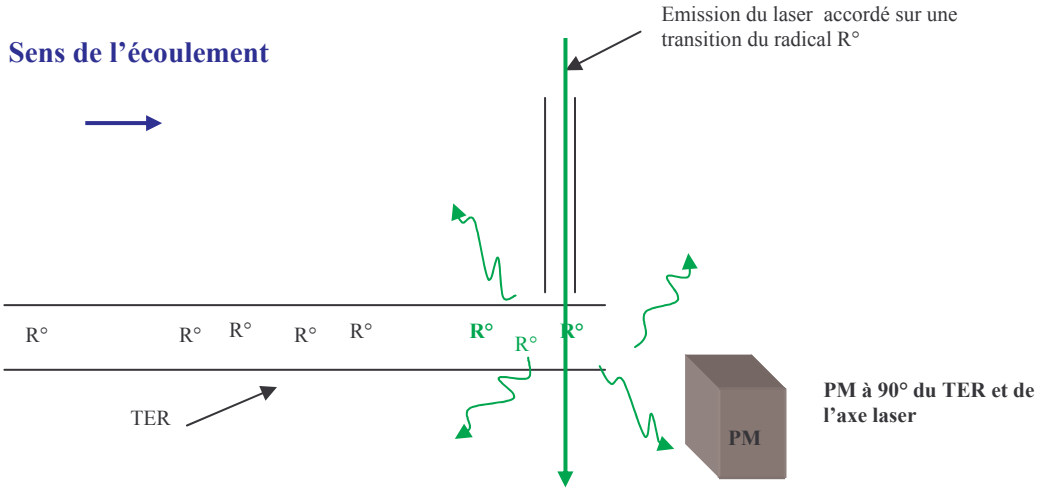


Figure 2- 3 : Schéma de principe de la fluorescence induite par laser

2.1.3.2 - Les lasers utilisés

Pour produire le rayonnement nécessaire à l'émission de la fluorescence, nous disposons d'un laser à colorant (Quantel TDL 50) pompé par un laser YAG (Quantel 981 C). (figure 2-4)

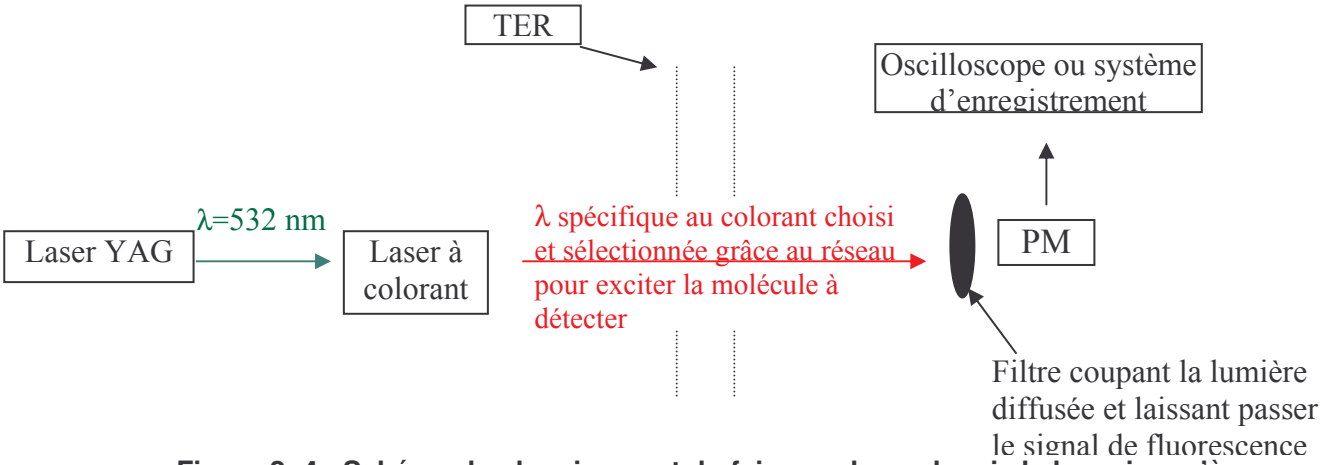


Figure 2- 4 : Schéma du cheminement du faisceau laser depuis le laser jusqu'à l'enregistrement

Le laser YAG (Yttrium-Aluminium-Germanium) délivre un faisceau infrarouge (1064 nm) dont l'énergie est d'environ 1 Joule par impulsion avec une fréquence de tir de 10 Hertz. Un cristal doubleur permet ensuite de doubler l'énergie et d'obtenir la longueur d'onde de ce faisceau à 532 nm. L'énergie obtenue est d'environ 320 mJ par impulsion. Ce faisceau de 1 cm de diamètre sert pour le pompage du laser à colorant.

Le laser à colorant comporte trois parties : l'oscillateur, le préamplificateur, l'amplificateur. Il délivre une gamme de longueurs d'onde spécifique du colorant utilisé. Généralement, cette gamme s'étend sur 20 nm environ et un réseau situé dans la cavité de l'oscillateur sélectionne la longueur d'onde choisie. Cette longueur d'onde sera ensuite amplifiée par une émission stimulée dans le préamplificateur et l'amplificateur. Le colorant utilisé pour cette étude est un mélange de colorant DCM + LDS 698 qui fluoresce après une excitation à 532 nm sur une large bande de 635-655nm. Pour obtenir le rayonnement excitateur du radical méthylvinoxy à 342,6 nm, le faisceau amplifié est dirigé sur un cristal doubleur. Le méthylvinoxy excité à 342,6 nm se désexcite en émettant un rayonnement de fluorescence qu'il faut détecter.

2.1.3.3 - Le système de détection

La fluorescence est collectée à 90° de l'axe laser et du TER par un photomultiplicateur (Hamamatsu R928). Pour réduire l'intensité de la lumière diffusée de l'impulsion laser (beaucoup plus importante que l'intensité de la fluorescence), des filtres interférentiels et/ou passe-haut sont placés devant le photomultiplicateur. Pour l'étude du méthylvinoxy, un filtre passe-haut (λ>360nm) a été placé devant le photomultiplicateur. Le signal de fluorescence amplifié par le photomultiplicateur peut être visualisé sur un oscilloscope. Pour effectuer les mesures, le signal électrique du photomultiplicateur est intégré par un boxcar moyenneur.

Le boxcar permet d'intégrer un signal à un moment donné sur une durée donnée. Ce signal peut également être moyenné. Sur la figure 2-5 sont présentées les différentes étapes d'enregistrement du signal. Le boxcar est déclenché à t=0 par l'impulsion du laser YAG. L'ouverture de la porte électronique de largeur réglable (signal en créneau, courbe rouge) est retardée (jusque t_1) de façon à supprimer au mieux la lumière diffusée du laser (courbe bleue) et ensuite laissée ouverte pendant une durée Δt choisie en fonction de la durée de vie de fluorescence de l'espèce à étudier (courbe rose). L'aire intégrée par le boxcar est représentée par l'aire rose. Cette aire est proportionnelle à la concentration en radicaux.

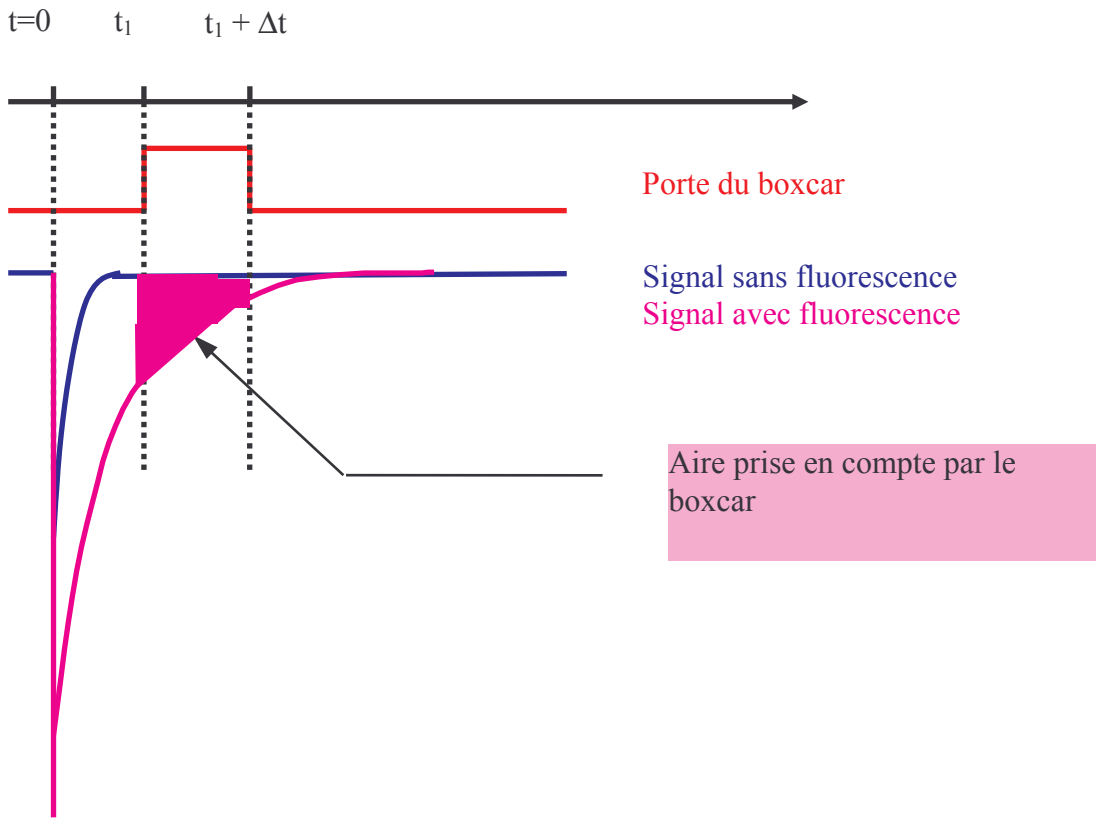


Figure 2-5 : Schéma de la fluorescence et de la porte du boxcar

La technique du tube à écoulement rapide est souvent utilisée pour déterminer des constantes de vitesse absolues. Cependant, dans l'étude de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH°, cette technique a été utilisée pour mesurer un rapport de branchement. Les détails expliquant la méthode d'étude du rapport de branchement sont exposés dans le chapitre 3.

2.2 - LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE

La chambre de simulation atmosphérique est essentiellement utilisée pour réaliser des études mécanistiques de réactions d'intérêt atmosphérique. Ces études permettent de suivre l'évolution des produits stables lors d'une réaction.

2.2.1 - DESCRIPTION DE LA CHAMBRE DE SIMULATION DE L'ECOLE DES MINES DE DOUAI

La chambre de simulation atmosphérique de l'Ecole des Mines de Douai est composée d'une enceinte en bois, d'un sac réactionnel en Téflon et de lignes d'introduction et de prélèvement connectées à différents dispositifs analytiques généralement basées sur la chromatographie en phase gazeuse. Deux chambres de simulation atmosphérique similaires, en enceinte Téflon souple, existent déjà en France au LISA, Université Paris VII *[Picquet, 2000]* ainsi qu'au LCSR d'Orléans *[Magneron, 2001]*. Une enceinte européenne (EUPHORE : EUropéan PhotoREactor) en Téflon souple de grande contenance (200 m^3) est installée à Valencia (Espagne).

Figure 2-6 : Photos de la chambre de simulation EUPHORE (irradiation naturelle) à gauche et de la chambre de simulation atmosphérique de l'EMD à droite

2.2.1.1 - Description de l'enceinte

Il s'agit d'une enceinte parallélépipédique en bois de dimension 1,20 × 1,20 × 1,00m. L'enceinte dispose d'une porte qui permet à l'utilisateur de vérifier le remplissage et le vidage de l'enceinte (figures 2-6 et 2-7, annexe 1) *[Gueguen, 1999]*.

Cette enceinte est équipée de :

- 6 tubes fluorescents (Philips TMX 204 LS de longueur 90 cm et la puissance constructeur est de 30 W) dont la longueur d'onde maximale d'émission est 254 nm. Le spectre émis est alors celui d'un rayonnement ultra violet (UV).
- 6 autres tubes fluorescents (Philips, TMX 200 LS de longueur 60 cm et la puissance constructeur est de 18 W) dont la longueur d'onde maximale d'émission est de 365 nm (figure 2-7).

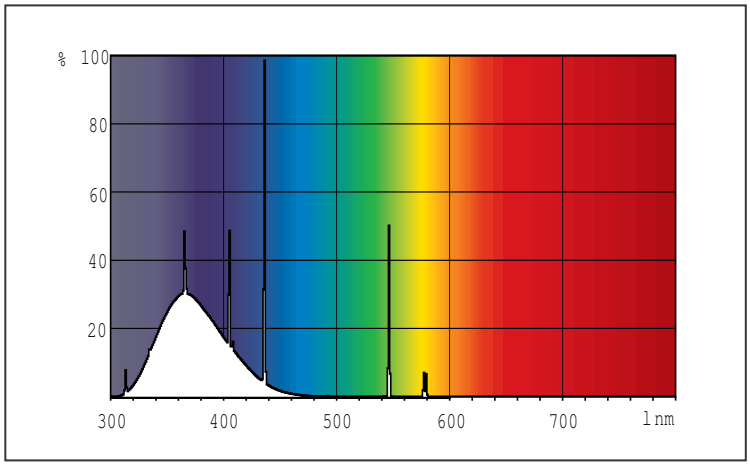


Figure 2-7 : Spectres des tubes fluorescents centrés sur 365 nm

Ces tubes fluorescents sont disposés sur deux des faces internes de la chambre en alternance, afin de répartir le rayonnement émis de manière homogène sur l'ensemble du volume de l'enceinte (figure 2-8). Des interrupteurs permettent de choisir le type et le nombre de tubes à allumer et donc de faire varier l'intensité lumineuse à l'intérieur de la chambre de simulation atmosphérique. Les faces internes de cette enceinte sont tapissées d'un revêtement d'aluminium qui permet une réflexion maximale des rayonnements.

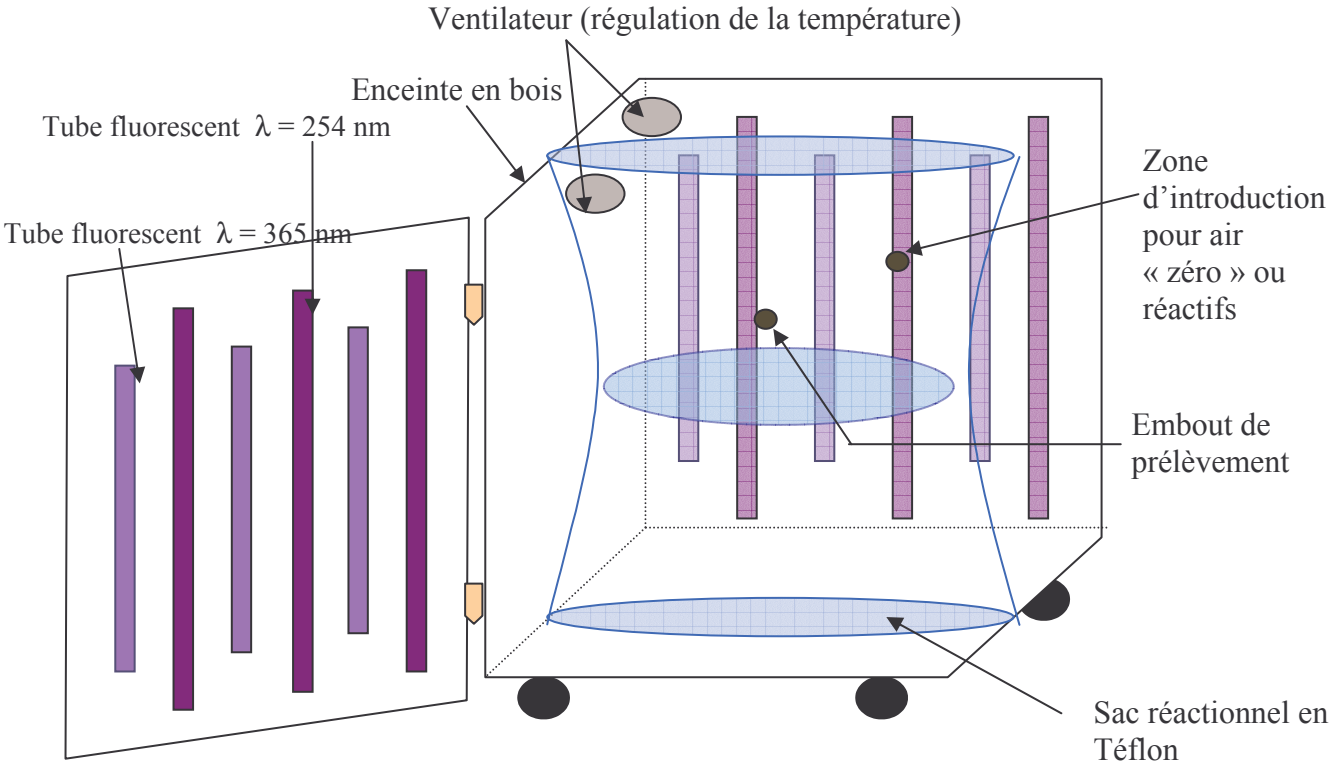


Figure 2-8 : Schéma de la chambre de simulation atmosphérique

Le fonctionnement des tubes fluorescents induit une augmentation de température qui est limitée à moins de 5°C au-dessus de la température ambiante à l'aide de deux ventilateurs d'une capacité totale de 180 m^3/h. Un thermocouple placé à l'intérieur de l'enceinte permet de mesurer la température lors des expériences.

2.2.1.2 - Le sac réactionnel

Le sac réactionnel utilisé lors des expériences (figure 2-8) est fabriqué au laboratoire par thermosoudage d'un film Téflon FEP. Ce film possède les caractéristiques suivantes : une épaisseur de 50 µm, une largeur de 1,22 m, la longueur étant quant à elle choisie de façon à

fabriquer une enceinte d'une contenance moyenne de 300 litres. Le rapport surface / volume est d'environ 9 m^{-1} (tableau 2-1). Un rapport surface / volume faible permet de limiter l'interaction entre les parois et les molécules se trouvant à l'intérieur de l'enceinte Téflon (pertes aux parois, désactivation de radicaux …). Comme évoqué précédemment, plusieurs enceintes de ce type existent. Un tableau évoquant les comparaisons entre les différentes enceintes est décrit ci-dessous (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Comparaison de notre enceinte réactionnelle par rapport à d'autres enceintes souples (en Téflon) :

	LCSR Orléans *[Magneron, 2001]*	LISA Paris *[Picquet, 2000]*	EUPHORE Valencia Rapport Euphore *[Becker et al, 1996]*	EMD
Volume	150 à 200 L	≈ 250 L	200 m^3	250 à 300 L
Rapport S/V (en m^{-1})	17	8	1	9
Irradiation	Artificielle tubes fluorescents centrés sur 254 et 365 nm	Artificielle tubes fluorescents centrés sur 420nm, 360 nm, 320nm, 254nm	Naturelle	Artificielle tubes fluorescents centrés sur 254 et 365 nm
Techniques d'analyse disponibles	CPG/FID-MS, IRTF externe	CPG / FID, HPLC	IRTF *in situ*, CPG/FID, CPG/ECD, HPLC	CPG / IRTF-FID, CPG/MS

Le Téflon a été choisi car il est largement transparent à la lumière émise par les tubes fluorescents équipant l'enceinte : plus de 80% de transmission à 254 nm et 95% à 365 nm *[Kelly, 1982]*. Selon certains auteurs, un des avantages par rapport aux chambres dont la surface est en verre ou en quartz pourrait être son inertie chimique *[Killus et Whitten, 1990]*. Des réactions hétérogènes aux parois en verre peuvent se produire et représenter un réel inconvénient pour des mesures cinétiques. Il faut cependant noter que certaines réactions hétérogènes peuvent se produire dans les chambres réactionnelles en Téflon comme la formation de HONO à partir de NO, H_2O et HNO_3 *[Besemer and Nieboer, 1985]*.

A chaque fabrication d'un nouveau sac réactionnel, l'étanchéité est vérifiée en injectant de l'hélium et en contrôlant la totalité des soudures à l'aide d'un détecteur très sensible à l'hélium (Restek Leak Detective). S'il n'est pas étanche, une seconde soudure est effectuée à

l'endroit de la fuite. Le volume réactionnel exact est déterminé à partir de la durée de remplissage avec l'air zéro (air fourni par un générateur en air zéro) dont le débit est contrôlé avec un régulateur de débit massique, la pression a l'intérieur de l'enceinte étant égale à la pression atmosphérique. Le sac est maintenu au milieu de la chambre de simulation par des crochets fixés à ses quatre coins; en fin de remplissage, il présente une forme « d'oreiller ». Il est équipé de deux embouts étanches permettant pour l'un le remplissage et l'introduction des réactifs, pour l'autre le prélèvement des produits.

Les avantages de notre enceinte sont la simplicité de fabrication et d'utilisation, les coûts de fabrication et de fonctionnement beaucoup moins importants que ceux d'une chambre réactionnelle à irradiation naturelle ou d'une chambre en pyrex ou en quartz. Son originalité réside dans la technique d'analyse GC-IRTF-FID couplée à la chambre de simulation atmosphérique.

2.2.1.3 - Méthodes d'introduction

L'introduction de COV dans la chambre est réalisée de plusieurs façons suivant l'état physique (solide, liquide, gaz) du composé étudié. L'injection de composés gazeux se fait par utilisation d'une seringue à gaz. Le composé est introduit dans le flux d'alimentation de la chambre en air « zéro » par l'intermédiaire d'un septum (figure 2-9).

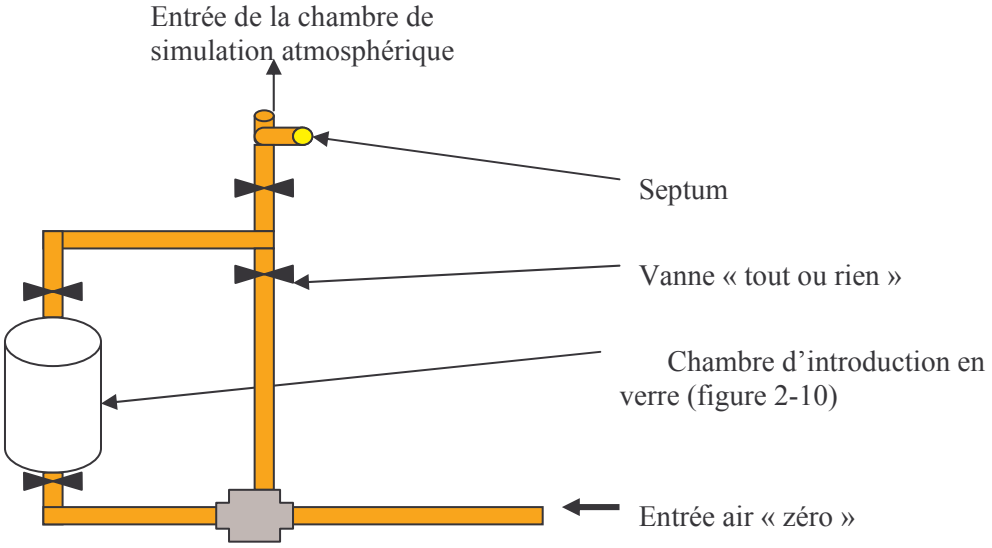


Figure 2-9 : Système d'introduction des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique

L'injection d'un composé liquide ou solide est réalisée en utilisant une chambre d'introduction en verre chauffée et sous vide au moment de l'injection. Cette méthode permet de vaporiser un échantillon liquide (Annexe 2 : procédures d'utilisation de la chambre de simulation). L'échantillon solide est préalablement liquéfié par chauffage ou mis en solution puis vaporisé selon la même procédure.

Cette chambre d'introduction de volume 371,2 mL (figure 2-10), est équipé d'un septum permettant l'introduction de liquides en petite quantité et d'un doigt en verre permettant l'introduction de solide.

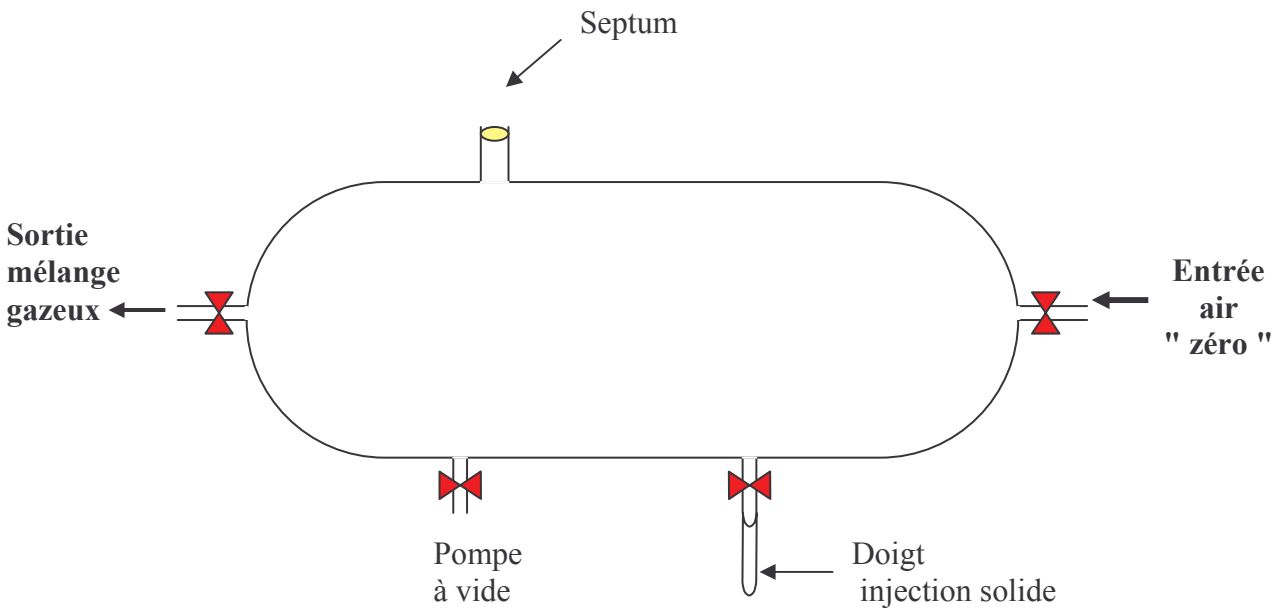


Figure 2-10 : Schéma de la chambre d'introduction des composés liquides et solides

2.2.1.4 - Méthodes de prélèvement

Deux méthodes de prélèvement ont été utilisées : la première consiste à prélever un échantillon par l'intermédiaire d'une ligne de prélèvement et d'une boucle à gaz et la seconde consiste à piéger les composés sur une cartouche remplie d'adsorbants.

2.2.1.4.1 Prélèvement par ligne de prélèvement et boucle à gaz

Lorsque les composés présents dans la chambre de simulation atmosphérique sont suffisamment volatils, le prélèvement est effectué à l'aide d'une ligne de prélèvement en acier inoxydable recouvert intérieurement de verre (silcosteel) connectée à l'embout de prélèvement. Ce dispositif a été utilisé lors de l'étude de la dégradation de l'acétone par les radicaux OH°.

Le système d'échantillonnage est constitué d'une boucle à gaz de 20 mL et d'une vanne 6 voies. Le remplissage de la boucle s'effectue par aspiration de l'échantillon à un débit de 50 $cm^3.min^{-1}$ à l'aide d'un régulateur de débit massique et d'une pompe. L'injection du gaz contenu dans la boucle à gaz dans le système analytique est effectuée en commutant la vanne six voies en mode injection (figure 2-11). Afin d'obtenir une injection ponctuelle, le système d'échantillonnage a été complété par un système de préconcentration : un injecteur TCT (thermal desorption and cold trap) de la société Chrompack. Il est constitué de deux parties différentes :

- un four (partie haute) permettant la désorption de cartouches d'adsorbants dont la température peut atteindre 300°C. Dans le cas présent, une cartouche en verre vide servant de simple ligne de transfert est installée dans le four.

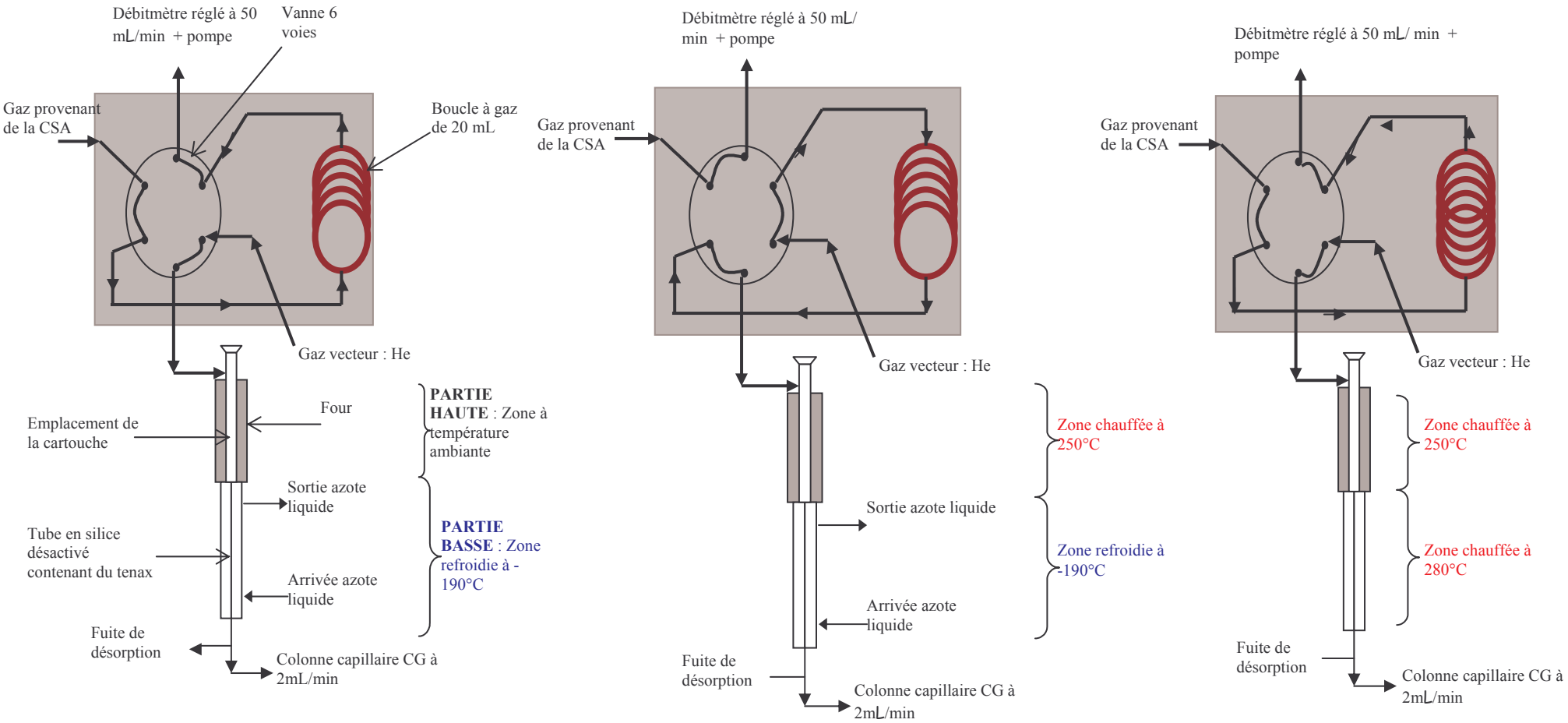
- un piège froid (partie basse) permettant une cryofocalisation des composés. Il est constitué d'un tube de silice désactivée de diamètre interne 0,53 mm rempli d'une très faible quantité de Tenax (adsorbant permettant une meilleure rétention des composés étudiés) ou de billes de verre ; la longueur de ce tube est d'environ 30 cm. Il peut être refroidi jusque - 190°C par de l'azote liquide, et chauffé jusque 300 °C.

Ce système fonctionne en trois étapes distinctes (figure 2-11):

1ère étape : remplissage de la boucle à gaz à un débit constant contrôlé à l'aide d'un régulateur de débit massique. Durant cette étape a lieu le refroidissement de la partie basse de l'injecteur à –190°C.

2ème étape : injection du contenu de la boucle dans le TCT, la partie haute est chauffée au minimum à 150°C et au maximum à 250°C afin d'éviter un dépôt des composés pendant que la partie basse est maintenue à -190°C afin de concentrer dans un petit volume les COV au niveau de cette partie.

3ème étape : chauffage très rapide (9°C / sec) de la partie basse de l'injecteur de -190°C à 280°C ce qui permet une injection flash de l'ensemble des composés retenus, du piège cryogénique vers la colonne capillaire.



1ère étape : Remplissage de la boucle + piégeage

2nd étape : Injection du gaz de la boucle à gaz dans le TCT + piégeage

3ème étape : Injection dans la colonne des composés piégés à l'étape précédente

Figure 2-11 : Schéma d'utilisation de la vanne six voies et du TCT

Ce prélèvement est réalisé selon une procédure précise détaillée en annexe 2. De plus, il a été montré précédemment *[Crunaire, 2002]* que le meilleur rapport (durée de prélèvement / concentration suffisante pour réaliser une analyse) était l'échantillonnage d'un volume de gaz égal à deux fois celui de la boucle à gaz (2 × 20 mL). En effet, pour mesurer une cinétique de réaction, la durée de prélèvement doit être suffisamment courte pour permettre un échantillonnage homogène du milieu réactionnel mais suffisamment longue pour mesurer des concentrations en composés supérieures aux limites de détection (quelques centaines de ppbv). Dans nos conditions expérimentales, cette durée est généralement de 6 minutes. La durée d'analyse GC étant de 20 minutes (analyse + refroidissement du GC), un prélèvement peut être effectué toutes les 20 minutes lors de l'étude de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH°.

2.2.1.4.2 - Méthode de prélèvement sur cartouche

Une autre méthode de prélèvement mise en place consiste à prélever un échantillon du mélange réactionnel sur une cartouche adsorbante fixée directement sur l'embout de prélèvement. Cette méthode a été mise en place pour permettre la quantification des composés qui se déposent très facilement sur les parois des tubes et des connexions afin de limiter leur perte. Elle a été appliquée aux études sur les composés aromatiques oxygénés.

Le volume prélevé est beaucoup plus important (au minimum 2,4 L) que celui échantillonné à l'aide d'une boucle à gaz (≈ 40 mL). Par ailleurs, le débit de prélèvement a été limité à quelques centaines de mL. min^{-1} afin d'obtenir un débit constant et reproductible dans le temps. Les cartouches d'adsorbants préparées à l'EMD sont des cartouches Chrompack adaptables sur le TCT qui contiennent 120 mg de carbotrap B et 50 mg de carbosieve S-III pour l'étude de la réaction phénol + OH° et de 150 mg de carbotrap B et 50 mg de carbosieve S-III pour l'étude des réactions de dégradations du catéchol.

2.2.2 MÉTHODE ANALYTIQUE

La méthode analytique choisie est la chromatographie en phase gazeuse pour la séparation des composés, couplée à deux détecteurs : la spectroscopie IRTF (spectromètre infrarouge à transformée de Fourier) et le FID (détecteur à ionisation de flamme). Ces détecteurs ont été choisis d'une part pour quantifier les concentrations en réactifs au fur et à mesure de l'avancement d'une réaction et d'autre part pour identifier les différents produits formés.

2.2.2.1 - La chromatographie en phase gazeuse (GC ou CPG)

Cette technique d'analyse permet la séparation en phase gazeuse de composés d'un mélange complexe en utilisant un programme de température adapté.

Dans un premier temps, l'échantillon est introduit dans la colonne du chromatographe (Varian modèle 3300) par l'intermédiaire d'un injecteur boucle à gaz/TCT dont la description a été présentée dans le paragraphe précédent. L'échantillon est élué à travers la colonne capillaire apolaire (CP SIL 5CB d'une longueur de 50 m et d'un diamètre interne de 0,32 mm) bien adaptée à la séparation des COV étudiés. La colonne est chauffée par l'intermédiaire d'un four dont la variation de température est programmable.

2.2.2.2 - Le détecteur de la spectroscopie IRTF

Les composés élués sont transférés vers le spectromètre infrarouge (Nicolet Magnat IR 550) par une ligne de transfert chauffée. Ils arrivent alors dans la cellule (lightpipe) où ils sont analysés par spectroscopie IRTF. La spectroscopie IRTF est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Un interféromètre de Michelson composé d'une lame séparatrice en KBr permet le partage du faisceau incident en deux faisceaux. Le premier se réfléchit sur un miroir fixe et le second sur un miroir mobile, leur chemin optique est donc différent. En se recombinant, les faisceaux forment donc un interférogramme qui va être traité par l'outil mathématique transformée de Fourier pour obtenir un spectre infrarouge.

Toutes les 1,2 secondes, le logiciel enregistre un spectre moyen provenant de la transformée de Fourier de 15 interférogrammes. La résolution spectrale est de 16 cm^{-1}. Chaque spectre est intégré et converti par le logiciel OMNIC (méthode de reconstruction Gram-Schmidt = méthode d'intégration sur la totalité du spectre) en un point sur le chromatogramme ayant pour abscisse le temps et pour ordonnée une réponse infrarouge relative.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le composé analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Des bibliothèques de spectres permettent également l'identification des composés. Dans notre cas, les bibliothèques utilisées sont la bibliothèque Nicolet Vapor Phase, la bibliothèque Aldrich Vapor Phase sample library et une bibliothèque personnelle dans laquelle nous

avons introduit les spectres de certains composés inconnus par ces deux bibliothèques (les spectres de notre bibliothèque ont été réalisés en réalisant le spectre du composé pur).

Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique dépend de la masse du composé responsable de l'absorption.

Dans notre cas, l'échantillon est analysé dans une cellule (lightpipe) constitué d'un capillaire en verre borosilicaté de diamètre interne compris entre 100 et 200 µm dont les faces internes sont recouvertes d'une fine couche d'or. Ce revêtement réfléchit le rayonnement infrarouge le long du capillaire, ainsi le chemin optique peut atteindre jusqu'à dix fois la longueur du capillaire ce qui permet d'améliorer significativement les limites de détection et d'identification. Cependant, la longueur du lightpipe de l'ordre de quelques centimètres dans le spectromètre à infrarouge utilisé limite le chemin optique ; par conséquent les limites de détection obtenues restent élevées pour certains composés (quelques centaines de ppbv, 270 ppbv pour l'acide acétique et 480 ppbv pour le phénol).

Les avantages de cette technique sont les suivants *[Ragunathan et al, 1999]* :

- identification des pics chromatographiques présents
- identification d'isomères
- méthode non-destructrice des composés

Ces avantages sont très importants car ils vont nous permettre d'identifier les composés stables présents lors des réactions se déroulant dans la chambre de simulation atmosphérique.

L'inconvénient majeur de cette technique est le manque de sensibilité. Il est donc important de coupler cette technique d'analyse qui permet l'identification des composés à une autre technique plus sensible.

2.2.2.3 - Le détecteur FID

Le détecteur FID est constitué d'une flamme détruisant les composés, d'une électrode de polarisation circulaire les ionisant et d'une électrode de détection cylindrique. Ces ions font varier le potentiel du FID entre la flamme et l'électrode de référence. L'enregistrement des variations du signal électrique en fonction du temps constitue le chromatogramme *[Tranchant, 1982]*.

Cette technique très sensible permet d'obtenir des limites de détection de l'ordre du nanogramme correspondant à quelques ppbv de composés carbonés dans nos conditions

expérimentales. Cette sensibilité est moindre en ce qui concerne les composés oxygénés ; à titre d'exemple la limite de détection de l'acétone est de 70 ppbv.

L'identification des composés élués n'est permise que par la comparaison des temps de rétention. Des injections préalables de composés purs sont donc nécessaires pour déterminer les temps de rétention des composés. L'idée est donc d'associer ces deux techniques de détection que sont l'IRTF et le FID.

2.2.2.4 - Le couplage GC-IRTF-FID

L'évolution des réactions est suivie par l'analyse chromatographique (GC-IRTF-FID) d'échantillons du milieu réactionnel prélevés de façon séquentielle.

Le couplage GC-IRTF-FID a été réalisé préalablement *[Crunaire, 2002]*. La spectrométrie infrarouge ne dégradant pas les composés, il est possible de monter en série le détecteur IRTF puis le détecteur FID (figure 2-12). Les limites de détection sont alors de l'ordre de quelques dizaines de ppbv grâce au FID et une bonne identification est obtenue grâce à l'IRTF.

Deux chromatogrammes sont ainsi obtenus. Ils fournissent des informations complémentaires : l'IRTF permet l'identification des composés élués et la quantification de certains composés; le FID permet, par sa meilleure sensibilité, de quantifier plus précisément la plupart des composés. Par ailleurs, certains composés ont une réponse plus importante en infrarouge qu'en FID, ce sont des composés comme le NO_2 (non détecté par le FID), l'acide acétique. Pour ce dernier composé qui possède une bande infrarouge très intense, la méthode Chemigram 1600-1900 cm^{-1} permet de le quantifier de manière plus sensible qu'en détection FID.

A la différence de la méthode de reconstruction Gram-Schmidt permettant la reconstruction du chromatogramme sur la totalité de la bande spectrale, la méthode chemigram permet la reconstruction du chromatogramme sur une bande spectrale limitée choisie par l'utilisateur. Cette méthode permet une augmentation nette du rapport signal / bruit. En dessous de chaque chromatogramme Gram-Schmidt ou reconstitué, les spectres infrarouges 600 – 4000 cm^{-1} sont présentés en fonction du temps d'élution.

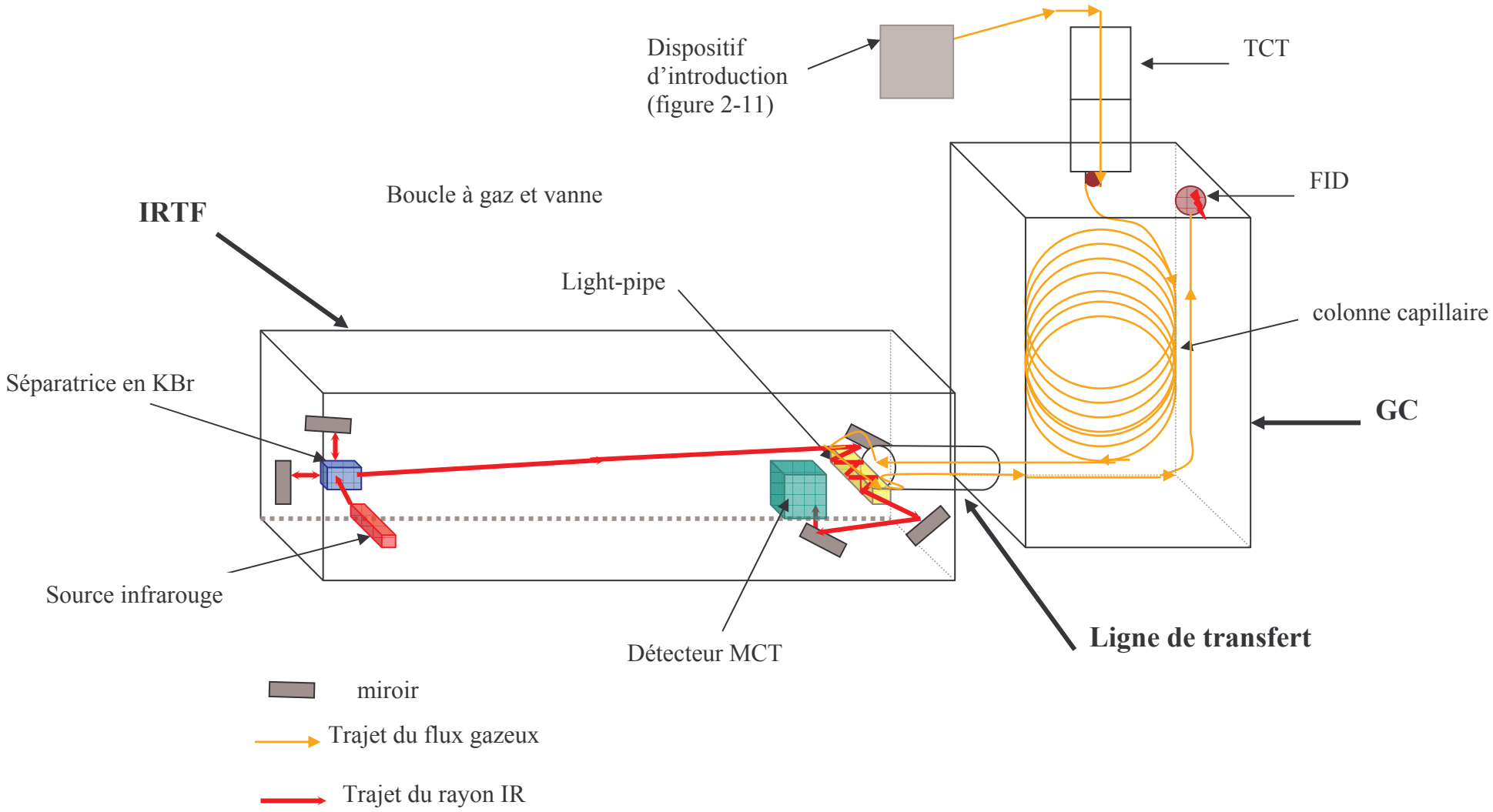


Figure 2-12 : Schéma du GC-IRTF-FID

Un exemple est présenté figure 2-13 pour l'acide acétique avec la bande 1600-1900 cm^{-1}. La méthode de reconstruction Gram-Schmidt est effectuée pour l'ensemble de la gamme infrarouge 600 - 4000 cm^{-1}.

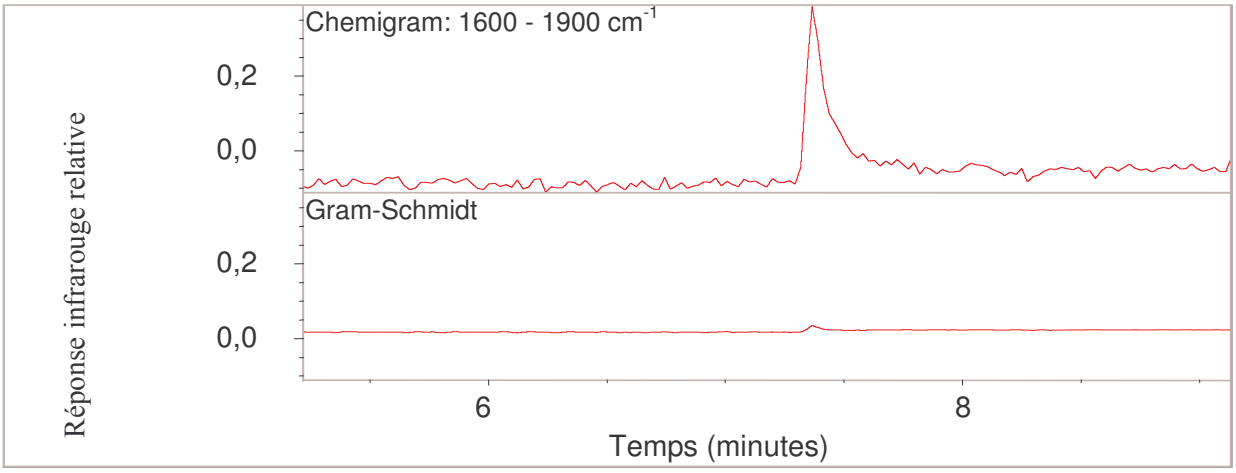
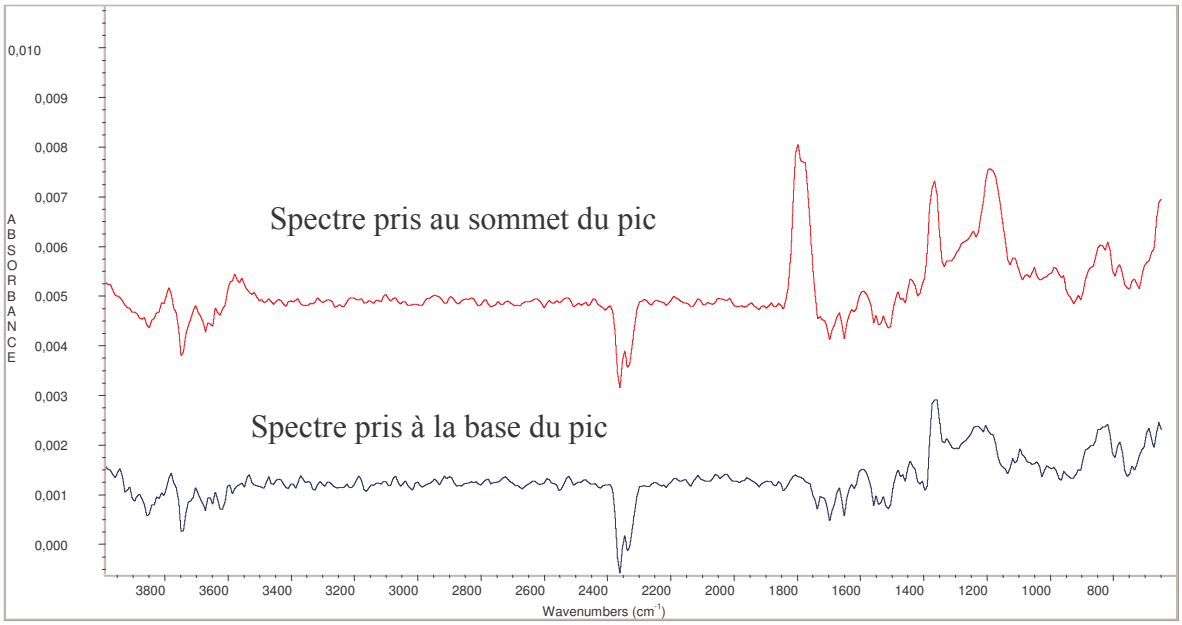


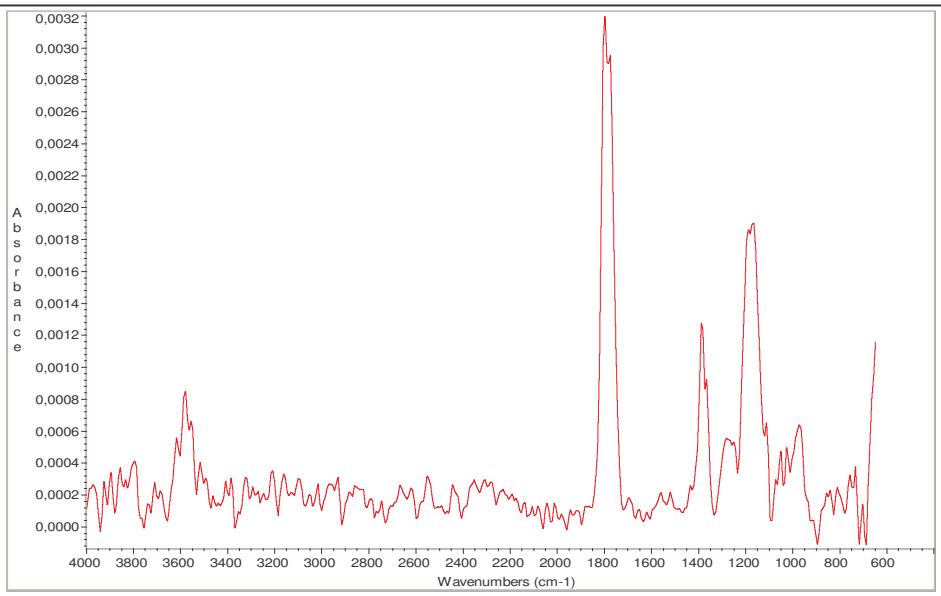
Figure 2-13 : Chromatogrammes reconstruits suivant les méthodes Chemigram 1600-1900 cm^{-1} et Gram-Schmidt

L'identification d'un composé en IRTF est réalisée de la façon suivante :

- le spectre IR pris à la base du pic chromatographique (bruit de fond) est soustrait à celui pris au sommet du pic (figure 2-14 a): un spectre plus pur est obtenu (figure 2-14 b);



a



b

Figure 2-14 : a : spectres pris au sommet et à la base du pic chromatographique ; b : spectre plus pur obtenu ;

- ce spectre est confronté aux spectres disponibles dans les bibliothèques du logiciel. Si le spectre obtenu a la même empreinte que le spectre des bibliothèques et que l'indice de comparaison fourni par le logiciel est supérieur à 80%, alors le composé recherché peut être considéré comme identifié (figure 2-15).

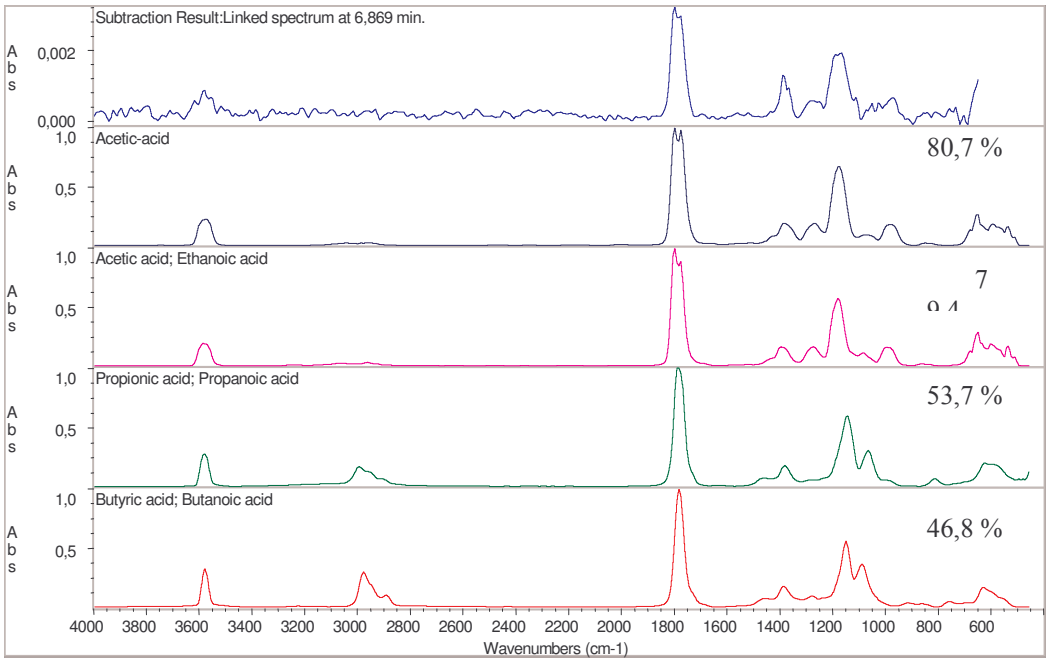


Figure 2-15 : Résultats de la recherche en bibliothèque

2.2.2.5 – Le couplage GC-MS

Ce couplage s'effectue entre un chromatographe et un spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse utilisé est un spectromètre Thermofinnigan Trace DSQ quadripolaire, couplé avec un thermodésorbeur de cartouche Perkin-Elmer ATD 400. La séparation des composés du mélange réactionnel s'effectue par l'intermédiaire d'une colonne CP-SIL- 8 CB de 50 m et de diamètre interne 0,32 mm.

L'ATD 400 fonctionne avec des cartouches Perkin – Elmer de diamètre interne de 5 mm et de longueur 9 cm. Ces cartouches ont été remplies par nos soins de 150 mg de carbopack B. Elles ont été conditionnées pendant au moins 24 heures à 290°C sous un débit d'azote de 80 $mL.min^{-1}$. L'échantillonnage a lieu de la même façon qu'avec les autres cartouches (paragraphe 2.2.1.4.2) avec une durée de prélèvement (≈ 2 min) plus courte afin d'éviter une saturation du détecteur.

La thermodésorption des cartouches sur l'ATD se divise en deux étapes :

- thermodésorption à 350 °C pendant 10 minutes et adsorption des composés sur le piège de l'ATD maintenu à 10°C (piège composé de deux adsorbants : carbosieve III et carbotrap B)
- chauffage du piège de l'ATD à 290°C pendant 15 minutes et injection flash des composés dans le chromatographe.

Cette technique a été utilisée une seule fois lors de l'étude de la dégradation du phénol par les radicaux OH° (chapitre 4).

3 – LA REACTION ACETONE + OH°

3 – LA REACTION ACETONE + OH° 61

3.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 66
3.1.1 - Publications de calculs théoriques 67
3.1.2 - Publications de résultats expérimentaux 68
3.2 - ETUDE DU RAPPORT DE BRANCHEMENT DE LA RÉACTION OH° +ACÉTONE AVEC LA TECHNIQUE DU TUBE À ÉCOULEMENT RAPIDE 71
3.2.1 - Dispositif expérimental 71
3.2.2 - Principe de la méthode d'analyse 74
3.2.3 - Méthode d'analyse 75
3.2.3.1 - Etablissement de l'équation d'analyse des valeurs expérimentales 75
3.2.3.2 - Détermination de la valeur de R_F 77
3.2.3.3 - Equation d'analyse finale 77
3.2.4 - Résultats 78
3.2.4.1 - Détermination du rapport R_{OH} 78
3.2.4.2 - Estimation supplémentaire du rapport de branchement 80
3.2.5 - Conclusion 81
3.3 - ETUDE DU RAPPORT DE BRANCHEMENT DE LA RÉACTION ACÉTONE + OH° AVEC LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE 82
3.3.1 - Réaction entre l'acétone et les radicaux OH° : rapport de branchement de la voie (1b) 82
3.3.2 - Conditions expérimentales 83
3.3.3 - Premiers tests 84
3.3.3.1 - Choix des détecteurs 85
3.3.3.2 - Etalonnage des différents détecteurs en phase liquide 86
3.3.3.3 - Détermination de la limite de détection de l'acide acétique 86
3.3.3.4 - Vérification de l'étalonnage et de la limite de détection en phase gazeuse 87
3.3.3.5 - Stabilité de l'acétone dans l'enceinte réactionnelle 89
3.3.3.6 - Stabilité de l'acide acétique sous rayonnement fluorescent centré à 365 nm. 91
3.3.4 - Résultats obtenus lors de l'étude de la réaction acétone + OH° en chambre de simulation atmosphérique 91
3.3.4.1 - Identification des composés présents 92
3.3.4.2 - Conclusion 94
3.3.5 - Expériences complémentaires. 97
3.3.5.1 - Réaction entre $CH_3C(O)CH_3$ et Cl 97
3.3.5.1.1 – Résultats obtenus sans inhibiteur de radicaux OH° 98
3.3.5.1.2 - Avec inhibiteur de radicaux OH° 100
3.3.5.2 - Acétone + HONO 102
3.3.5.3 - Influence du rapport S/V de l'enceinte réactionnelle 102
3.3.5.4 - Etude de la réaction acétone + OH° dans une chambre de simulation en verre 103
3.3.5.4.1 - Description du matériel 103
3.3.5.4.2 - Description des expériences 104
3.3.5.4.3 - Conclusion 105
3.4 – CONCLUSION 105

Les sources d'émission de l'acétone dans l'atmosphère sont très diverses *[Singh et al, 1994; Jacob et al, 1995]*:

- végétation terrestre (34,7 %)
- échanges entre l'océan et l'atmosphère (28,3%)
- oxydation atmosphérique d'isoalcanes (propane, isobutane, isopentane) (22 %)
- oxydation atmosphérique de monoterpènes et de méthylbuténol (7,4%)
- feux de biomasse (4,6 %)
- décomposition de plantes (2,1%)
- utilisation de solvants et les émissions automobiles (1,1 % des émissions)

Ces émissions ont lieu sur l'ensemble du globe *[Jacob et al, 2002]*. La dégradation de l'acétone provoque un impact environnemental important. En effet, dans la moyenne et haute troposphère, ce composé est photolysé sous l'action du rayonnement solaire.

Photodissociation de l'acétone dans la moyenne et haute troposphère :

$CH_3C(O)CH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3C(O)° + CH_3°$ ($\lambda < 290$ nm)

$CH_3C(O)CH_3 \xrightarrow{h\nu} 2\ CH_3° + CO$ ($\lambda < 240$ nm)

$CH_3C(O)° + O_2 \rightarrow CH_3C(O)O_2°$

$CH_3° + O_2 \rightarrow CH_3O_2°$

$CH_3C(O)O_2° + NO_2 + M \leftrightarrows CH_3C(O)O_2NO_2 + M$

(PAN)

Il forme les radicaux méthylperoxy ($CH_3O_2°$) et peroxyacetyl ($CH_3C(O)O_2°$). Ce dernier radical peut alors en réagissant avec du dioxyde d'azote (NO_2) produire du PAN (peroxyacétylnitrate). Le PAN est d'autant plus stable que la température est basse (τ = 40 min à 298 K et τ = 2 jours à 273 K). Il constitue de plus une réserve de NO_2 dans l'atmosphère *[Singh et al, 1995]* et peut être transportée sur de longues distances. En effet, son principal puits dans la troposphère est une réaction de thermolyse, qui régénère le dioxyde d'azote (NO_2) : $CH_2C(O)O_2NO_2 + M \leftrightarrows CH_3C(O)O_2° + NO_2 + M$ *[Jacob, 2000]*.

Les effets du PAN sont importants sur la chimie des composés azotés et par voie de conséquence sur l'ozone (figure 1-4). De plus cette molécule a des effets toxiques pour la

majorité des plantes *[Cape et al, 2003]*. Le PAN, produit de dégradation de l'acétone, provoque donc des effets qui peuvent être nocifs pour l'environnement et pour la santé.

De plus, au cours du mécanisme de dégradation de l'acétone, des radicaux OH° et HO_2° sont produits (production de 3 radicaux HO_x (HO_2° + OH°) pour la photolyse d'une molécule d'acétone lorsque la concentration en NO_x atteint 1 ppbv, production d'un radical HO_2° pour la photolyse d'une molécule d'acétone lorsque la concentration en NO_x atteint 10 pptv *[Folkins et al, 2000]*). Or ces radicaux (OH° et HO_2°) font partie du principal cycle de production d'ozone troposphérique *[Folkins et al, 2000 ; Brühl et al, 2000]* et sont les oxydants principaux de la troposphère. La dégradation de l'acétone a donc une influence directe sur la capacité oxydante de la troposphère *[Arnold et al, 1997]*.

Des mesures récentes *[Singh et al, 1994 ; Arnold et al, 1997; Jacob et al, 2002]* ont montré des concentrations assez élevées en acétone dans la haute troposphère-basse stratosphère, en moyenne 1 ppbv. Lors de quelques campagnes de mesure à proximité de forêts de résineux *[Goldstein et al, 2000]*, des concentrations en acétone dans la troposphère pouvant atteindre 8 ppbv ont été mesurées.

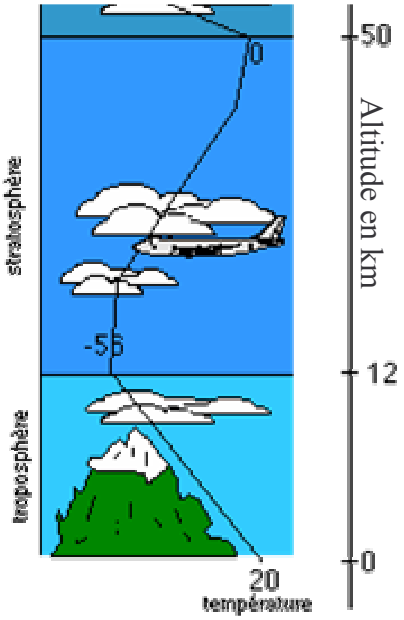
Les deux principales voies de dégradation de l'acétone sont sa photo-décomposition et sa réaction avec le radical OH° (figure 3-1) *[Gierczak et al, 1998 ; Aloisio et al, 2000]*.

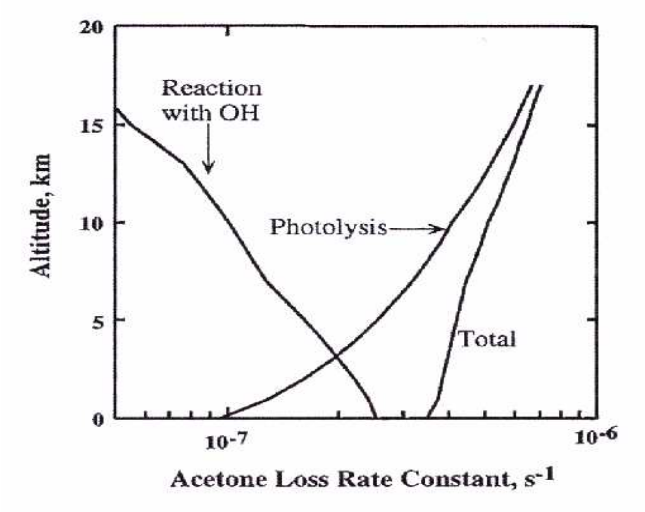
Photodissociation de l'acétone : (présentée page précédente)

Réaction de l'acétone avec le radical OH° :

Abstraction $OH° + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_3C(O)CH_2° + H_2O$ (1a)

Addition-élimination $\rightarrow CH_3° + CH_3C(O)OH$ (1b)





3-1 a *[CITEPA]* 3-1 b *[Gierczak et al, 1998]*

Figure 3-1 a : évolution de la température de l'atmosphère en fonction de l'altitude ; b : constante de vitesse de disparition de l'acétone en fonction de l'altitude dans l'atmosphère

La constante de vitesse globale de dégradation de l'acétone augmente avec l'altitude alors que la constante de disparition de l'acétone par réaction avec OH° diminue. Lorsque l'altitude augmente, la photodécomposition devient le phénomène majoritaire. A l'inverse, dans la basse troposphère, la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° devient la voie majoritaire de dégradation de l'acétone.

Il est donc nécessaire de connaître le mécanisme de la réaction de l'acétone avec les radicaux OH° pour déterminer la proportion de chaque produit formé et l'impact sur la capacité oxydante de la troposphère.

3.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude de la réaction entre l'acétone et les radicaux hydroxyles

$$CH_3C(O)CH_3 + OH° \rightarrow \text{produits} \qquad (1)$$

a déjà fait l'objet de nombreuses publications dont certaines sont très récentes *[Wallington et al, 1987; Le Calvé et al, 1998; Wollenhaupt et Crowley, 2000 ; Wollenhaupt et al, 2000; Vasvari et al, 2001 ; Vandenberk et al, 2002 ; Tyndall et al, 2002 ; Masgrau et al, 2002 ; Hénon et al, 2003 ; Gierczak et al, 2003 ; Talukdar et al, 2003].*

La constante de vitesse de la réaction (1) est maintenant très bien connue et vaut $(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-13}$ $cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$ à 298K *[IUPAC HOx_ VOC 19]*.
Dans une publication récente *[Wollenhaupt et al, 2000],* une étude de la constante de vitesse de cette réaction en fonction de la température a montré que la dépendance en température de cette constante ne peut être décrite uniquement par une simple expression d'Arrhenius. L'expression obtenue par *Wollenhaupt et al, 2000* pour décrire la constante de vitesse en fonction de la température est :

$$k_1 (202\text{-}295K) = 8,8 \times 10^{-12} \exp(-1320 / T) + 1,7 \times 10^{-14} \exp(423/T)$$

Les auteurs en ont déduit que la réaction d'abstraction n'est plus l'unique voie de dégradation de l'acétone par les radicaux OH°. Une seconde voie de dégradation menant à la formation d'acide acétique a donc été recherchée *[Wollenhaupt and Crowley, 2000 ; Vasvari et al, 2001]*. Il s'agit de la voie d'addition – élimination.

Abstraction $OH° + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_3C(O)CH_2° + H_2O$ (1a)
Addition-élimination $\rightarrow CH_3° + CH_3C(O)OH$ (1b)
avec k_{1a}, k_{1b} constantes de vitesse des réactions (1a), (1b).
Le radical $CH_3C(O)CH_2°$ est appelé radical méthylvinoxy et est symbolisé par le sigle MV.

L'étude de la réaction entre les radicaux OH° et l'acétone a donc fait l'objet de nouvelles recherches qui ont abouti à quelques publications très récentes concernant d'une part des calculs théoriques et d'autre part des résultats expérimentaux.

Ces publications ont pour objet principal de déterminer le pourcentage d'une voie par rapport à l'autre. Le rapport de branchement défini comme : $R = k_{1a} / (k_{1a} + k_{1b})$ permet de déterminer la voie prépondérante.

3.1.1 - PUBLICATIONS DE CALCULS THÉORIQUES

Plusieurs publications de résultats **de calculs théoriques** ont été publiées ces dernières années *[Vasvari et al, 2001 ; Vandenberk et al, 2002 ; Masgrau et al, 2002 ; Hénon et al, 2003]*. Un tableau récapitulatif de ces études est présenté ci-après (tableau 3-1).

Tableau 3-1 : Tableau récapitulatif des différentes publications de calculs théoriques sur le rapport de branchement de la réaction acétone + OH°

Références	Calculs effectués	Conclusion
Aloisio et al, 2000	Calcul de la structure et de l'énergie du complexe formé par OH-acétone	La voie (1b) est négligeable
Vasvari et al, 2001	Les deux voies de réactions ont été caractérisées par des calculs ab-initio	La barrière pour la voie (1b) est plus importante que celle pour la voie (1a)
Vandenberk et al, 2002	Profil d'énergie potentielle de la voie addition-élimination	Cette voie (1b) est négligeable aux températures relevées dans l'atmosphère.
Masgrau et al, 2002	Calcul de l'état de transition variationnel avec correction de l'effet tunnel	Voie (1b) est inférieure à 2 %
Hénon et al, 2003	Exploration de surface d'énergie potentielle	Autres travaux nécessaires pour résoudre le problème de dépendance en température négatif

L'ensemble des publications de **calculs théoriques** ne parvient pas à expliquer totalement la dépendance en température de la réaction (1). Le coefficient négatif de température semble être associé à la formation de liaisons hydrogènes dans la formation d'un complexe d'addition. Ces publications ne confirment pas la présence de la seconde voie de dégradation, c'est-à-dire la voie d'addition-élimination. Au contraire, en calculant les barrières d'énergie de la formation des produits de la voie d'abstraction et celles de la formation des produits de la voie d'addition-élimination, les études montrent que la barrière d'énergie de la voie d'addition-élimination est beaucoup plus importante. Donc, la voie d'addition-élimination, suivant la géométrie du complexe qu'ils ont étudié, est négligeable.

3.1.2 - PUBLICATIONS DE RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ces publications de **résultats expérimentaux** sont celles de *Vasvari et al, 2001 ; Wollenhaupt et Crowley, 2000; Vandenberk et al, 2002 ; Tyndall et al, 2002 ; Talukdar et al, 2003 ; Gierczak et al, 2003* dont un tableau récapitulatif est présenté ci-après (tableau 3-2).

Tableau 3-2 : Tableau récapitulatif des différentes publications de résultats expérimentaux sur le rapport de branchement de la réaction acétone + OH°

Références	Rapport de branchement R obtenu à 298 K	Technique(s) utilisée(s) et composé(s) détecté(s)	Autres informations
Wollenhaupt et Crowley, 2000	0,50	Photolyse laser pulsée (PLP) couplée à de la FIL Détection de CH_3O par FIL Ce composé provient directement de $CH_3°$ lors de la réaction $CH_3° + NO_2$	Etude de la voie (1b) Rapport de branchement dépendant de la température
Vasvari et al, 2001	0,50	Tube à écoulement rapide et détection par fluorescence de résonance (FR) et fluorescence induite par laser (FIL) Radicaux OH° par RF, radicaux méthylvinoxy par FIL	Etude de la voie (1a) Mécanisme concerté
Vandenberk et al, 2002	> 0,95	Tube à écoulement rapide couplé à une détection par spectrométrie de masse Détection d'acide acétique	Etude voie (1b) Acide acétique non détecté ➔ valeur inférieure du rapport de branchement
Tyndall et al, 2002	> 0,90	Chambres de simulation atmosphérique en verre et en Inox couplées à de l'IRTF *in situ* Détection d'acide acétique	Etude voie (1b) Rapport de branchement proche de 1 Pas de formation d'acide acétique ni d'acide formique
Gierczak et al, 2003	0,99 (voie 1b)	PLP couplée à FIL pour examiner la formation possible d'un adduit OH-acétone	Etude voie (1a) et (1b) Rapport de branchement proche de 1 Pas de formation d'acide acétique
Talukdar et al, 2003	0,96 (voie 1a)	Tube à écoulement rapide couplé à un spectromètre de masse à ionisation chimique pour les produits de réaction	

Vasvari et al, 2001 ont mesuré les concentrations en radicaux méthylvinoxy et OH° à temps de réaction long avec la technique du tube à écoulement rapide. Le système de

détection était la fluorescence de résonance pour les radicaux OH° et la fluorescence induite par laser pour les radicaux méthylvinoxy. La valeur obtenue pour la constante de vitesse de la réaction (1) est de k (298K) = $1,72 \times 10^{-13}$ $cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$ et le rapport de branchement R vaut 50%. Ils ont également effectué des calculs de chimie quantique sur les différentes voies de dégradation de l'acétone. Cependant, les calculs effectués et leurs résultats expérimentaux fournissent des résultats différents. Les calculs de chimie quantique ne permettent pas d'expliquer le pourcentage qu'ils ont obtenu pour la voie d'addition-élimination.

Dans l'autre article qui propose également un rapport de branchement de 50% , *Wollenhaupt et Crowley, 2000* ont mesuré les concentrations en radical $CH_3O°$ par photolyse laser couplée à la détection par fluorescence induite par laser. La concentration en ce radical est directement proportionnelle à la quantité de $CH_3°$ formé dans la réaction (1b), après transformation du radical $CH_3°$ avec NO_2. Ils ont mesuré le rapport de branchement R en fonction de la température. Les rapports de branchement obtenus sont de R = 0,5 à 298 K et R = 0,7 à 233K.

Les deux articles précédents ont ouvert une controverse sur la valeur du rapport de branchement. En effet ce dernier était admis comme étant égal à 1. De nouvelles études ont donc été menées afin de confirmer ou d'infirmer les résultats précédents.

Vandenberk et al, 2002 ont utilisé la technique du réacteur à écoulement avec comme système de détection la spectrométrie de masse. Les auteurs de cette publication ont cherché à détecter la quantité d'acide acétique produit lors de la réaction (1b). Ils ont également étayé leur travail par des calculs théoriques. N'ayant pas détecté d'acide acétique lors de leurs expériences, ils proposent un rapport de branchement, de R = 0,95 qui correspond au rapport de branchement calculé si la concentration en acide acétique formé est égale à la limite de détection de leur appareillage.

Donc à l'instant où notre étude a commencé, deux publications annonçant un rapport de branchement égal à R = 0,5 à 298 K et une autre énonçant un rapport de branchement égal à 1 étaient publiées. L'objectif de notre étude est donc de déterminer le rapport de branchement de la réaction (1) :

- en mesurant dans un premier temps, avec le tube à écoulement rapide, un des produits de la réaction (1a), le radical méthylvinoxy (MV),

- dans un second temps, la quantité d'acide acétique, produit de la réaction (1b), à l'aide de la chambre de simulation atmosphérique.

D'autres publications sont parues lors de notre étude sur cette réaction. Il s'agit des publications suivantes :

Tyndall et al, 2002 ont utilisé deux chambres de simulation atmosphérique en verre et en Inox couplées à une analyse IRTF *in situ* pour la détection de l'acide acétique. Ils ont mesuré le rapport de branchement à température ambiante et ils le trouvent supérieur à 0,9. De même que pour *Vandenberk et al, 2002*, ce rapport de branchement correspond au rapport de branchement déterminé si la concentration en acide acétique formé est égale à la limite de détection de leur dispositif analytique.

Talukdar et al, 2003 et Gierczak et al, 2003 ont étudié cette réaction sous deux angles différents :

- quantification des produits de réaction: le radical méthylvinoxy d'une part, l'acide acétique d'autre part, par CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometer) dans un tube à écoulement rapide.
- mesure de la constante de vitesse par photolyse pulsée en détectant la disparition des radicaux OH° par fluorescence induite par laser. La constante de vitesse a été déterminée à plusieurs températures et le même effet que dans la publication de *Wollenhaupt et al, 2000* a été observé, c'est-à-dire une dépendance en température négative pour les basses températures. La constante de vitesse obtenue est de $1,78 \times 10^{-13}$ $cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$ à 298K.

La concentration en méthylvinoxy mesurée a permis de trouver un rapport de branchement égal à 0,96. La formation d'acide acétique n'a pas été détectée: sa formation est inférieure à 1%. Le rapport de branchement obtenu est donc très proche de 1 et il est indépendant de la température entre 242 et 350K.

Dans ce travail, l'étude du rapport de branchement de la réaction acétone + OH° va se décomposer expérimentalement en deux phases :

- détection du radical méthylvinoxy provenant de la voie (1a) avec le tube à écoulement rapide
- détection de l'acide acétique éventuellement formé dans la voie (1b) avec la chambre de simulation atmosphérique.

3.2 - ETUDE DU RAPPORT DE BRANCHEMENT DE LA RÉACTION OH° +ACÉTONE AVEC LA TECHNIQUE DU TUBE À ÉCOULEMENT RAPIDE

3.2.1 - DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La technique utilisée est celle du tube à écoulement rapide couplé à une détection par fluorescence induite par laser des radicaux méthylvinoxy (MV).

Les expériences ont été effectuées en utilisant deux configurations différentes du tube à écoulement rapide couplé à chaque fois à la fluorescence induite par laser des radicaux MV. La longueur d'onde d'excitation des radicaux MV est de λ = 342,6 nm, leur fluorescence est détectée par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R 928) avec un filtre passe-haut (λ > 360 nm). La pression dans le tube à écoulement rapide est mesurée (jauge MKS Baratron 0-10 Torr) au centre de la cellule de détection de la FIL et est corrigée par calcul en utilisant la loi de Poiseuille au milieu de la distance de réaction (z en cm). Par exemple pour une distance de réaction z = 10 cm et une vitesse d'écoulement de 5000 cm s^{-1}, la pression corrigée vaut 0,92 Torr pour une pression lue de 0,89 Torr.

La vitesse d'écoulement est calculée à partir de divers paramètres :

- débit entrant dans le tube à des conditions normales de température et de pression Q_0 (en $cm^3 . s^{-1}$ à 273 K et 760 Torr)
- pression corrigée P (en Torr) à l'intérieur du tube
- température T (en K) à l'intérieur du tube
- diamètre interne du tube d_i (cm).

Cette vitesse d'écoulement peut être mise en équation et vaut :

$$\text{vitesse d'écoulement dans le tube} = \frac{760}{P} \times \frac{T}{273} \times \frac{Q_0}{\pi \times (\frac{d_i}{2})^2}$$

Dans nos conditions expérimentales, la vitesse d'écoulement est de l'ordre de 5000 $cm.s^{-1}$.

La valeur du temps de réaction dans un tube à écoulement rapide est une différence de deux termes (le temps géométrique et le temps de mélange) :

$$t_{\text{réaction}} = t_{\text{géométrique}} - t_{\text{mélange}}$$

Le temps géométrique correspond au temps calculé à partir de la forme géométrique du tube et des conditions expérimentales. Le temps de mélange correspond au temps nécessaire pour homogénéiser le mélange.

Le temps géométrique est calculé de la façon suivante :

$$t_{\text{géométrique}} = \frac{\text{distance de réaction}}{\text{vitesse d'écoulement dans le tube}}$$

La distance de réaction est mesurée comme étant la distance entre la zone de détection et l'extrémité de l'injecteur (z en cm). Le temps géométrique représente la valeur limite supérieur du temps de réaction. Toutes les expériences ont été réalisées à pression faible (P < 1 Torr) afin de minimiser le temps de mélange. La limite supérieure de ce temps de mélange a été estimée dans nos conditions expérimentales à une distance de 0,8 cm, ce qui correspond à un temps de mélange de 0,16 ms. Or le temps géométrique est toujours supérieur à 1 ms dans nos conditions expérimentales. Le temps de mélange a donc été négligé par rapport au temps géométrique et le temps de réaction a été identifié au temps géométrique et calculé comme tel.

L'acétone est pompée à partir d'une ampoule située dans un bain thermostaté. Son débit est régulé par une vanne aiguille et est mesuré par la méthode Temps / pression (paragraphe 2-1-2). Les débits des autres gaz (CF_4/ He, He, Cl_2/ He) sont régulés grâce à des régulateurs de débit massique.

Lors de nos expériences en TER, trois réactions ont été utilisées pour générer les radicaux MV ($CH_3C(O)CH_2°$) :

OH°	+	$CH_3C(O)CH_3$ →	$CH_3C(O)CH_2° + H_2O$	k_{1a}	(1a)
F	+	$CH_3C(O)CH_3$ →	$CH_3C(O)CH_2° + HF$	k_2	(2)
Cl	+	$CH_3C(O)CH_3$ →	$CH_3C(O)CH_2° + HCl$	k_3	(3)

Les différents radicaux sont générés de la façon suivante :

Les *atomes de fluor* sont produits dans la décharge micro-ondes.

F_2 → 2 F ou CF_4 → F + $CF_3°$

Une concentration constante d'atomes de F est produite en continu grâce à la décharge micro-ondes sur la durée d'une expérience. Les radicaux $CF_3°$ formés lors de la décharge sont probablement captés par l'acétone ou l'eau qui sont en large excès.

La formation des *radicaux OH°* se produit grâce à la réaction (4) entre les atomes de fluor et la vapeur d'eau dans la zone de réaction 1 (figure 3-2).

$F + H_2O \rightarrow OH° + HF$ (4)

$k_4 = 1{,}4\times10^{-11}$ $cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$ *[Atkinson et al, 2000]*

Les *atomes de Cl* sont formés par réaction entre les atomes de fluor F et le dichlore selon la réaction (5). Le temps de réaction est suffisant pour que la totalité des atomes de fluor aient réagi.

$F + Cl_2 \rightarrow Cl + FCl$ (5)

$k_5 = 1{,}6\times10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ *[Appelman et al, 1975]*

Pour estimer l'influence du temps de mélange entre l'acétone et les espèces réactionnelles (OH°, F, Cl), deux configurations différentes du TER ont été utilisées (schéma 3-2 a et b):

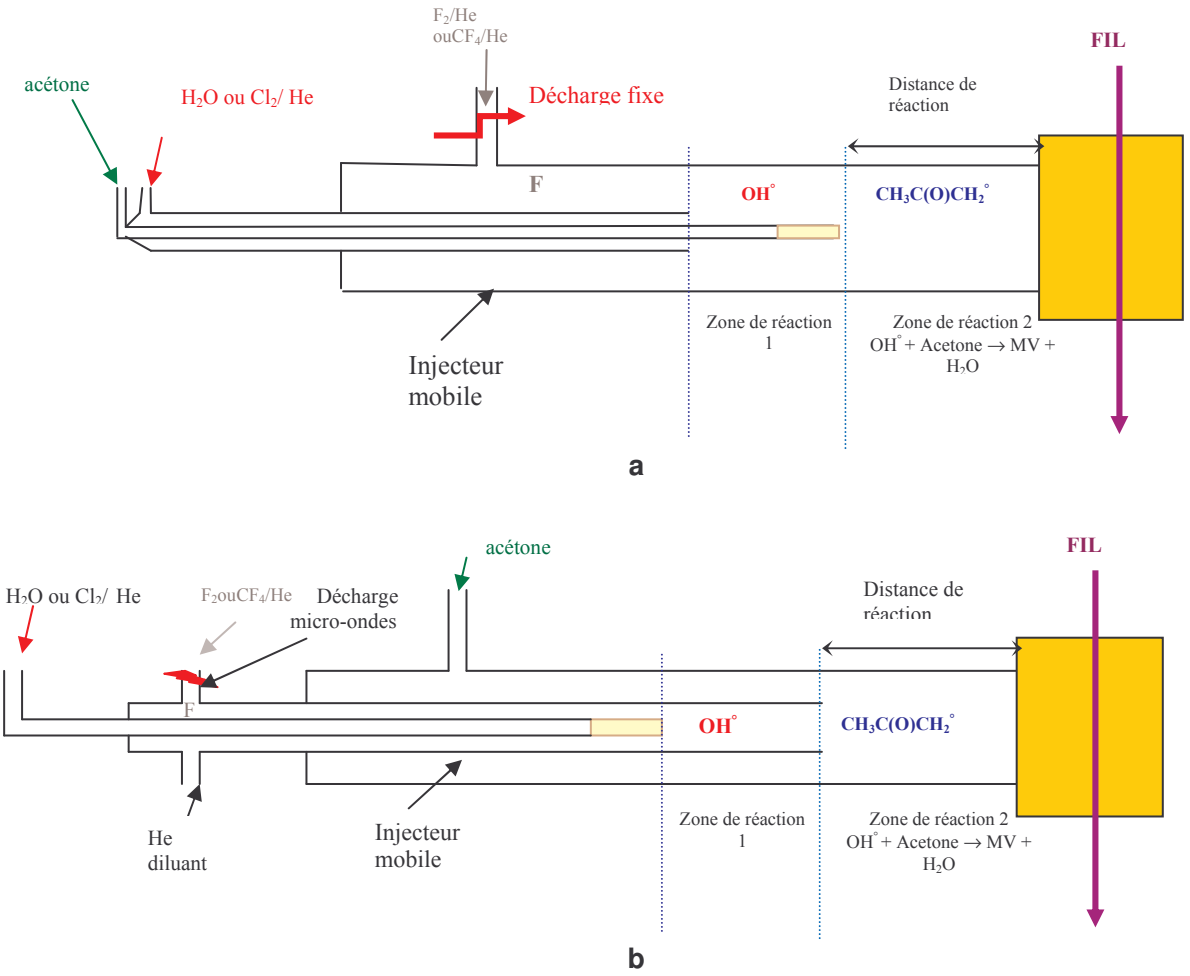


Figure 3-2 : Schéma du dispositif expérimental : a (décharge fixe / injecteur mobile), b (décharge mobile)

Dispositif décharge fixe (figure 3-2 a): la décharge micro-ondes est fixée au réacteur principal à l'intérieur duquel coulisse un injecteur double dont le tube central est 10 cm plus long que l'autre injecteur.

Dispositif décharge mobile (figure 3-2 b): la décharge micro-ondes est fixée sur l'injecteur mobile principal. A l'intérieur de cet injecteur principal ($\varnothing_{int}$ = 16 mm) est fixé un autre injecteur ($\varnothing_{int}$ = 6 mm) qui est plus court de 10 cm.

L'utilisation de l'un ou l'autre des dispositifs n'influence pas la détermination du rapport de branchement. Le temps de mélange est considéré comme identique dans les deux cas. Les deux dispositifs expérimentaux sont considérés comme équivalents.
Les concentrations en acétone ont varié de $1,6 - 50 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3} pour un temps de réaction de 1 ms et de $0,5 - 30 \times 10^{14}$ molécules.cm^{-3} pour un temps de réaction de 5 ms.

3.2.2 - PRINCIPE DE LA MÉTHODE D'ANALYSE

La méthode utilisée dans cette étude pour déterminer le rapport de branchement R :

$$R = \frac{k_{1a}}{k_{1a} + k_{1b}}$$

est basée sur les mesures de rapport r de deux signaux de fluorescence du radical méthylvinoxy (S_{OH} : signal de fluorescence du MV avec le radical OH° et S_F : signal de fluorescence du MV avec les atomes de fluor) au même temps de réaction avec des concentrations équivalentes en radicaux OH° et en atomes F :

$$r = \frac{S_{OH}}{S_F} = \frac{[MV_{OH}]}{[MV_F]}.$$

Cette étude a été réalisée à temps de réaction court, la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° ne parvient pas à son terme. La concentration en MV dépend donc de la concentration en acétone et du temps de réaction (t_r). Ces deux éléments peuvent être mesurés comme vu dans le paragraphe précédent. Cependant dans une méthode classique de tube à écoulement rapide, le temps de réaction n'a pas besoin d'être déterminé aussi précisément. Notre méthode d'analyse détaillée dans le paragraphe suivant est plus complexe que celle couramment utilisée dans les études en TER. Elle possède comme avantage de diminuer l'importance des réactions secondaires possibles comme les réactions radical - radical.

3.2.3 - MÉTHODE D'ANALYSE

3.2.3.1 - Etablissement de l'équation d'analyse des valeurs expérimentales

Lorsque l'injecteur est en position fixe c'est-à-dire que le temps de réaction est fixé et que la concentration en acétone ([Ac]) est constante, le radical MV peut être généré aussi bien par la réaction (1a) (excès d'eau) que par la réaction (2) (absence d'eau).

Réaction (2) : F + acétone

Cette réaction sert de référence lors de la détermination du rapport de branchement. Les atomes de fluor produits par la décharge sont entraînés par le flux d'hélium dans le réacteur. L'acétone est introduite dans l'injecteur central à une concentration connue et mesurée par le système Temps/Pression (paragraphe 2.1.2). La réaction F + acétone se déroule alors dans la zone 2 (figure 3-2 a) selon la réaction (2)

F + acétone → méthylvinoxy (MV) + HF (2)

$k_2 = 1{,}06\times10^{-10}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} *; [Cox et al, 1990]*

Cette réaction est très rapide et peut être considérée comme terminée dans nos conditions expérimentales ([Ac] > 5×10^{13} molécules.cm^{-3}, $t_r \geq 1$ ms); en effet, le signal de fluorescence forme un plateau quand la distance de réaction varie. L'expression de la vitesse de formation du radical MV_F dans la réaction (2) est égale à :

$$[MV_F]_{t_r} = R_F \times [OH°]_0 \, (1 - \exp(-k_2[Ac]t_r))$$

Cette réaction (2) formant le méthylvinoxy a un rapport de branchement obtenu par *Nielsen et al, 2002* de $R_F = 0{,}92$. Lors de notre étude, ce rapport de branchement R_F a été déterminé expérimentalement (voir paragraphe 3.2.3.2).

Réaction (1a) : OH° + acétone

La formation des radicaux OH° se produit grâce à la réaction (4).

F + H_2O → OH° + HF (4)

$k_4 = 1{,}4\times10^{-11}$ cm^3.molécule^{-1}s^{-1} *[Atkinson et al, 2000]*

Les radicaux OH° ainsi formés réagissent avec l'acétone dans la zone 2 selon la réaction (1). Le signal de fluorescence enregistré est celui du MV, il est le produit de la réaction (1a).

OH° + acétone → MV + H_2O (1a)

$k_{1a} = 1{,}77\times10^{-13}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ *[Wollenhaupt et al, 2000]*

La vitesse de formation du produit méthylvinoxy dans la réaction (1a) s'exprime par $d[MV]/dt = k_{1a}\,[Ac][OH°]$. En intégrant cette équation nous obtenons pour la concentration en MV_{OH} :

$$[MV_{OH}]_{t_r} = \frac{k_{1a}}{k_{1a}+k_{1b}} \times [OH°]_0\,(1 - \exp(-k_1[Ac]t_r))$$

avec k_{1a}/k_1 le rapport de branchement R recherché.

En supposant que la réaction de titration des atomes de F avec l'eau est stœchiométrique et que, comme dit précédemment, la réaction entre les atomes de fluor et l'acétone est terminée :

$[OH°]_0 = [F]_0$ et $[MV_F] = R_F \times [F]_0$

et donc le rapport des deux concentrations en radical MV peut s'écrire :

$$\frac{[MV_{OH}]_{t_r}}{[MV_F]} = \frac{R}{R_F} \times (1 - \exp(-k_1[Ac]\times t_r))$$

Comme $r = [MV_{OH}] / [MV_F]$ au temps de réaction t_r, l'équation suivante est obtenue

$$r = \frac{R}{R_F} \times (1 - \exp(-k_1[Ac]\times t_r))$$

Comme la constante de vitesse k_1 est bien connue, que la concentration en acétone et le temps de réaction sont déterminés lors de l'expérience, la détermination de R peut donc être réalisée à partir du rapport r des signaux de fluorescence. En modifiant la concentration en [acétone] à temps de réaction fixé, ce rapport r va varier linéairement avec l'expression $(1-\exp(-k_1[Ac]\times t_r))$ et la pente est le rapport R / R_F. L'influence que peut avoir R_F est très importante dans la mesure du rapport de branchement R de la réaction Acétone + OH°, sa détermination est décrite dans le paragraphe suivant.

3.2.3.2 - Détermination de la valeur de R_F

La réaction Cl + acétone a été effectuée pour vérifier le rapport de branchement de la réaction (2) R_F, afin d'obtenir une meilleure précision sur la valeur du rapport de branchement R.

Dans ce but, les atomes F sont convertis en atomes Cl par la réaction (5) :

$$F + Cl_2 \rightarrow FCl + Cl \qquad (5)$$

Les atomes de chlore réagissent avec l'acétone pour produire du méthylvinoxy (MV) selon la réaction (3).

$$Cl + \text{acétone} \rightarrow MV + HCl \qquad (3)$$

$k_6 = 2{,}37\times10^{-12}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ *[Orlando et al, 2000]*

Le rapport de branchement de la réaction (3) R_{Cl} a été estimé par *Nielsen et al, 2002* comme étant supérieur à 0,99.

En comparant de la même façon qu'avec OH°, les signaux de fluorescence du méthylvinoxy issus de la réaction avec le fluor S_F avec ceux du MV issus de la réaction du chlore S_{Cl}, un rapport de branchement de $S_F / S_{Cl} = [MV_F] / [MV_{Cl}] = R_F / R_{Cl} = 0{,}93 \pm 0{,}02$ est obtenu. En tenant compte de la valeur de R_{Cl}, la valeur de R_F obtenue est de 0,93, ce qui est cohérent avec la valeur de 0,92 obtenue par *Nielsen et al, 2002* et avec celle de $R_F / R_{Cl} = 0{,}97 \pm 0{,}07$ obtenue par *Vasvari et al, 2001*. La valeur retenue pour R_F est celle obtenue avec notre dispositif expérimental, c'est-à-dire $R_F = 0{,}93$.

3.2.3.3 - Equation d'analyse finale

L'expression finale permettant de calculer le rapport de branchement de la réaction acétone + OH° à partir du rapport r des signaux de fluorescence est donc :

$$r = \frac{R}{0{,}93} \times (1 - \exp(-k_1[Ac] \times t_r))$$

Pour estimer les erreurs systématiques, en particulier celles dues au temps de réaction et aux réactions radical – radical, les expériences ont été réalisées à plusieurs distances (4, 14, 24, 34 et 44 cm).

3.2.4 - RÉSULTATS

3.2.4.1 - Détermination du rapport R_{OH}

Des mesures du rapport de branchement de la réaction OH° + acétone → MV + H_2O en mesurant le signal de fluorescence du MV, en présence d'eau (réaction (1)) et sans eau (réaction (2)) ont été réalisées. 21 expériences, mettant en jeu au moins cinq concentrations différentes en acétone et ayant des temps de réaction de 1 à 5 ms sont reportées dans le tableau 3-3. L'amplitude de la variation de la concentration en acétone d'une série était généralement d'un facteur 50.

La figure 3-3 présente un exemple de courbe obtenue en traçant $[MV_{OH}] \times 0{,}93 / [MV_F]$ en fonction de $(1\text{-}\exp(-k_1[Ac]\times t_r))$ pour trois temps de réaction différents (soit trois distances), ce qui correspond à trois expériences. Le rapport de branchement R est déduit par régression linéaire sur l'ensemble des valeurs de l'expression $(1\text{-}\exp(-k_1[Ac]\times t_r))$. Cette régression linéaire est forcée par zéro, en effet aucun signal de fluorescence n'est présent à $t_r = 0$.

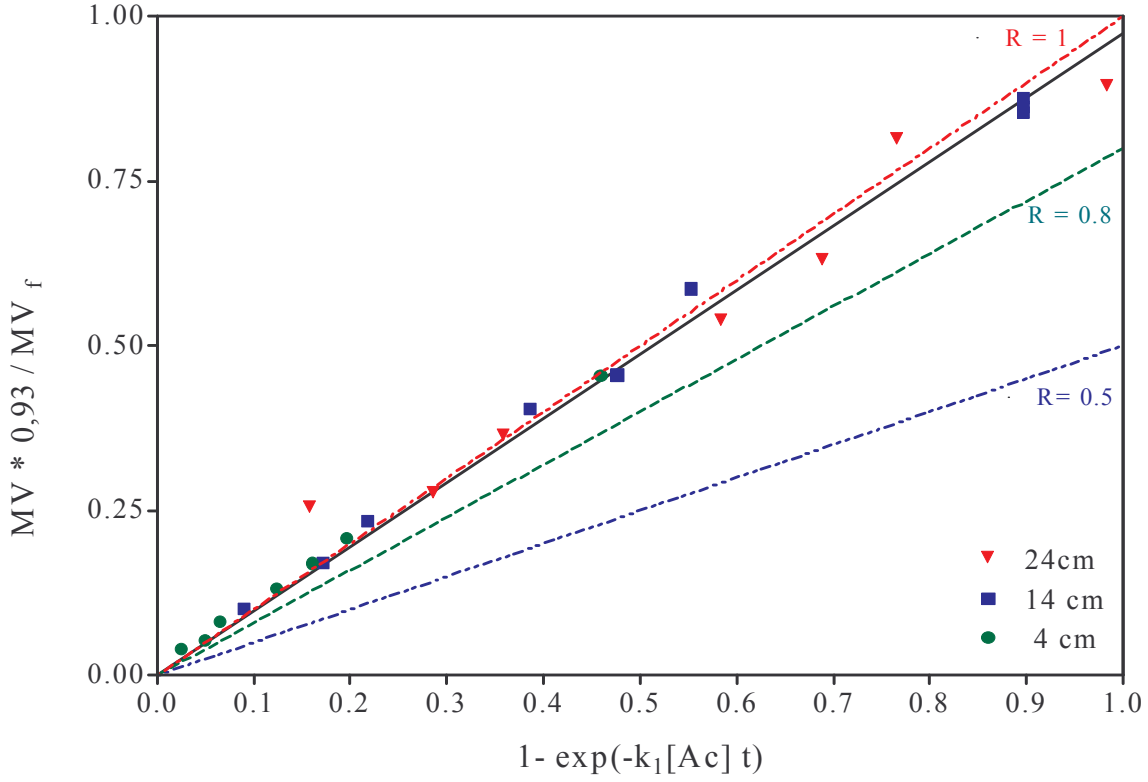


Figure 3-3 : Courbe expérimentale $[MV_{OH}]*0{,}93/[MV_F] = f\ (1\text{-}\exp(-k_1[Ac]\times t_r)$ (données du 13/06/2002)

Les courbes en pointillés représentent la pente de la droite que l'on devrait obtenir si le rapport de branchement était 1 ; 0,8 ; 0,5. La droite en trait plein est obtenue par régression linéaire sur les données du 13/06/2002. Le rapport de branchement obtenu pour ces trois expériences est de 0,97 ± 0,02.

Tableau 3-3 : Résultats des expériences en TER de la mesure du rapport de branchement de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH°

Température	Pression	Acétone min 10^{13}	Acétone max. 10^{15}	Distance de réaction	Rapport de branchement	
°C	Torr	Molécules.cm^{-3}		cm		□□
25	0,89	1,5	1,3	10	0,77	0,04
26	0,87	3,3	3,14	6	1,08	0,06
28	0,88	12,5	3,16	6	0,74	0,04
27	0,91	3,26	1,78	10	0,89	0,02
27	0,9	6,8	3,0	15	0,86	0,01
27	0,9	6,8	1,6	4	0,85	0,09
27	0,9	8,6	2,0	4	1,00	0,04
27	0,9	8,9	2,1	14	0,92	0,02
27	1,05	16,2	4,4	4	1,02	0,02
27	1,05	16,4	4,5	14	0,98	0,01
27	1,05	17	4,6	24	0,99	0,04
27	0,9	44	1,53	4	0,91	0,03
27	0,9	45	1,58	14	0,94	0,06
27	0,9	47	1,63	24	0,90	0,06
27	0,9	48,5	1,69	34	0,89	0,08
27	0,9	50	1,74	44	0,90	0,06
33	0,9	2,5	0,86	4	0,95	0,08
33	0,9	2,6	0,89	14	0,97	0,04
33	0,9	2,7	0,93	24	0,88	0,04
33	0,9	2,8	0,95	34	0,91	0,02
33	0,9	2,9	0,99	44	0,86	0,05
				moyenne	0,93	0,07

En moyennant la totalité des rapports de branchement déterminés un rapport de branchement moyen de 0,93 ± 0,07 est obtenu pour la réaction OH° + acétone → MV + H_2O. L'incertitude fournie ici est uniquement une incertitude statistique (2 σ). Les différentes erreurs systématiques sont :

- le temps de mélange négligé (sous-estimation de R)

- les réactions secondaires entre les radicaux négligées (réactions OH° + OH°→ produits, MV + MV →produits et OH° + MV→ produits) (surestimation de R)
- l'incertitude sur la valeur du rendement de la réaction entre le fluor et l'acétone.

Comme il est difficile d'estimer les différentes erreurs systématiques, **la valeur retenue pour le rapport de branchement est donc de 0,9 ± 0,1.**

3.2.4.2 - Estimation supplémentaire du rapport de branchement

Quelques expériences ont été effectuées en utilisant la mesure du rapport R_{Cl} / R pour confirmer les valeurs obtenues dans le paragraphe précédent. Le principe ici est légèrement différent, il consiste à mesurer la formation initiale du méthylvinoxy dans les réaction (1) et (3). Pour cela, la mesure des signaux de fluorescence est utilisée (S_{OH} et S_{Cl}). La dérivée de la concentration en méthylvinoxy à t = 0 vaut :

$$d[MV_{Cl}]_0 / dt = R_{Cl}\,[Cl]_0\,k_3\,[Ac]$$

$$d[MV_{OH}]_0 / dt = R\,[OH]_0\,k_1\,[Ac]$$

et donc le rapport des deux expressions vaut :

$$\frac{S_{Cl}}{S_{OH}} = \frac{d[MV_{Cl}]_0 / dt}{d[MV_{OH}]_0 / dt} = \frac{R_{Cl}}{R} \times \frac{[Cl]_0}{[OH]_0} \times \frac{k_3}{k_1}$$

k_1 est bien connu et vaut $1,7 \times 10^{-13}$ $cm^{-3}.molecules^{-1}.s^{-1}$ *[Wollenhaupt et al, 2000]*. k_3 est relativement bien connu et sa valeur moyenne retenue est de $2,35 \times 10^{-12}$ $cm^3.molecules^{-1}.s^{-1}$ (Tableau 3-4), de plus $R_{Cl} = 1$.

Tableau 3-4 : Tableau récapitulatif des différentes déterminations de la constante de vitesse de la réaction acétone + Cl

Auteur	Wallington et al, 1990	Olsson et al, 1997	Christensen et al, 2000	Orlando et al, 2000	Albaladejo et al, 2003	Martinez et al, 2004	Notario et al, 2000	Valeur moyenne
k_3 / 10^{-12} cm^3 .molécule.s^{-1}	2,37	1,69	2,2	2,02	2,93	2,2	3,06	2,35 ± 0,5

La relation permettant de déterminer le rapport de branchement de cette façon devient :

$$\frac{d[MV_{Cl}]_0 / dt}{d[MV_{OH}]_0 / dt} = \frac{1}{R} \times \frac{[Cl]_0}{[OH]_0} \times 13{,}8$$

Avec notre dispositif expérimental, il est aisé de générer des concentrations équivalentes en atomes Cl ou en radicaux OH°, en utilisant un excès de Cl_2 ou d'eau lors de leur réaction avec les atomes F. Grâce à la bonne sensibilité de notre système, cette étude a pu être réalisée avec de faibles concentrations en acétone et à temps de réaction très courts. Sous ces conditions, le rapport des deux signaux de fluorescence permet une bonne approximation des dérivés à t = 0. Avec les mesures effectuées selon ce principe et compte tenu de l'incertitude sur k_3, le rapport de branchement obtenu est compris entre 0,75 et 0,85. Même si cette méthode est moins précise que la précédente, le rapport de branchement obtenu est plus proche de 1 que de 0,5.

3.2.5 - CONCLUSION

Le rapport de branchement de la réaction (1) a été déterminé en utilisant la technique du tube à écoulement rapide et la fluorescence induite par laser pour la détection du méthylvinoxy. Le rapport de branchement obtenu est proche de 1 et vaut 0,9 ± 0,1.

Une partie des résultats énoncés dans ce paragraphe a été présentée à un congrès annuel EC/EUROTRAC-2 en septembre 2001 et à la 18ème réunion annuelle du groupe de cinétique et photochimie en juin 2003. Ces travaux ont également faits l'objet d'une publication dans la revue « Journal of Atmospheric Chemistry » en septembre 2003 *[Turpin et al, 2003]*. L'annexe 3 réunit l'ensemble de ces présentations.

L'étude des différentes voies de la réaction acétone + OH° va se poursuivre en utilisant une autre technique, celle de la chambre de simulation atmosphérique couplée à une détection par GC-IRTF-FID, en tentant de détecter l'acide acétique formé.

3.3 - ETUDE DU RAPPORT DE BRANCHEMENT DE LA RÉACTION ACÉTONE + OH° AVEC LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE

Après avoir étudié la voie (1a) de la réaction acétone + OH° en tube à écoulement rapide, la voie (1b) a été étudiée en chambre de simulation atmosphérique couplée à un chromatographe GC-IRTF-FID.

3.3.1 - RÉACTION ENTRE L'ACÉTONE ET LES RADICAUX OH° : RAPPORT DE BRANCHEMENT DE LA VOIE (1B)

Les différentes voies de réaction de la réaction acétone + OH° sont les suivantes :

$$CH_3C(O)CH_3 + OH° \xrightarrow{k_{1a}} CH_3C(O)CH_2^{\circ} + H_2O \qquad (1a)$$

$$\xrightarrow{k_{1b}} CH_3C(O)OH + CH_3^{\circ} \qquad (1b)$$

Le rapport de branchement R de la réaction a été défini dans le paragraphe 3.1 par rapport à la voie (1a) : $R = \frac{k_{1a}}{k_{1a} + k_{1b}}$. Ce rapport de branchement peut également être défini par rapport à la réaction (1b) : $\alpha = 1 - R = \frac{k_{1b}}{k_{1a} + k_{1b}}$

La vitesse de réaction globale s'écrit de la façon suivante :

$$v = \frac{-d[CH_3C(O)CH_3]}{dt} = (k_{1a} + k_{1b}) \times [CH_3C(O)CH_3] \times [OH°]$$

et donc $k_{1a} + k_{1b} = \frac{-d[CH_3C(O)CH_3]}{[CH_3C(O)CH_3] \times [OH°] \times dt}$

La vitesse de réaction de la voie (1b) s'écrit de la façon suivante :

$$v = \frac{d[CH_3C(O)OH]}{dt} = k_{1b} \times [CH_3C(O)CH_3] \times [OH°]$$

et donc $k_{1b} = \frac{d[CH_3C(O)OH]}{[CH_3C(O)CH_3] \times [OH°] \times dt}$

En écrivant α avec les expressions obtenues pour (k_{1a}+k_{1b}) et pour k_{1b}, une nouvelle expression est formulée:

$$\alpha = \frac{k_{1b}}{k_{1a} + k_{1b}} = \frac{d[CH_3C(O)OH]}{-d[CH_3C(O)CH_3]} = \frac{[\text{acide acétique}] \text{ apparue}}{[\text{acétone}] \text{ consommée}}.$$

Le but de cette étude est donc d'observer ou non la présence d'acide acétique puis de déterminer le rapport de branchement α, c'est-à-dire de mesurer le rapport des concentrations en acide acétique formé et en acétone disparue au cours du temps.

3.3.2 - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Le dispositif utilisé est détaillé au paragraphe 2.2. L'enceinte réactionnelle (figure 2-6, figure 2-7) a une contenance moyenne de 300 L.

De l'acétone pure est introduite sous forme liquide dans la chambre d'introduction (figure 2-8). L'acétone se vaporise puis est injectée dans l'enceinte réactionnelle par balayage de la chambre d'introduction avec de l'air zéro (≈ 16 L / min) pendant 2 minutes. Le volume de l'enceinte est complété jusqu'à sa contenance maximale avec de l'air zéro. Les volumes d'acétone liquide injectées dans la chambre d'introduction varient de 2 µL à 200 µL ce qui correspond, étant donné le volume moyen de la chambre de simulation atmosphérique, à des concentrations de 2,4 ppmv à 240 ppmv.

Lors de certaines expériences, du monoxyde d'azote NO a été ajouté. Il provient d'une bouteille de gaz fournit par Air Liquide dont la concentration en NO est certifiée à 5 ± 0,1 % dans l'azote. Le NO est injecté dans l'enceinte sous forme gazeuse à l'aide d'une seringue à gaz de 20 mL au travers d'un septum (figure 2-8). Les concentrations en NO, une fois la chambre remplie, sont de l'ordre de quelques ppmv.

Les radicaux hydroxyles indispensables pour réaliser la réaction entre Acétone + OH° sont produits par photolyse du méthylnitrite (CH_3ONO), en utilisant le rayonnement des lampes centré à 365 nm selon le schéma réactionnel suivant :

$$CH_3ONO + h\nu \rightarrow CH_3O° + NO$$
$$CH_3O° + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2°$$
$$HO_2° + NO \rightarrow OH° + NO_2$$

Le méthylnitrite est un composé non disponible commercialement du fait de sa grande instabilité photochimique. Il est donc synthétisé au laboratoire selon la méthode de Taylor décrite en annexe 4 et il est conservé au congélateur à -30°C *[Taylor et al, 1980]*.

Des volumes de 5 à 100 mL de méthylnitrite gazeux sont introduits dans l'enceinte réactionnelle à l'aide de seringues à gaz dont la capacité varie de 5 mL à 20 mL. Les concentrations en radicaux OH° résultant de ces injections sont de l'ordre de 10^7 molécules.cm^{-3} lorsque les six lampes centrées à 365 nm sont allumées. Cette concentration

a été déterminée à partir de l'étude de la réaction entre OH° et le toluène dont la constante de vitesse avec OH° est parfaitement connue. La vitesse de disparition du toluène (A) peut s'écrire :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_A \times [OH°] \times [A]$$

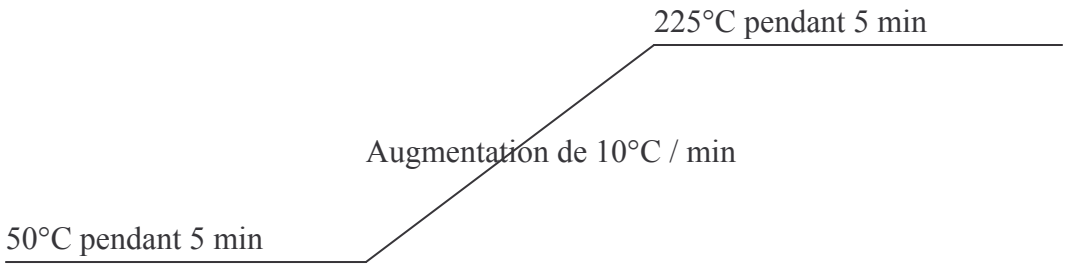
Comme la concentration du toluène est connue en fonction du temps, la courbe ln ($[A]/[A]_0$) = f(temps) peut être tracée. La pente de cette droite est $k_A \times$ [OH°] et connaissant k_A la seule inconnue reste la concentration en radicaux OH° qui peut ainsi être déterminée.

La durée d'une réaction est généralement de 5 heures. Les prélèvements en phase gazeuse sont effectués selon la méthode décrite dans le paragraphe 2.2.1.4.1. Le volume prélevé est de 350 mL et celui injecté dans le chromatographe est de 40 mL (figure 2-10), ce qui correspond à deux prélèvement successifs réalisés de la façon suivante:

- 4 minutes de balayage de la ligne de prélèvement et de la boucle à gaz et prélèvement des premiers 20 mL de l'enceinte réactionnelle
- 1 minute d'injection du contenu de la boucle à gaz vers le préconcentrateur TCT
- 1 minute pour le second prélèvement de 20 mL de l'enceinte réactionnelle
- 2 minutes d'injection du contenu de la boucle à gaz vers le TCT

soit un temps total de huit minutes.

Les COV présents dans les 40 mL de gaz prélevés sont injectés et analysés selon le dispositif présenté au paragraphe 2.2.1 et 2.2.2. La température du four du chromatographe en phase gazeuse évolue selon le programme suivant :



Le temps de rétention de l'acétone est de 5,4 minutes et celui de l'acide acétique de 7,2 minutes.

3.3.3 - PREMIERS TESTS

Les premiers tests ont pour but de déterminer la sensibilité des détecteurs à l'acétone et à l'acide acétique, les limites de détection associées à ces deux composés, la stabilité de

ces composés dans la chambre de simulation atmosphérique ainsi que l'étalonnage des détecteurs vis-à-vis de ces composés.

3.3.3.1 - Choix des détecteurs

Des solutions d'acétone dans l'octane et d'acide acétique dans l'éthanol ont été injectées dans le chromatographe (via l'injecteur liquide) équipé des détecteurs de la spectroscopie IRTF et du FID en série.

L'acétone et l'eau étant chromatographiquement coélués et ne présentant pas de bandes spécifique, il est donc impossible de quantifier individuellement ces deux composés par IRTF. Le FID ne répond pas à l'eau et détecte donc uniquement l'acétone. Les concentrations en acétone étant importantes, la sensibilité de ce détecteur doit être diminuée d'un facteur 10 afin de ne pas le saturer, ce qui relève fortement la limite de détection de l'acide acétique qui sera présent à des concentrations beaucoup plus faibles que celles de l'acétone. Or, l'acide acétique possède dans son spectre infrarouge une bande d'absorption très importante correspondant à la liaison C=O (1600-1900 cm^{-1}). L'acide acétique est donc détecté par IRTF selon la méthode de reconstruction du chromatogramme (Chemigram 1600-1900 cm^{-1}) basé sur l'absorption infrarouge dans la zone 1600-1900 cm^{-1} (Figure 3-4).

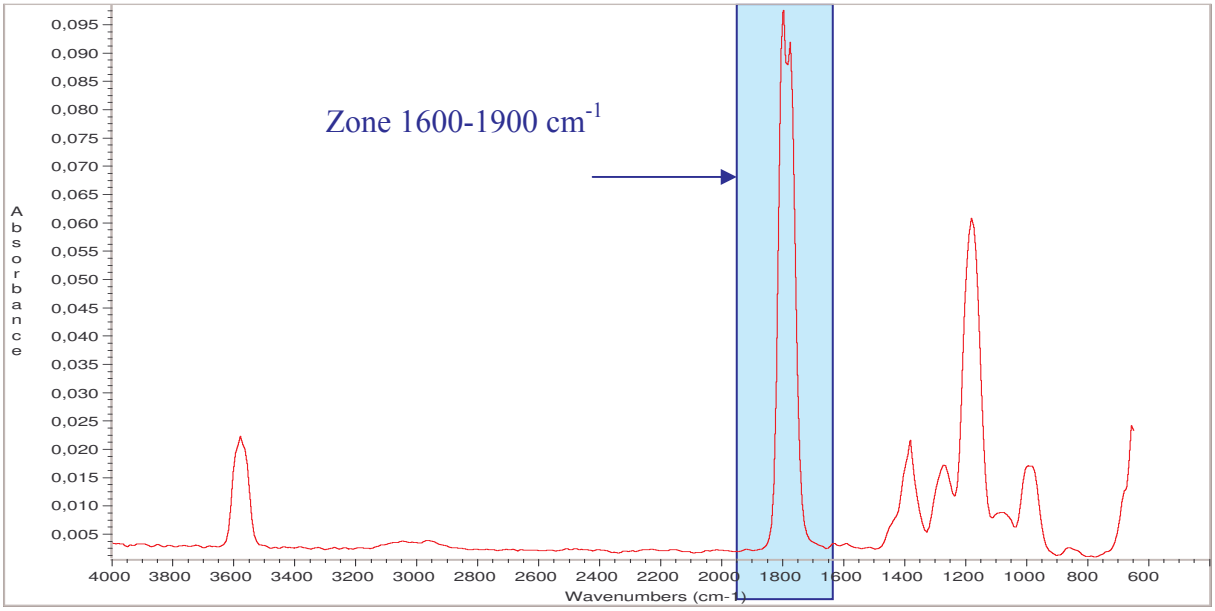


Figure 3-4 Spectre IR de l'acide acétique et zone d'intégration utilisée.

En conclusion, dans nos conditions expérimentales, la détection de l'acétone sera assurée par le détecteur FID, celle de l'acide acétique par le spectromètre IRTF avec la méthode de reconstruction Chemigram 1600-1900 cm^{-1}.

3.3.3.2 - Etalonnage des différents détecteurs en phase liquide

Afin d'établir les courbes d'étalonnage, l'injecteur liquide connecté directement à la colonne chromatographique a été utilisé.

Des solutions étalons d'acétone ont été préparées par dilution d'acétone (Merck, 99,5%) dans de l'octane (Aldrich, + 99%). Les concentrations en acétone varient de 0,7 à 15 $\mu g.\mu L^{-1}$ ce qui correspondrait à des concentrations variant de 10 à 220 ppmv dans l'enceinte réactionnelle pour un volume échantillonné de 40 mL.
Des solutions d'acide acétique (Acros Organics, 99,8%) ont également été préparées par dilution mais en utilisant l'éthanol (Merck, 99,8%) comme solvant. Les concentrations en acide acétique varient de 50 à 605 $ng.\mu L^{-1}$ ce qui correspondrait à des concentrations variant de 0,5 à 6,5 ppmv dans l'enceinte réactionnelle pour un volume échantillonné de 40 mL.
Un volume de 1µL de chacune des solutions étalons en acétone et en acide acétique a été injecté dans le dispositif analytique (GC-IRTF-FID) alors configuré en mode injection liquide.
Les courbes représentant les aires de pics en acétone détectée par FID (figure 3-5) et d'acide acétique détecté par spectroscopie IRTF (figure 3-6) en fonction des concentrations en ces composés sont des droites de régression linéaire forcées par zéro. Les pentes des droites d'étalonnage ainsi obtenues permettent de faire correspondre une aire de pic d'un composé avec sa concentration dans la chambre de simulation atmosphérique.
Cependant le détecteur IRTF étant moins stable dans le temps que le détecteur FID, un étalonnage régulier (tous les mois) sera effectué.

3.3.3.3 - Détermination de la limite de détection de l'acide acétique

La limite de détection de l'acide acétique a été déterminée en réalisant 7 injections successives d'1 µL d'une solution à 111 ng. μL^{-1} d' acide acétique dans le méthanol.

La limite de détection (LD) a été calculée en utilisant la relation suivante :

$$LD = t \times \sigma$$

avec t : coefficient de Student correspondant à 7 injections et à un intervalle de confiance de 95% (t = 2,45) et σ : l'écart type des 7 concentrations mesurées.
La limite de détection de l'acide acétique en utilisant le détecteur IRTF couplée à l'intégration Chemigram 1600-1900 cm^{-1} est de 21 ng détectés, soit, pour un volume d'échantillonnage de 40 mL, 214 ppbv dans l'enceinte réactionnelle.

3.3.3.4 - Vérification de l'étalonnage et de la limite de détection en phase gazeuse

L'étalonnage et la détermination de la limite de détection de l'acide acétique ont été effectuées à partir de solutions liquides. Il s'agit maintenant de vérifier la validité de ces résultats lorsque les deux composés acétone et acide acétique sont échantillonnés à partir de la chambre de simulation atmosphérique. Le but de ces tests est donc de vérifier qu'il n'y a pas de pertes d'acétone ou d'acide acétique sur les parois de l'enceinte réactionnelle, sur les parois de la ligne de prélèvement et dans le système analytique (boucle à gaz, TCT).
Des volumes d'acétone pure ont été introduits par l'intermédiaire de la chambre d'introduction puis balayée avec de l'air zéro dans l'enceinte réactionnelle afin d'obtenir des concentrations variant de 0,5 à 240 ppmv.

En émettant l'hypothèse de pertes négligeables sur les parois en Téflon de l'enceinte et de la ligne de prélèvement, d'une introduction quantitative de l'acétone dans la chambre de simulation atmosphérique, la masse d'acétone injectée et attendue au détecteur est calculée pour un échantillonnage de 40 mL. Les aires des pics correspondant aux différentes masses d'acétone injectées sont reportées sur la droite d'étalonnage réalisée à partir de solutions liquides (figure 3-5). Les couples de valeurs (masse injectée, aire FID) s'alignent correctement avec la droite d'étalonnage. Ceci permet de confirmer l'hypothèse énoncée, c'est-à-dire que l'introduction dans la chambre de simulation est quantitative et qu'il n'y a pas de pertes d'acétone ni sur les parois de l'enceinte réactionnelle ni sur la ligne de prélèvement (figure 3-5).

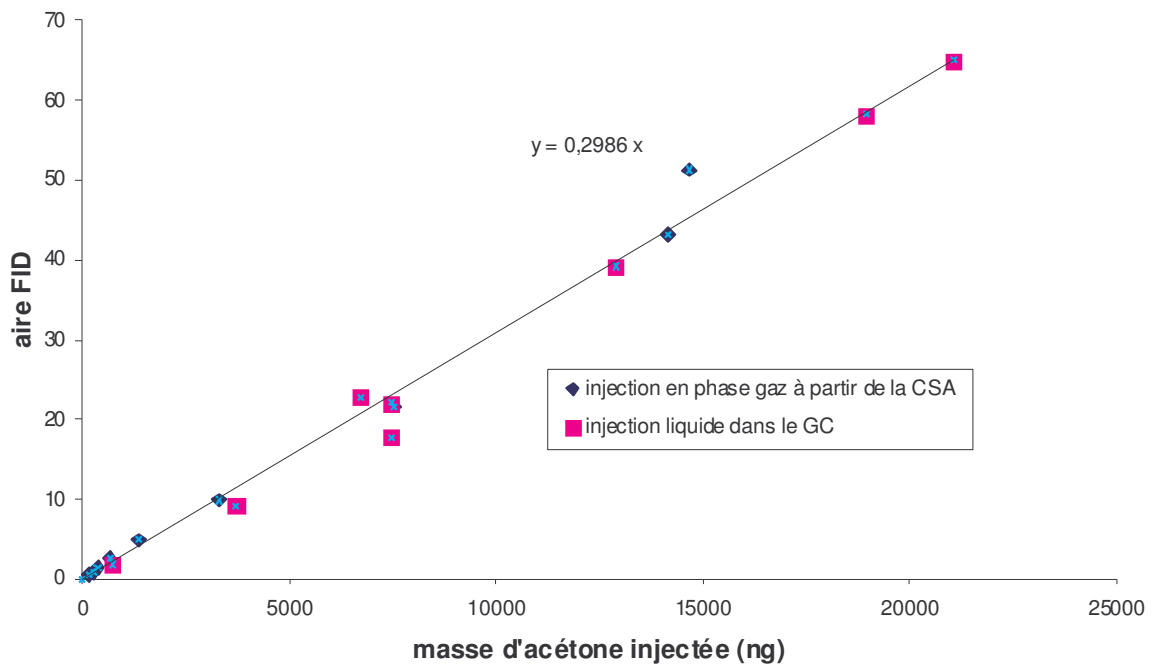


Figure 3-5 : Courbe d'étalonnage de l'acétone détecté par FID

De la même façon que pour l'acétone, des volumes d'acide acétique pur ont été introduits dans l'enceinte réactionnelle correspondant à des concentrations de 2 à 4 ppmv dans cette enceinte.

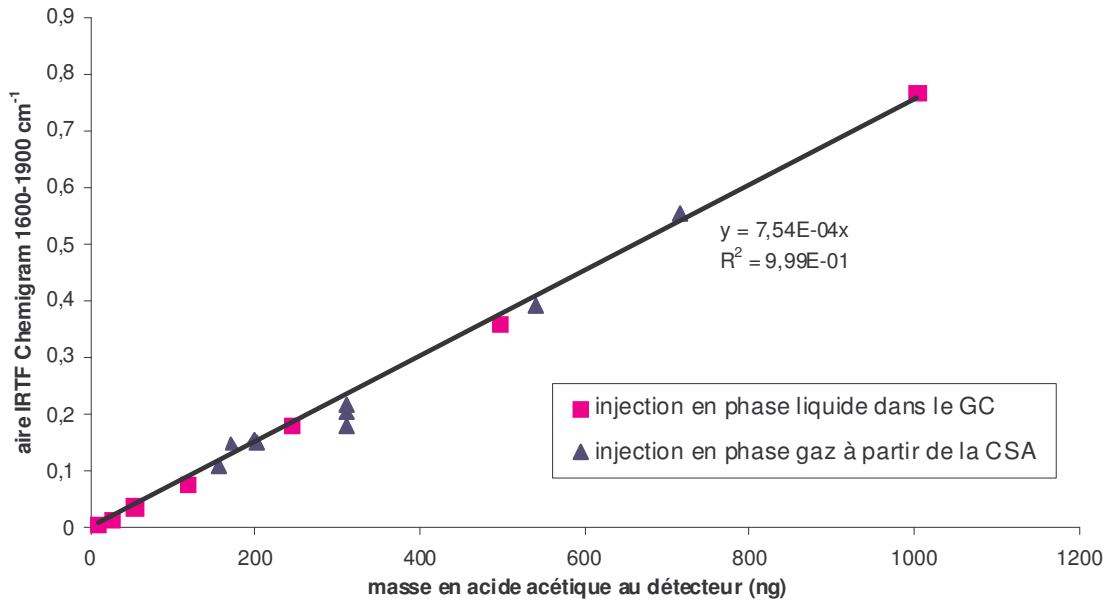


Figure 3-6 : Courbe d'étalonnage de l'acide acétique avec le détecteur IRTF associé à la reconstruction chemigram 1600-1900 cm^{-1}

Les valeurs correspondant à l'injection en phase gazeuse de l'acide acétique sont alignées sur la droite d'étalonnage à partir d'injections liquides (figure 3-6). L'introduction de l'acide acétique est donc quantitative et il ne se dépose ni sur les parois de la chambre de simulation atmosphérique ni sur celles de la ligne de prélèvement. La droite d'étalonnage réalisée en phase liquide peut donc être utilisée pour quantifier l'acide acétique contenu dans l'enceinte réactionnelle.

Pour vérifier la limite de détection en phase gazeuse, 7 échantillons d'air contenant 3,9 ppmv d'acide acétique (40 mL) ont été prélevés dans l'enceinte réactionnelle puis injectés dans le système analytique (TCT-GC-IRTF-FID). La limite de détection LD (LD = $2{,}45 \times \sigma$) de ce composé en phase gazeuse est de 27 ng (soit 277 ppbv), ce qui est du même ordre de grandeur que pour les injections en phase liquide qui donnent une limite de détection de 21 ng.

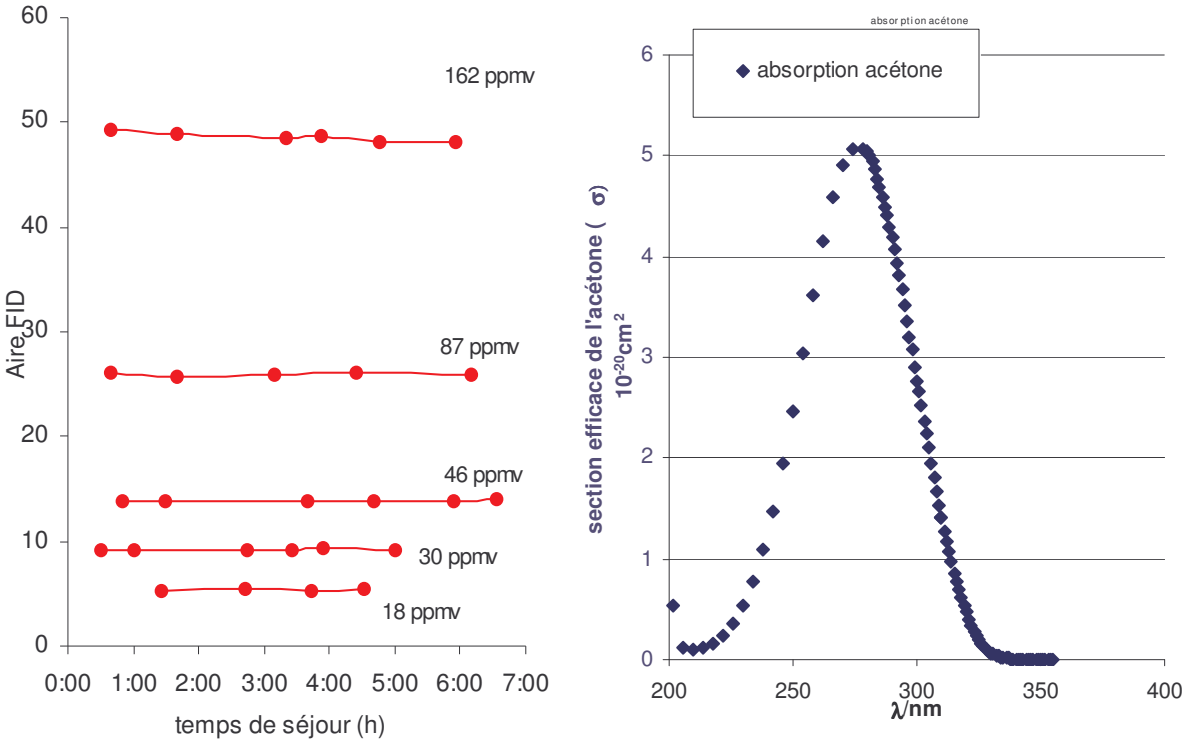
3.3.3.5 - Stabilité de l'acétone dans l'enceinte réactionnelle

Afin de tester la stabilité de l'acétone dans l'enceinte réactionnelle, des concentrations en acétone pure variant de 20 à 160 ppmv dans l'air zéro sont introduites dans l'enceinte réactionnelle. Des prélèvements échelonnés sur la durée d'une expérience soit environ 6 prélèvements sont réalisés afin de déterminer la stabilité de l'acétone aussi bien sans rayonnement qu'avec un rayonnement centré sur 365 nm, nécessaire à la production de radicaux OH°.

Le coefficient de variation sur l'aire du pic d'acétone (CV) est calculé de la façon suivante :

$$\mathrm{CV} = \frac{\text{écart type sur les aires des pics chromatographiques}}{\text{moyenne des aires des pics chromatographiques}} \times 100$$

Le coefficient de variation de l'aire du pic d'acétone sur la durée d'une expérience (environ 5 heures) est inférieur à 1%. De plus, comme le présente la figure 3-7, l'acétone est très peu photolysable dans le domaine de longueur d'onde utilisé lors des expériences dans la chambre de simulation atmosphérique.



a b

Figure 3-7 a : stabilité de l'acétone dans la chambre de simulation atmosphérique sous rayonnement centré à 365 nm ; b : Sections efficaces d'absorption de l'acétone à 298 K *[IUPAC]*

En conclusion de ces expériences, la concentration en acétone est stable dès la première heure sans et avec rayonnement centré sur 365 nm.

3.3.3.6 - Stabilité de l'acide acétique sous rayonnement fluorescent centré à 365 nm.

Afin de tester la stabilité de l'acide acétique sous rayonnement centré à 365 nm, des concentrations en acide acétique pur ont été introduites dans l'enceinte réactionnelle pour obtenir des concentrations égales à 1,5 et 2,5 ppmv dans l'air zéro. Des échantillons gazeux sont prélevés régulièrement pendant la durée correspondant à celle d'une expérience. La stabilité de l'acide acétique est considérée comme étant atteinte au bout d'une heure et demie car les prélèvements effectués auparavant ont des aires qui sont en constante augmentation (figure 3-8). Le coefficient de variation de l'aire du pic d'acide acétique obtenu grâce à la méthode Chemigram 1600-1900 cm^{-1} est de 8%. La concentration en acide acétique peut donc être considérée comme stable sous rayonnement centré à 365 nm.

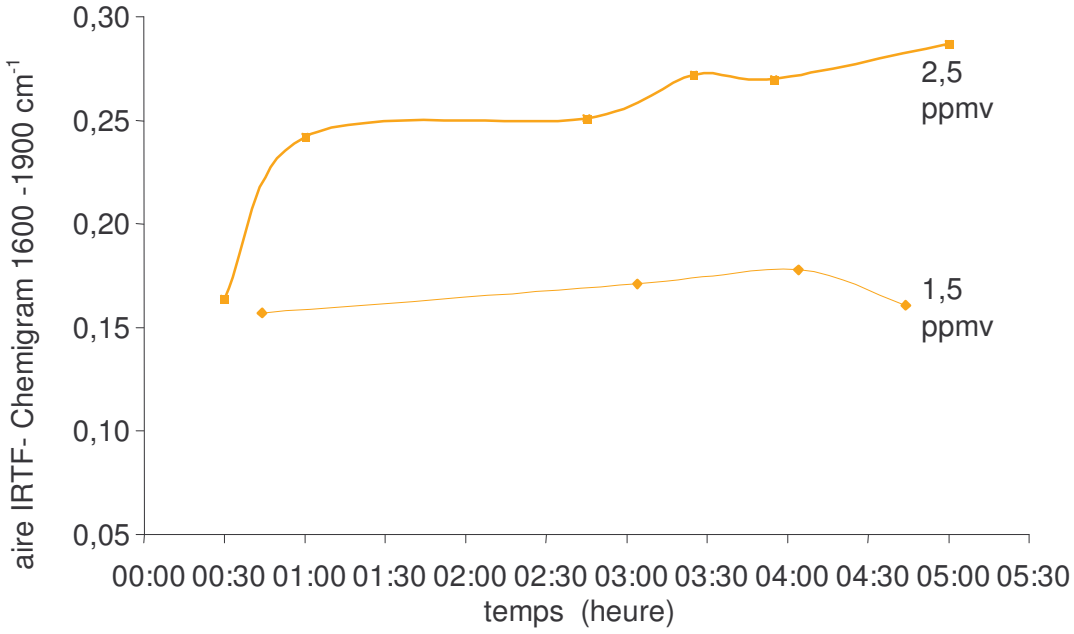


Figure 3-8 : Stabilité de l'acide acétique dans la chambre de simulation atmosphérique sous rayonnement centré à 365 nm

3.3.4 - RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'ÉTUDE DE LA RÉACTION ACÉTONE + OH° EN CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE

L'étude du rapport de branchement de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° dans l'enceinte réactionnelle a pour but de déterminer le pourcentage de la voie de formation d'acide acétique par rapport à la disparition globale d'acétone.

Abstraction: $OH° + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_3C(O)CH_2° + H_2O$ (1a)

Addition-élimination: $\rightarrow CH_3° + CH_3C(O)OH$ (1b)

Pour réaliser ces expériences, l'enceinte réactionnelle de contenance moyenne 300 litres est remplie avec de l'air zéro à moitié puis un certain volume d'acétone pur est introduit par l'intermédiaire de la chambre d'introduction chauffée et sous vide afin d'avoir une concentration proche de 200 ppmv dans l'enceinte réactionnelle. Puis 40 mL de méthylnitrite gazeux sont injectés dans l'enceinte et finalement de l'air zéro est introduit afin de compléter le volume de l'enceinte à son maximum.

Le contenu de l'enceinte se stabilise pendant une heure dans l'obscurité afin qu'il soit homogène. Puis deux échantillons dans l'obscurité sont prélevés à une demi-heure d'intervalle de manière à relever les concentrations initiales en acétone. Après ce second prélèvement, les 6 lampes de l'enceinte centrées à 365 nm sont allumées et les prélèvements suivants se succèdent environ toutes les 45 minutes pendant les cinq heures de réaction.

3.3.4.1 - Identification des composés présents

Pour chaque expérience, l'évolution de la réaction est suivie par l'analyse chromatographique (GC-IRTF-FID). Chaque analyse fournit deux chromatogrammes, celui provenant du FID et celui provenant de la spectroscopie IRTF. Les pics chromatographiques sont identifiés d'une part par leur temps de rétention en FID et en spectroscopie infrarouge (notamment l'acétone et l'acide acétique) et d'autre part par comparaison de leur spectre infrarouge obtenu en spectroscopie IRTF avec ceux disponibles dans les différentes bibliothèques (voir paragraphe 2.2.2.2). La figure 3-9 présente un exemple de l'évolution du chromatogramme reconstruit à partir des spectres infrarouges au cours de la réaction acétone + OH°. Le chromatogramme rouge correspond à un prélèvement initial du mélange réactionnel réalisé avant l'allumage des lampes, on note la présence d'acétone (t_R= 5,4 minutes) et de méthylnitrite (t_R= 4,6 minutes). Les deux premiers pics représentent du CO_2 (t_R= 3,8 et 4,2 minutes). Le chromatogramme bleu correspond à un prélèvement une heure après le début de la réaction, le pic d'acétone (donc sa concentration) a très légèrement diminué (environ 2%, à peine visible sur le chromatogramme), le méthylnitrite ne semble pas disparaître sur ce chromatogramme (des ajouts réguliers de ce composé sont en effet réalisés afin d'augmenter la vitesse de réaction apparente). Les produits suivants apparaissent :

- le formaldéhyde (t_R= 4,5 minutes) (provenant de la photolyse du CH_3ONO)
- l'acide formique coélué avec des espèces nitrées (probablement CH_3ONO_2) (t_R= 6,1 minutes)
- l'acide acétique (t_R= 7,2 minutes).

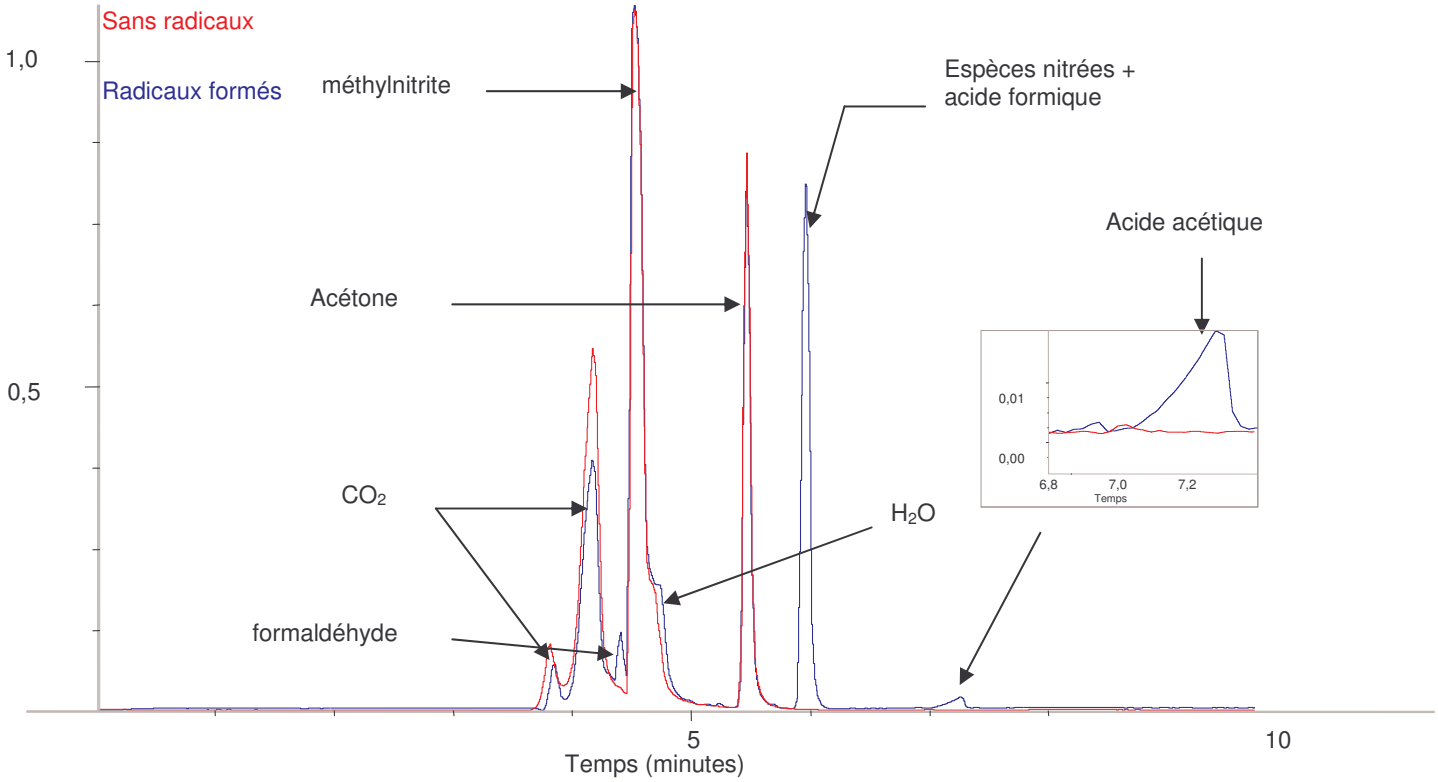


Figure 3-9 : Chromatogrammes obtenus à partir des spectres IRTF en fonction du temps : courbe rouge (début de la réaction), courbe bleue (en cours de réaction)

La formation de ces produits peut être expliquée par les schémas réactionnels suivants :

- Formation de HCHO (formaldéhyde) : $CH_3ONO + h\nu \rightarrow CH_3O° + NO$

  $CH_3O° + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2°$

- Formation de CH_3ONO_2 : $CH_3O° + NO_2 + M \rightarrow CH_3ONO_2 + M$

- L'acide formique est quant à lui un composé qui se forme régulièrement dans les chambres de simulation atmosphérique et sa formation semble être due à la dégradation du formaldéhyde par les radicaux $HO_2°$ *[Picquet, 2000]* .

$$HCHO + HO_2° \rightarrow HOCH_2OO°$$

$$HOCH_2OO° + HO_2° \rightarrow HOCH_2OOH + O_2$$

$$\rightarrow HCOOH + H_2O + O_2$$

3.3.4.2 - Conclusion

L'observation des chromatogrammes permet de mettre en évidence la présence d'acide acétique qui se forme au cours de l'irradiation du méthylnitrite en présence d'acétone à 365 nm. D'autres prélèvements de l'enceinte réactionnelle analysés par GC-MS confirment la présence d'acide acétique. La formation d'acide acétique dans la phase gazeuse du mélange réactionnel est donc bien observée et ceci dès le premier échantillonnage au bout d'une demi-heure de réaction.

Quelques tests complémentaires ont été effectués pour s'assurer que l'acide acétique n'était pas dû à un artéfact produit lors de la réaction acétone + OH°.

Test 1 : Du méthylnitrite seul est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous rayonnement centré sur 365 nm pendant la durée d'une réaction entre l'acétone et les radicaux OH°.

➔Aucune formation d'acide acétique n'a été observée. L'acide acétique ne provient pas de la dégradation du méthylnitrite.

Test 2 : Mise en présence d'acétone et de méthylnitrite dans l'obscurité pendant 65 heures.

➔Pas de présence d'acide acétique dans l'enceinte réactionnelle. La présence de radicaux OH° est nécessaire afin de produire de l'acide acétique ; l'acétone et le méthylnitrite ne réagissent pas entre eux.

La conclusion de ces deux tests est que l'acide acétique ne provient pas de la source d'OH° qu'est le méthylnitrite. Il n'existe aucune réaction entre l'acétone et le méthylnitrite. Il faut obligatoirement des radicaux OH° pour former l'acide acétique.

L'évolution de la concentration en acétone et en acide acétique au cours d'une expérience est représentée figure 3-10. La concentration en acétone diminue progressivement alors que celle d'acide acétique présente une courbe de variation en forme de cloche : il apparaît puis disparaît progressivement.

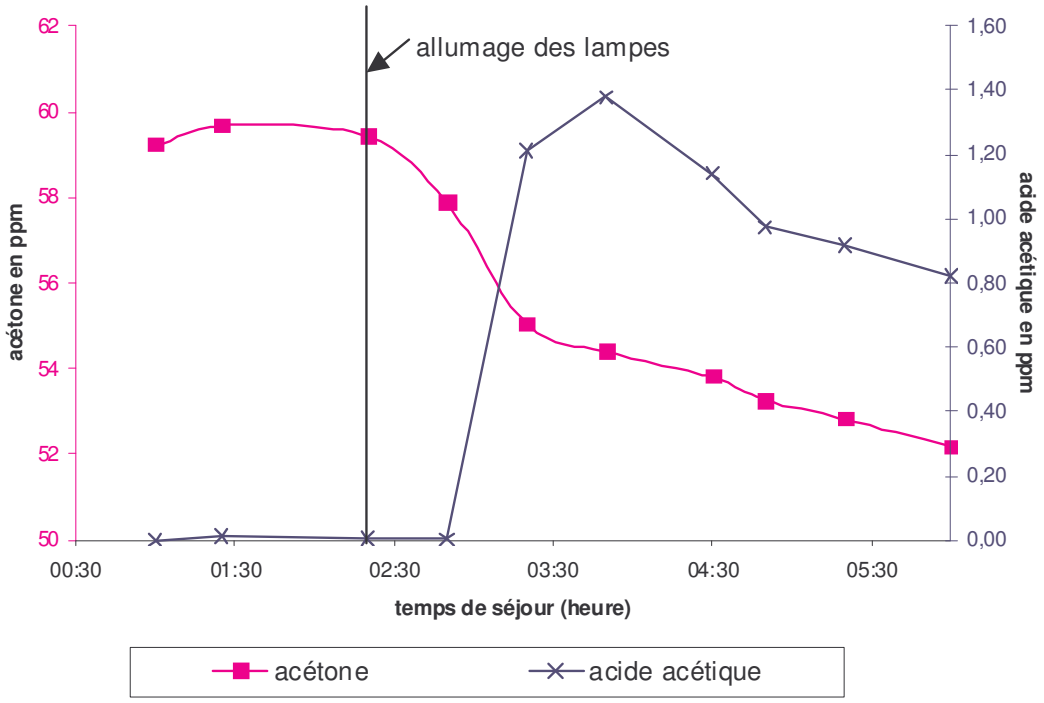


Figure 3-10 : Evolution des concentrations en acétone et en acide acétique au cours d'une réaction.

Le rapport de branchement α est déterminé à partir de la pente du graphe exprimant la concentration d'acide acétique apparue en fonction de la concentration d'acétone disparue. Les concentrations en acétone et en acide acétique sont obtenues à partir des droites d'étalonnage précédemment établies. Le rapport de branchement α est calculé d'après l'équation exposée au paragraphe 3.3.1.

$$\alpha = 1 - R = \frac{k_{1b}}{k_{1a} + k_{1b}} = \frac{[\text{acide acétique apparu}]}{[\text{acétone disparue}]}$$

Les résultats obtenus lors des différentes expériences sont résumés dans le graphe ci-après (figure 3-11).

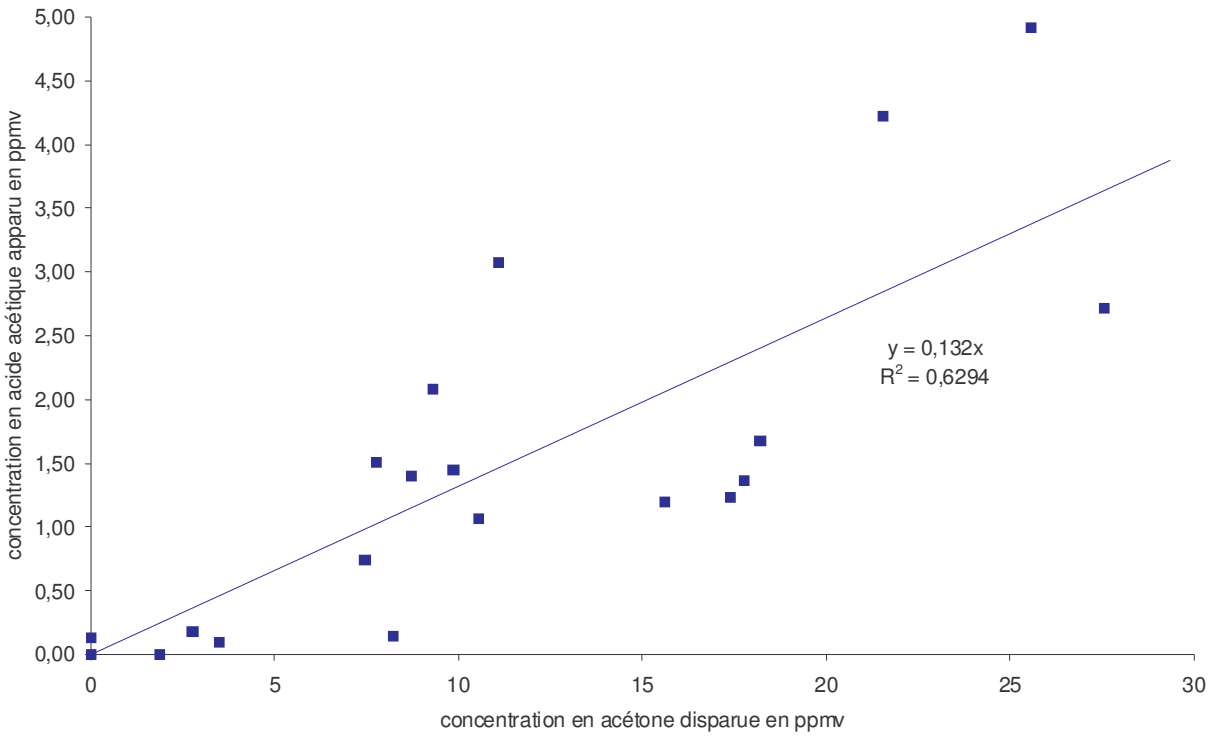


Figure 3-11 : Courbe permettant le calcul du rapport de branchement α

Les valeurs expérimentales sont assez dispersées, traduisant une reproductibilité médiocre des différentes expériences. Le rapport de branchement α moyen obtenu par régression linéaire sur les points expérimentaux est de α = (13,2 ± 5,7) %, ce qui correspond à un rapport de branchement R = (87 ± 37 %). Les incertitudes présentées ici correspondent à deux fois l'écart type de toutes les valeurs sur α et pour R cela correspond au pourcentage d'incertitude de α sur la valeur de R. Ce rapport de branchement, proche de 1, est cohérent avec le rapport de branchement obtenu dans la première partie de cette étude à l'aide du TER ainsi que ceux des autres publications. Cependant la détection et la quantification d'acide acétique pour la première fois dans cette réaction est incohérent avec les résultats expérimentaux d'autres publications *[Vandenberk et al, 2002 ; Tyndall et al, 2002 ; Talukdar et al, 2003]*. Des expériences complémentaires vont donc être effectuées pour vérifier que la présence d'acide acétique provient bien de la réaction entre l'acétone et les radicaux hydroxyles en phase homogène.

3.3.5 - EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES.

Ainsi comme indiquée précédemment, la formation d'acide acétique dans la réaction acétone + OH° n'a jusqu'à aujourd'hui, jamais été observée, que ce soit dans les différentes études en réacteur à écoulement *[Vandenberk et al, 2002 ; Talukdar et al, 2003 ; Gierczak et al, 2003]* ou en chambre de simulation atmosphérique *[Tyndall et al, 2002]*. De plus, les résultats des calculs quantiques montrent que la voie d'addition – élimination conduisant à la formation d'acide acétique n'est pas favorable du point de vue thermodynamique. La décision d'effectuer des expériences complémentaires a donc été prise.

3.3.5.1 - Réaction entre $CH_3C(O)CH_3$ et Cl

Cette étude a été réalisée afin de déterminer si l'acide acétique observé provenait d'une réaction secondaire du radical méthylvinoxy (MV). En effet, la réaction entre l'acétone et Cl produit à plus de 97% le radical méthylvinoxy par voie d'abstraction *[Nielsen et al, 2002 ; Orlando et al, 2000]*. Le mécanisme réactionnel de cette réaction ne présente pas de voie d'addition-élimination qui conduirait à la formation d'acide acétique.

Acétone + Cl → MV + HCl voie d'abstraction (97%)

Les atomes Cl ont été formés par photolyse de Cl_2 à 365 nm (figure 3-12).

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

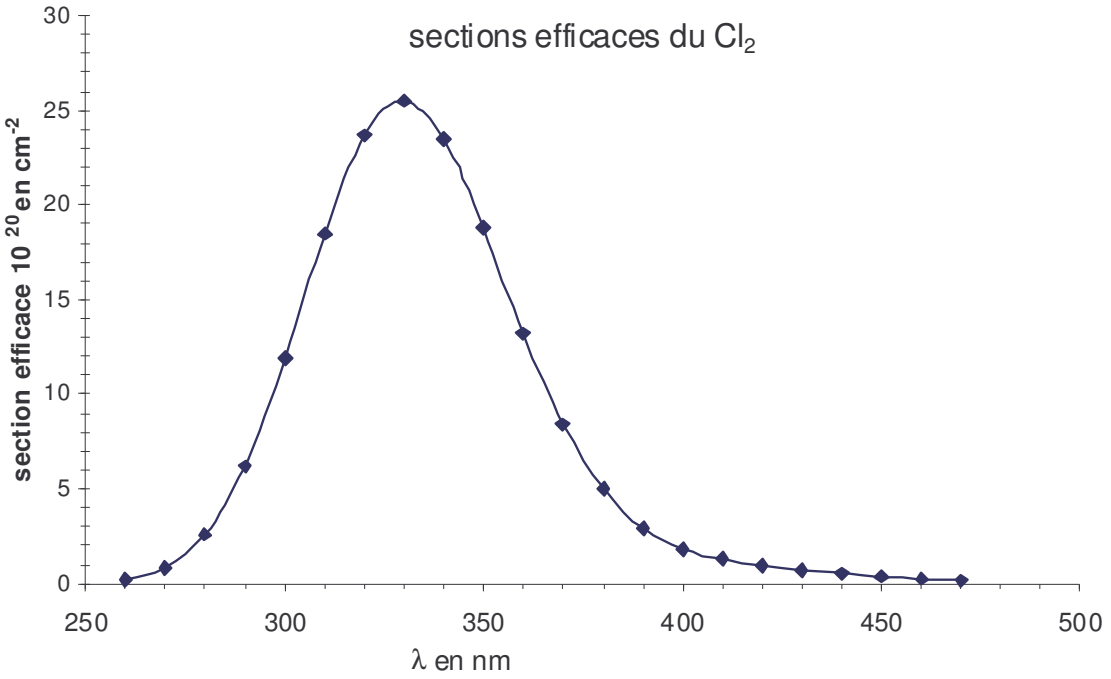
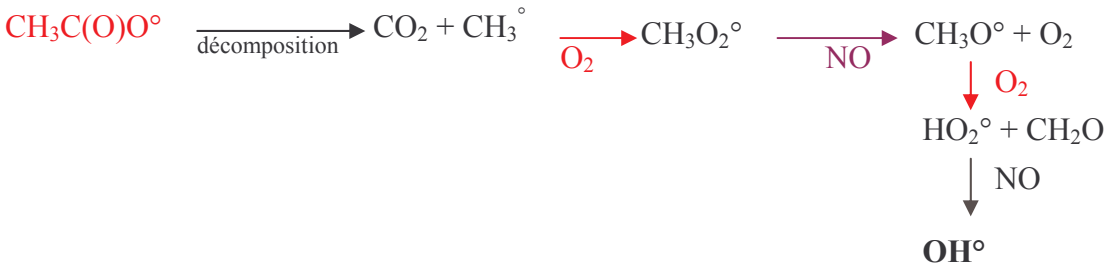


Figure 3-12 : Sections efficaces d'absorption du Cl_2

Le dichlore est injecté dans l'enceinte réactionnelle à l'aide d'une seringue à gaz de 20 mL au travers du septum placé sur la ligne d'injection. Les méthodes de remplissage et d'échantillonnage du milieu réactionnel ne sont pas modifiées par rapport aux expériences précédentes. Dans cette partie, deux types de réactions sont réalisées d'une part la réaction Cl + acétone en présence de NO, d'autre part cette même réaction mais en présence d'inhibiteur de radicaux OH°.

3.3.5.1.1 – Résultats obtenus sans inhibiteur de radicaux OH°

L'introduction de NO dans l'enceinte réactionnelle a pour but d'éviter la réaction entre les différents radicaux peroxy et donc la formation d'acide acétique provenant de la dégradation du radical acetylperoxyle ($CH_3C(O)O_2°$ + $HO_2°$ et $CH_3C(O)O_2°$ + $RO_2°$). Environ 15 mL de NO à 5% dans l'azote sont introduits dans l'air zéro permettant le remplissage de l'enceinte réactionnelle, soit une concentration en NO d'environ 3 ppmv.
En écrivant le mécanisme réactionnel (figure 3-13), la présence de fortes concentrations de NO engendre la formation de radicaux OH° :



Ces radicaux OH° vont ensuite naturellement réagir avec l'acétone, ce composé étant en concentration très élevée.

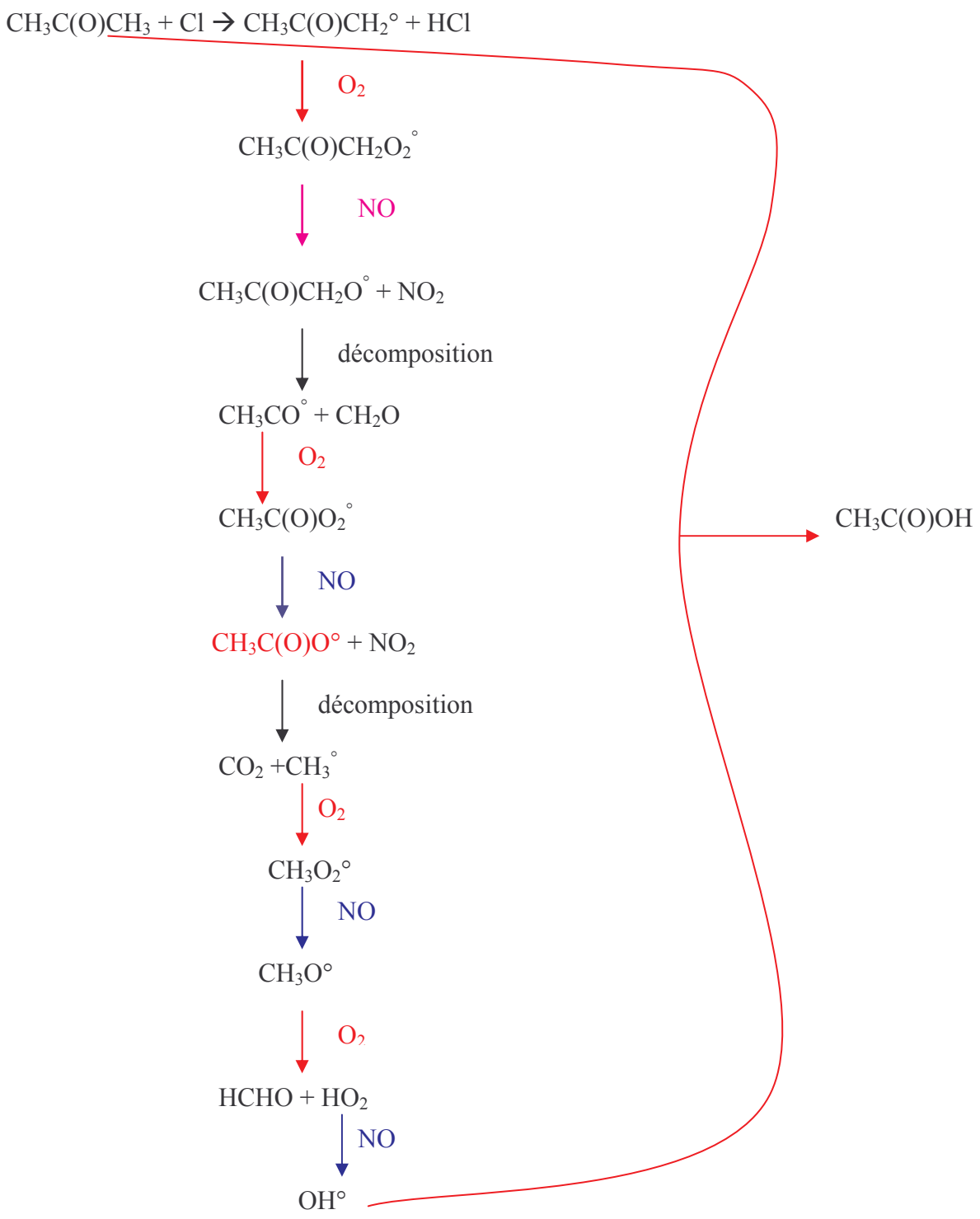


Figure 3-13 : Mécanisme de formation de l'acide acétique lors de la réaction entre l'acétone et Cl en présence de NO

Lors de ce type d'expériences, la formation d'acide acétique est observée. Il ne peut pas provenir de la réaction entre les radicaux peroxy car la présence de NO inhibe cette voie (figure 3-13). La seule possibilité pour la formation d'acide acétique reste la réaction entre l'acétone et les radicaux OH°.

3.3.5.1.2 - Avec inhibiteur de radicaux OH°

Un autre type d'expérience avec le chlore a été réalisé pour confirmer que l'acide acétique observé provenait de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH°. Cette expérience consiste à réaliser la même expérience que précédemment sauf qu'un inhibiteur de radicaux OH° a été ajouté (figure 3-14).

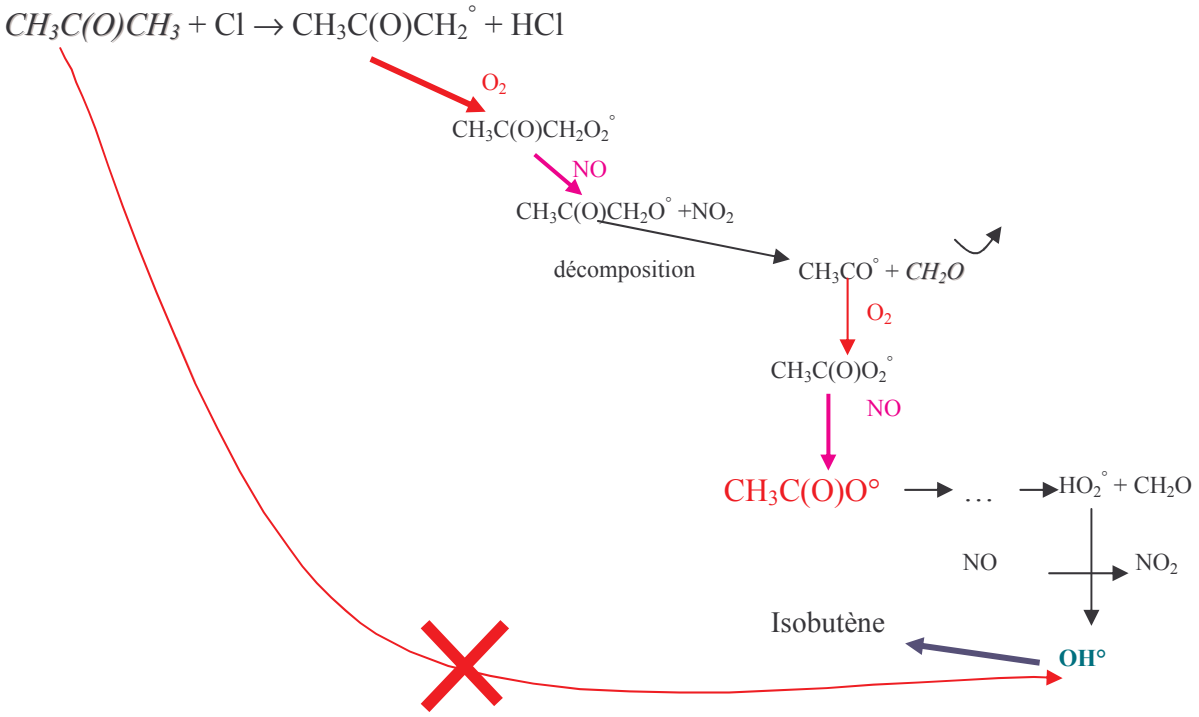


Figure 3-14 : Mécanisme de la réaction entre l'acétone et Cl en présence d'isobutène qui empêche la réaction acétone +OH

Cet inhibiteur doit correspondre à deux critères importants, d'une part, sa vitesse de réaction avec les radicaux OH° doit au moins être dix fois plus rapide que celle de l'acétone, d'autre part, sa vitesse de réaction avec les atomes Cl doit être équivalente ou plus faible que celle de l'acétone. Notre choix s'est porté sur l'isobutène qui répond à ces deux critères (Tableau 3-5).

Tableau 3-5 : Comparaison des constantes de vitesses avec OH° et Cl

Composé	k_{Cl} ($cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$)	$k_{OH°}$ ($cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$)	Rapport k_{Cl} / $k_{OH°}$
Acétone	$2,37 \times 10^{-12}$ (a)	$1,77\times10^{-13}$ (b)	13,4
Isobutène	$4,2 \times 10^{-11}$ (c)	$4,7 \times 10^{-11}$ (d)	0,90

(a) [Nielsen et al, 2002]; (b) *[Wollenhaupt et al, 2000]*; (c) *[Hagopian et al, 1962]*; (d) *[Grosjean et al, 1992]*

Pour satisfaire aux deux exigences des vitesses de réaction énoncées précédemment, l'enceinte réactionnelle a été remplie avec de l'air contenant 11 ppmv d'isobutène et 200 ppmv en acétone.

La formation en acide acétique apparaît beaucoup plus tardivement et en plus petite quantité que lors de l'expérience précédente. De plus, l'apparition d'acide acétique n'a lieu que lorsque l'isobutène a pratiquement complètement disparu (figure 3-15).

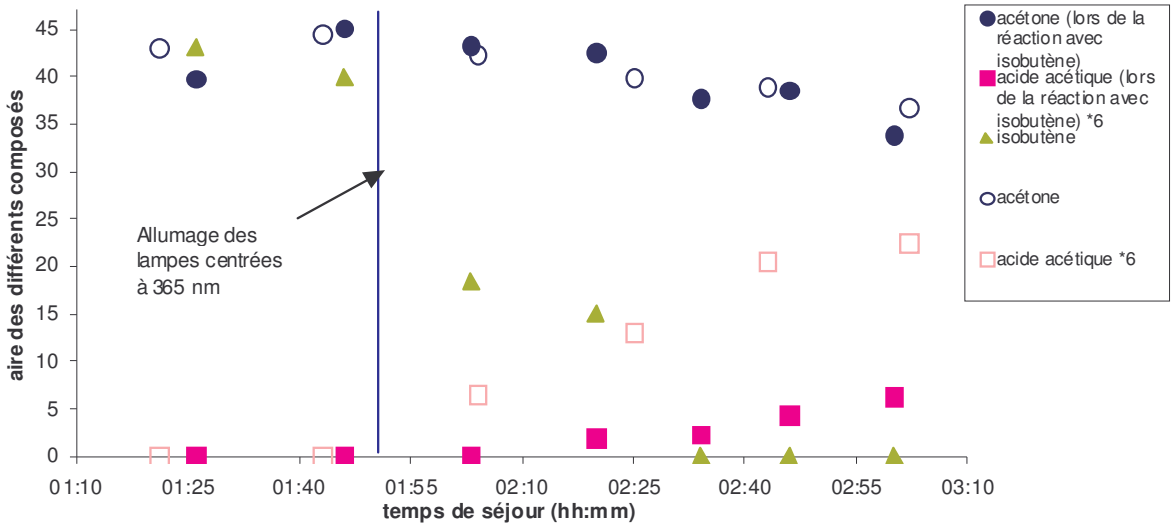


Figure 3-15 : Evolution des concentrations en acétone, acide acétique et isobutène lors d'une réaction acétone + Cl avec et sans isobutène

Lors de l'expérience entre l'acétone et Cl en présence de NO, la formation d'acide acétique provient donc bien de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° (figure 3-13).

Cette expérience a donc permis de montrer que la formation d'acide acétique n'est pas liée à la source de radicaux OH° et que l'acide acétique provient probablement de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH°.

3.3.5.2 - Acétone + HONO

Une autre expérience réalisée consiste à changer deux paramètres importants:

- la nature de la matrice gazeuse : l'air zéro est remplacé par de l'hélium, d'une part pour éviter la présence de dioxygène pour ne plus former le radical $CH_3COCH_2O_2°$, et d'autre part pour diminuer l'efficacité des collisions pouvant stabiliser le complexe activé $[CH_3C(O)OHCH_3]^{\neq}$ issu de l'addition du radical OH° sur l'acétone. Ce complexe peut être le précurseur de la formation de l'acide acétique.
- l'initiateur des radicaux OH° : le méthylnitrite CH_3ONO est remplacé par HONO.

L'enceinte réactionnelle est remplie avec de l'hélium. Les radicaux OH° sont formés par photolyse de HONO à 365 nm. La synthèse de HONO est décrite en annexe 5. Il est introduit en continu dans la chambre de simulation atmosphérique directement après sa synthèse.

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

Les concentrations en acétone sont les mêmes que celles utilisées précédemment, c'est-à-dire environ 200 ppmv.

Après quatre heures de réaction, environ 50 % de la concentration initiale en acétone présente dans l'enceinte réactionnelle a disparu. Par ailleurs, un rapport de branchement α d'environ 20% par rapport à l'acide acétique a été obtenu, ce qui correspond à notre valeur supérieure dans l'air. Cette expérience confirme que la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° produit de l'acide acétique, même en l'absence d'oxygène. De plus, il semble que la nature du gaz matrice ait peu d'influence sur le mécanisme de formation de l'acide acétique.

3.3.5.3 - Influence du rapport S/V de l'enceinte réactionnelle

La formation d'acide acétique à partir de la réaction acétone + OH° par une réaction hétérogène sur les parois de la chambre de simulation atmosphérique peut être envisagée.

Pour vérifier ce point, le rapport surface / volume (S / V) de la chambre de simulation atmosphérique a été doublé, en fabriquant un sac réactionnel plus petit, d'un volume d'environ 100 L. Des concentrations en acétone et en méthylnitrite similaires à celle des expériences dans l'enceinte de volume 300 L ont été introduites.

Le rapport de branchement obtenu pour ce type d'expérience est du même ordre de grandeur ($\alpha \approx 10$ %) que lors des autres expériences menées avec une enceinte de 300 L et un rapport S / V égal à 9 m^{-1} ($\alpha = 13,7$ %). L'augmentation du rapport S/V d'un facteur 2 ne semble pas avoir d'influence sur la formation d'acide acétique.

Pour compléter l'étude du rôle éventuel des parois de l'enceinte réactionnelle, des expériences dans une chambre en verre sont réalisées.

3.3.5.4 - Etude de la réaction acétone + OH° dans une chambre de simulation en verre

3.3.5.4.1 - Description du matériel

Le dispositif expérimental est centré autour d'une chambre en verre cylindrique d'une contenance de 35 L équipée d'une ligne d'introduction, d'une ligne de prélèvement et d'un capteur de pression (figure 3-16). Les deux lignes de prélèvement et d'introduction, sont en Téflon. Le capteur de pression situé à une entrée de la chambre permet de mesurer la pression à l'intérieur de la chambre.

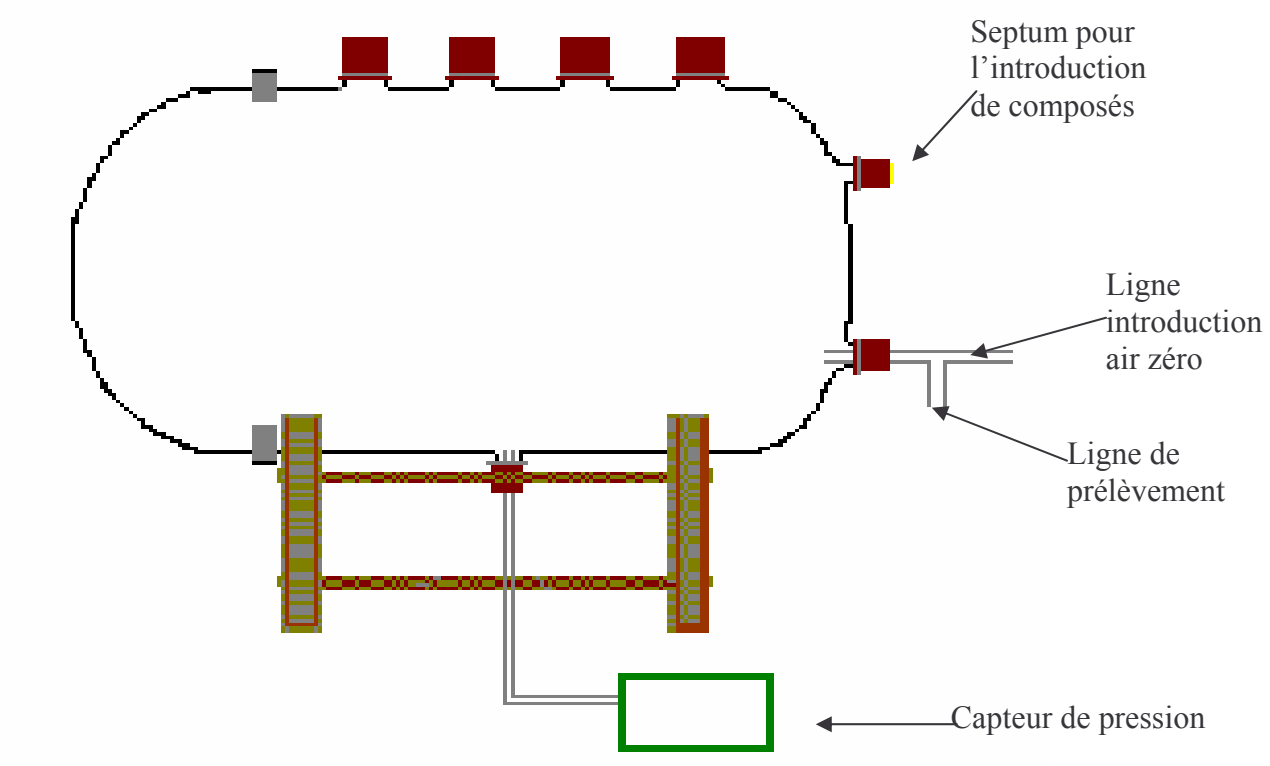


Figure 3-16 : Schéma de la chambre de simulation en verre

3.3.5.4.2 - Description des expériences

Il est important pour le déroulement des expériences ultérieures qui ont lieu à 1013 mbar de s'assurer que les fuites sont négligeables. Pour cela la pression dans la chambre en verre est fixée à 100 mbar et l'augmentation de pression doit être limitée à 2 $mbar.min^{-1}$.

La concentration en acétone initiale est d'environ 100 ppmv. Le protocole de prélèvement est le même que celui utilisé pour les expériences dans les enceintes réactionnelles en Téflon. Le volume prélevé lors de l'échantillonnage (350 mL) représente environ 1 % du volume de la chambre de simulation atmosphérique. La variation de pression à l'intérieur de la chambre en verre mesurée avant et après le prélèvement est insignifiante.

Les mêmes expériences que celles réalisées dans la chambre en Téflon et vérificatrices de la stabilité de l'acétone et de l'acide acétique ont été effectuées. Les résultats obtenus sont les suivants un coefficient de variation de l'aire en acétone d'environ 1% à une concentration de 100 ppmv et un coefficient de variation de l'aire en acide acétique d'environ 5% pour une concentration proche de 15 ppmv. Ainsi la perte de ces deux composés dans cette chambre par dilution ou perte aux parois est considérée comme négligeable.

Lors des trois expériences réalisées, deux prélèvements dans l'obscurité sont effectués afin de disposer d'une concentration initiale en acétone. Puis après l'analyse de ces prélèvements, environ 10 mL de méthylnitrite sont injectés dans la chambre par l'intermédiaire d'une seringue à gaz et les six lampes centrées sur 365 nm sont allumées. Les prélèvements ont lieu toutes les heures.

Lors des trois expériences, la présence de formaldéhyde et de méthylnitrate a été observée, de même qu'une diminution de l'acétone d'environ 10 % après 5 heures de réaction. Cette variation de la concentration en acétone (10%) est significativement supérieure à celle observée lors de la mesure de stabilité de l'acétone (1%). La concentration en acétone disparue provient donc de la réaction avec les radicaux OH°. Comme 10 % des 100 ppmv en acétone ont disparu par réaction avec les radicaux OH°, il y aurait au maximum une formation de 1,3 ppmv d'acide acétique si on considère un rapport de branchement α calculé (13,7%). Ce calcul donne une valeur moyenne de la concentration en acide acétique qui pourrait être formé. Aucune observation d'acide acétique n'a été relevée malgré le fait que la limite de détection de l'acide acétique (≈ 400 ppbv) est trois fois supérieure à la concentration à laquelle on pourrait s'attendre. Ainsi, compte tenu du fait que la limite

supérieure du rapport de branchement α peut être calculée à partir de la limite de détection, le rapport de branchement α est égal à 5% au maximum.

3.3.5.4.3 - Conclusion

Compte tenu des dernières observations faites dans la chambre en verre, il apparaît que la formation d'acide acétique observée dans les expériences réalisées dans l'enceinte en Téflon est en relation avec le matériau constituant les parois de la chambre de simulation atmosphérique. Les parois de la chambre de simulation atmosphérique en Téflon ont certainement une influence sur la formation de l'acide acétique dans la réaction acétone + OH°. Cette présence d'acide acétique est peut-être due à une réaction hétérogène sur les parois de l'enceinte réactionnelle. Les parois de la chambre de simulation atmosphérique en Téflon serviraient alors de support catalytique à une réaction acétone + OH° hétérogène, en abaissant la barrière d'énergie conduisant au complexe d'addition-élimination.

Le rapport α déterminé précédemment n'est donc pas le rapport de branchement de la réaction acétone + OH° en phase gazeuse. La dispersion des valeurs réactionnelles observée lors du calcul du « rapport de branchement α » pourrait alors s'expliquer par une réaction catalytique entre l'acétone et les radicaux OH°, ce type de réaction n'étant pas aussi reproductible d'une manipulation sur l'autre. Les réactions présentes dans le système seraient alors les suivantes :

Réaction en phase gazeuse : Acétone + OH° → méthylvinoxy

Réaction hétérogène catalytique :

$$\text{Acétone} + \text{OH}^\circ \xrightarrow{\text{catalysé}} \text{acide acétique}$$

3.4 – CONCLUSION

La réaction entre l'acétone et les radicaux hydroxyles a été étudiée par plusieurs équipes qui ont déterminé expérimentalement et théoriquement le rapport de branchement conduisant à la formation du radical méthylvinoxy ou d'acide acétique. Les calculs théoriques, les conditions expérimentales utilisées et les résultats ont été présentées précédemment dans les tableaux 3-1 et 3-2.

Lors de cette étude complémentaire des autres études, en utilisant deux dispositifs originaux, le rapport de branchement a été déterminé. Dans un premier temps, l'étude en tube à écoulement rapide couplée à la détection du radical méthylvinoxy par fluorescence induite par laser a permis de mesurer le rapport de branchement de la réaction acétone + OH° suivant la voie (1a) et de trouver un rapport de branchement égal à 0,90 ± 0,10. Ce rapport de branchement est proche de 1 et il montre que la voie d'abstraction est la voie majoritaire de cette réaction. Cette étude a fait l'objet d'une publication *[Turpin et al, 2003]*.

Dans un second temps, l'étude en chambre de simulation atmosphérique couplée à une détection par GC-IRTF-FID de l'acide acétique a été menée. Le rapport de branchement de la réaction acétone + OH° n'a pu être déterminé avec exactitude. En effet, il semblerait que le Téflon ait une action catalytique sur la réaction acétone + OH° et engendre une formation en acide acétique parasite. Une valeur limite du rapport de branchement α peut être donnée grâce à la détermination en chambre de simulation atmosphérique en verre, cette valeur est de 5%.

Dans la plupart des dernières publications (2002 / 2003) relatives à la réaction acétone + OH°, le rapport de branchement obtenu est proche de 1. Ce résultat est cohérent avec les études menées dans ce travail aussi bien en tube à écoulement rapide qu'avec la chambre de simulation atmosphérique. La controverse sur le rapport de branchement semble donc être levée. Lorsque l'acétone réagit avec les radicaux hydroxyles, il réagit principalement par voie d'abstraction (voie (1a)) pour former le radical méthylvinoxy et de l'eau. Les raisons invoquées pour expliquer le rapport de branchement de 0,5 obtenu par *Vasvari et al, 2001* et *Wollenhaupt et Crowley, 2000* ont été détaillées dans les dernières publications (*Vandenberk et al, 2002 ; Talukdar et al, 2003*).

Pour l'étude effectuée par *Vasvari et al, 2001*, il semblerait que les concentrations initiales en F et en OH° ne soient pas égales, que le signal de fluorescence du MV formé par la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° soit sous-estimé par rapport à celui produit par la réaction acétone + F, que les réactions secondaires à long temps de réaction ne soient plus négligeables et que la réaction acétone + F ne forme pas à 100% du MV. La valeur obtenue par cette équipe serait donc inférieure à la valeur réelle du rapport de branchement.

Pour l'étude effectuée par *Wollenhaupt et Crowley, 2000* dans laquelle le rapport de branchement a été mesuré en détectant le $CH_3O°$ produit par réaction entre $CH_3°$ et NO_2 et en déduisant le $CH_3°$ produit lors de la réaction acétone + OH°. Il semblerait qu'il puisse exister plusieurs sources de $CH_3O°$ ou de $CH_3°$ dans leur système ou qu'une autre espèce

fluoresce à la même longueur d'onde. De plus, le fait qu'ils réalisent une détection de façon indirecte rend leur travail difficile et peu prudent. Leur signal de fluorescence de $CH_3O°$ doit être augmenté par une des voies proposées ci-dessus et provoquer une erreur dans leur détermination.

La formation d'acide acétique observée dans ce travail dans la chambre de simulation atmosphérique en Téflon reste toutefois unique. En effet aucune autre étude expérimentale n'avait observé sa formation *[Vandenberk et al, 2002 ; Tyndall et al, 2002 ; Talukdar et al, 2003]* et la voie formant l'acide acétique était considérée comme très minoritaire par les théoriciens (tableau 3-2). L'étude de *Vandenberk et al, 2002* et celle de *Talukdar et al, 2003* ont été réalisées en tube à écoulement rapide. Seule une étude a été réalisée en chambre de simulation : celle de *Tyndall et al, 2002* mais dans une chambre en verre. De manière analogue à nos observations, aucune présence d'acide acétique n'a été observée dans la chambre de simulation en verre. Les résultats de notre étude sont donc cohérents avec ceux des autres publications. Cette présence d'acide acétique inexplicable au début de ce travail, semble être résolue. La formation d'acide acétique provient d'une réaction hétérogène entre l'acétone et les radicaux OH° catalysée par les parois de la chambre de simulation atmosphérique en Téflon.

Réaction hétérogène catalytique :

$$\text{Acétone} + OH° \xrightarrow{\text{catalysé}} \text{acide acétique}$$

Il existe plusieurs effets connus des parois en Téflon sur certains composés. En 1978, *Van Ham, 1978,* avait déjà remarqué l'influence de ce matériau sur certaines mesures d'hydrocarbures et de NO_x car il observait la formation d'ozone et de PAN. Plusieurs autres études montrent que certains composés disparaissent sur les parois *[Grosjean, 1985]*, qu'il existe un relargage de différents composés hydrocarbonés *[Kelly et al, 1982]* et qu'à faible concentration de l'ordre du ppbv, le Téflon peut être réactif *[Stangl et al, 1987]*. Le Téflon peut également être le siège de réactions catalytiques engendrant la formation de HONO *[Besemer et al, 1985 ; Killus et Whitten, 1990]*.

Une récente étude théorique *[Hermans et al, 2004]* sur la formation d'acide acétique à partir d'acétone a été menée. Cette réaction de dégradation de l'acétone est envisagée avec les radicaux $HO_2°$ d'après le mécanisme suivant :

$CH_3C(O)CH_3 + HO_2° \leftrightarrows (CH_3)_2C(OH)OO° \rightarrow (CH_3)_2C(OH)O° \rightarrow$ acide acétique + $CH_3°$

Cette étude montre que cette voie de disparition de l'acétone a une part très importante dans la disparition de l'acétone à basse température (à T = 200K, la constante de premier ordre de la réaction avec $HO_2°$est d'environ 6×10^{-7} s^{-1} alors que celle avec OH° est d'environ 1×10^{-7} s^{-1}, à T = 220K, cette constante est proche de $0,1 \times 10^{-7}$ s^{-1} avec $HO_2°$ et de 1×10^{-7} s^{-1} avec OH°). Par contre, l'importance de cette réaction est moindre à température ambiante : l'équilibre est entièrement déplacé vers la formation d'acétone. De plus pour que cette réaction ait lieu, la présence de radicaux $HO_2°$ est nécessaire. Or dans la totalité de nos expériences, du monoxyde d'azote (≈ 3 ppmv) est présent et ce dernier provoque la transformation des radicaux $HO_2°$ en radicaux OH°, la constante de vitesse de cette réaction est égale à $8,8 \times 10^{-12}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$. La concentration en NO présente est donc suffisante pour transformer la totalité des radicaux $HO_2°$ en OH°. Donc, il ne semble pas que cette réaction entre l'acétone et les radicaux $HO_2°$ ait pu être à l'origine de la formation en acide acétique observé.

Les conséquences de cette étude sur la connaissance de la réactivité de l'acétone dans l'atmosphère sont les suivantes :

- La dégradation de l'acétone par les radicaux OH° est réalisée principalement par voie d'abstraction.
- Il n'existe pas de formation d'acide acétique par dégradation de l'acétone avec les radicaux OH° en phase gazeuse.
- D'autres sources d'acide acétique sont donc à l'origine de sa concentration élevée dans l'atmosphère.
- La dégradation de l'acétone entraîne la formation de radicaux HO_x qui sont les principaux oxydants de l'atmosphère. Cela a un impact direct sur la capacité oxydante de l'atmosphère.

La confrontation de nos résultats à ceux d'autres études expérimentales présente plusieurs intérêts :

- L'obtention d'informations complémentaires concernant la réactivité de l'acétone dans un système donné (comme la réactivité de l'acétone avec les radicaux OH° sur le Téflon).
- La mise en évidence d'un artéfact dû à la chambre de simulation atmosphérique en Téflon.

- L'étude d'une réaction suivant plusieurs voies de dégradation à l'aide de différentes techniques.

La comparaison de nos résultats à ceux des études théoriques a permis de déterminer le chemin réactionnel le plus probable.

4 - LA RÉACTION PHÉNOL + OH°

4 - LA RÉACTION PHÉNOL + OH° 111

4.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 114
4.2 - ETUDE DE LA RÉACTION PHÉNOL + OH 120
4.2.1 - Dispositif et conditions expérimentals 120
4.2.1.1 - Dispositif expérimental 120
4.2.1.2 - Conditions expérimentales 120
4.2.1.3 - Choix des détecteurs 122
4.2.2 - Performances de la méthode 124
4.2.2.1 - Efficacité de la rétention sur cartouche adsorbante 124
4.2.2.2 – Efficacité de la thermodésorption 124
4.2.2.3 – Répétabilité de la mesure 124
4.2.2.4 – Etalonnage du dispositif analytique 125
4.2.2.5 – Limites de détection 126
4.2.3 – Méthode de la cinétique relative 126
4.2.3.1 - Principe de cette méthode 127
4.2.3.2 - Détermination des vitesses de dépôts sur les parois 127
4.2.4 - Résultats Obtenus 128
4.2.4.1 – Cinétique de dégradation du phénol par les radicaux OH° 128
4.2.4.2 - Etude des produits de dégradation de la réaction Phénol + OH° 130
4.2.4.2.1 – Analyse qualitative du milieu réactionnel 131
4.2.4.2.2 – Détermination du rendement de la réaction phénol + OH° 135
4.2.4.3 - Mécanisme de dégradation du phénol 139
4.2.5 - Conclusion 141

Les concentrations en composés aromatiques monocycliques sont élevées dans l'atmosphère, jusque 100 ppbv en atmosphère polluée *[Calvert et al, 2002]*, notamment à cause des activités anthropiques (utilisation de solvants, de carburants) *[Piccot et al, 1992]*. Ces composés aromatiques participent à la pollution atmosphérique urbaine *[Lewis et al, 2000]*. Leur voie principale de dégradation est la réaction avec les radicaux hydroxyles *[Finlaysson et al, 2000 ; Calvert et al, 2002]* qui conduit à la formation de COV oxygénés. Ainsi, la formation du phénol provient de la dégradation du benzène par réaction entre ce dernier et les radicaux hydroxyles. Le rendement de cette réaction est de 30% (T = 293K, P = 500 mbar, $[NO]_{initial} \approx 330$ ppbv) selon *Berndt et Böge, 2001* et de 53,1% ($[NO_x] < 5$ppbv) selon *Volkamer et al, 2002*. Ces valeurs assez éloignées l'une de l'autre peuvent s'expliquer par le fait que les fortes teneurs en NO_x diminuent la formation de phénol. La valeur la plus proche des conditions atmosphériques semble être celle de 53,1% car la concentration en NO_x dépasse rarement 10 ppbv dans la troposphère *[Volkamer et al, 2002]*.

Comme les teneurs en benzène dans l'atmosphère sont d'environ 3 ppbv à proximité du trafic routier *[Ba et al, 2002 ; Borbon et al, 2002]* et que le phénol est le produit majoritaire de la réaction benzène + OH°, une forte concentration en phénol est formée et le phénol devrait réagir rapidement dans l'atmosphère. Des concentrations en phénol de l'ordre de 1,73 ppbv ont été relevées à proximité de centrales thermiques au charbon [*Garcia et al, 1992; Yara Moreira dos Santos et al, 2004*].

La toxicité du phénol est relativement importante. Ce composé est caustique pour la peau et peut provoquer des irritations respiratoires et oculaires. La valeur limite moyenne d'exposition professionnelle est en France de 5 ppmv *[INRS fiche toxicologique 15]*.

La principale réaction nocturne du phénol est celle avec le radical $NO_3°$. Cette réaction procède principalement par addition de $NO_3°$ sur le cycle aromatique *[Calvert et al, 2002]*. Le produit majoritaire de cette réaction est le 2-nitrophénol. Le rendement de formation de ce produit ne dépend pas des concentrations en NO_2 appliquées. La constante de vitesse de cette réaction a été déterminée à deux reprises et vaut $5,8 \times 10^{-12}$ cm^3. $molécule^{-1}.s^{-1}$ d'après la détermination de *Bolzacchini et al, 2001* et $3,92 \times 10^{-12}$ cm^3. $molécule^{-1}.s^{-1}$ d'après celle d'*Atkinson et al, 1992*. En considérant la moyenne des deux constantes de vitesse $k_{NO3+\ phOH} = 4,86 \times 10^{-12}$ cm^3. $molécule^{-1}.s^{-1}$ et une concentration en $NO_3°$ dans une atmosphère polluée $[NO_3°] = 5,4 \times 10^8$ $molécule.cm^{-3}$, la durée de vie du

phénol dans l'atmosphère vis-à-vis des radicaux $NO_3°$ est de $\tau_{NO3°}$ = 6,3 min, d'après la formule exposée au chapitre 1.

La réaction diurne principale du phénol est celle avec les radicaux hydroxyles. Cette réaction entre les radicaux OH° et le phénol procède principalement par addition de OH° sur le cycle aromatique à température ambiante *[Atkinson and Aschmann, 1989 ; Knispel et al, 1990 ; Calvert et al, 2002],* même si la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène devient plus importante lorsque la température augmente pour atteindre environ 30% à 374 K *[Calvert et al, 2002].* De plus la dégradation des aromatiques par les radicaux OH° peut entraîner une formation d'aérosols organiques secondaires (SOA) *[Hurley et al, 2001 ; Kleindienst et al, 1999]*. La constante de vitesse de la réaction entre le phénol et les radicaux OH° recommandée par *Calvert et al, 2002* est de $2,7 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$. La durée de vie du phénol vis-à-vis des radicaux OH° est de $\tau_{OH°}$ = 6 h 25 min, en considérant une concentration en radicaux OH° égale à $1,6 \times 10^6$ $molécule.cm^{-3}$.

La durée de vie du phénol dans la troposphère est relativement courte. Sa dégradation se réalisera près des sources d'émissions. L'impact atmosphérique de la dégradation de ce composé s'effectuera donc essentiellement à l'échelle locale. Il est donc important au vu de sa concentration, de sa toxicité et de sa réactivité d'étudier la réaction entre le phénol et les radicaux OH° afin de déterminer les produits de cette réaction. Cette étude sera le sujet des paragraphes suivants.

4.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La réaction entre les radicaux OH° et le phénol a déjà fait l'objet de plusieurs études *[Rinke and Zetzsch, 1984; Knispel et al, 1990; Atkinson et al, 1992; Semadeni et al, 1995; Sommariva, 2000; Sorensen et al, 2002; Olariu et al, 2002; Berndt and Böge, 2003].*

Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des différentes publications de résultats expérimentaux sur la réaction phénol + OH°

Références	k à 298K en cm^3. $molécules^{-1}$. s^{-1}	Technique(s) utilisée(s)	Produits observés
Rinke and Zetzsch, 1984	$2,83 \times 10^{-11}$	photolyse UV pulsée couplée fluorescence de résonance (RF) radicaux OH° par RF	/
Knispel et al, 1990		photolyse pulsée couplée à la fluorescence de résonance formation d'adduit entre OH° et plusieurs composés aromatiques	/
Atkinson et al, 1992		chambre de simulation atmosphérique couplée à la GC/MS Détection des produits de réaction	2-nitrophénol (6,7%)
Semadeni et al, 1995	$2,52 \times 10^{-11}$ (ref : 1,3-butadiène)	chambre de simulation atmosphérique (Téflon) couplée à un GC/FID	/
Sommariva, 2000		chambre de simulation atmosphérique (Pyrex) couplée à l'IRTF et à la PTR-MS (on-line) et prélèvements cartouches de silice analysés en LC – MS . Etude des produits de réaction	1,2-dihydroxybenzène (23,9%), nitrophénol (o- (2,3%) p- (7,4%)), p-benzoquinone (2,8%), glyoxal (1,8%), anhydride maléique (0,6%), 3H-furan-2-one, 1,3-butadienal, quelques dinitrophénols (0,4%).
Sorensen et al, 2002	$3,27 \times 10^{-11}$	chambre de simulation atmosphérique (pyrex) couplée à IRTF *in situ* Effet des aérosols	
Olariu et al, 2002		chambre de simulation atmosphérique (quartz) couplée à IRTF *in situ*.	1,2-dihydroxybenzène (80,4%),1,4-benzoquinone (3,7 %), 2-nitrophénol (5,8 %)
Berndt et Böge, 2003,		tube à écoulement rapide à décharge µ-ondes couplé à IRTF, GC/MS, un compteur de particules. température, concentrations en NO_2 et en O_2 variables	Température : catéchol (37% à 266K à 87% à 364K, à 295 K entre 73 et 78%).2-nitrophénol et 1,4- benzoquinone, varie très peu (1,2% et 4,3%). variation [NO] : aucune influence variation [NO_2] : catéchol (75 à 65%), 2-nitrophénol (5 à 20%)

Rinke and Zetzsch, 1984, ont mesuré la constante de vitesse de plusieurs composés aromatiques avec les radicaux OH°, dont le phénol à température ambiante. La technique utilisée pour cette détermination est la photolyse UV pulsée sous vide couplée à une détection des radicaux OH° par fluorescence de résonance. Les radicaux OH° sont formés par photolyse UV (105 nm<λ< 160 nm) de vapeur d'eau diluée dans l'hélium. La constante de vitesse obtenue par cette équipe à température ambiante est de $2,83 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$.

Knispel et al, 1990, ont mesuré la formation d'adduit entre OH° et plusieurs composés aromatiques dont le phénol ainsi que les réactions entre ces adduits et NO, NO_2, O_2 à plusieurs températures (298 K - 374 K). Cette équipe est la même que celle qui a réalisé l'étude précédente. La technique utilisée est la photolyse pulsée couplée à la fluorescence de résonance dans de l'argon à 133 mbar. Les réactions des adduits avec NO sont très lentes et sont donc négligées. Les valeurs obtenues pour les vitesses des réactions entre les différents adduits et NO_2 sont indépendantes de la température.

Atkinson et al, 1992, ont mesuré la constante de vitesse de divers composés aromatiques oxygénés dont le phénol avec NO_3° et ont essayé de déterminer les produits de réaction avec le radical NO_3° ainsi que ceux avec le radical OH°. Ces mesures ont été effectuées à pression atmosphérique et à température ambiante en chambre de simulation atmosphérique de 6,4 m^3 couplée à la GC/MS. Les radicaux OH° sont produits par photolyse de CH_3ONO. Lors de ces expériences, le 2-nitrophénol (6,7%), un produit minoritaire de la dégradation du phénol, a été détecté.

Semadeni et al, 1995, ont déterminé la constante de vitesse de la réaction des radicaux OH° avec le phénol ainsi que celle de plusieurs autres composés aromatiques, en utilisant comme technique expérimentale une chambre de simulation atmosphérique en Téflon de 200 L couplée à une détection par GC/FID. Les radicaux OH° sont formés par photolyse du méthylnitrite. La constante de vitesse obtenue par cinétique relative, en prenant comme référence le 1,3-butadiène à 301K est de $2,52 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$.

Dans sa thèse, *Sommariva, 2000*, a étudié la réaction entre le phénol et les radicaux OH° dans une chambre de simulation atmosphérique en Pyrex de 480 L en utilisant comme techniques analytiques la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et la

spectrométrie de masse par transfert de protons (PTR-MS). Ces techniques sont utilisées en prélèvement on-line. D'autres prélèvements sur cartouches de silice ont été effectués puis analysés en chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse. Lors de ces expériences, les radicaux OH° sont formés par photolyse du méthylnitrite (CH_3ONO). Les produits identifiés (figure 4-1) lors de cette étude sont le 1,2-dihydroxybenzène (23,9%), le nitrophénol (o- (2,3%) et p- (7,4%)), la benzoquinone (2,8%) le glyoxal (1,8%), l'anhydride maléique (0,6%), la 3H-furan-2-one, le 1,3-butadienal, quelques dinitrophénols (0,4%). Les résultats de cette étude n'ont cependant pas été publiés.

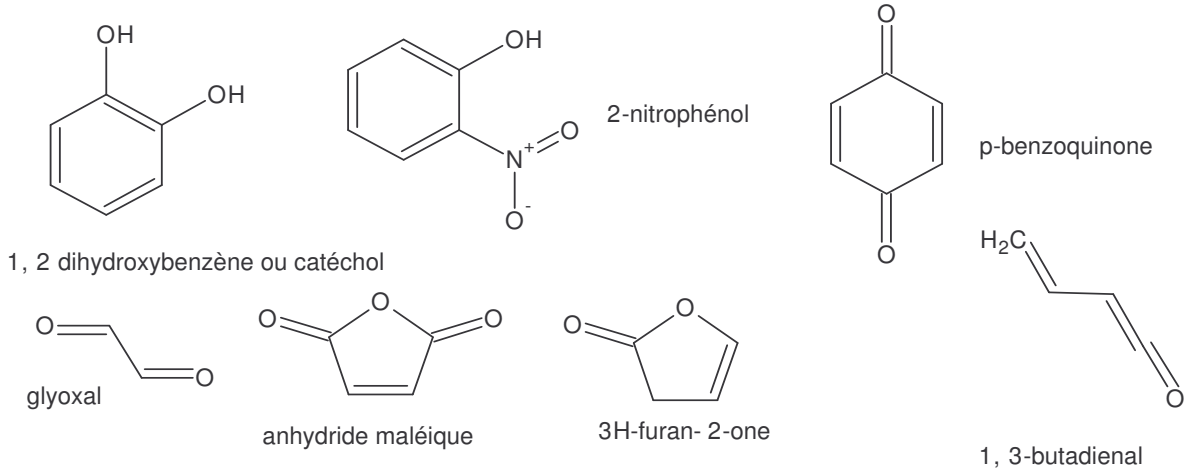


Figure 4-1 : Produits de la réaction phénol + OH° *[Sommariva, 2000]*

Sorensen et al, 2002, ont étudié la cinétique de la réaction phénol + OH° dans le but de déterminer l'influence de la présence d'aérosols sur la vitesse de réaction. La technique expérimentale utilisée est la chambre de simulation atmosphérique (140 L en pyrex) couplée à une détection IRTF *in situ*. Les radicaux OH° sont formés par photolyse du méthylnitrite. Les expériences ont été effectuées avec et sans présence d'aérosols du type $(NH_4)SO_4$, NaCl et NH_4NO_3. Aucun effet des aérosols n'a pu être observé sur la vitesse de réaction entre le phénol et les radicaux OH°. La constante de vitesse obtenue a été mesurée par cinétique relative en utilisant comme référence : l'ethène et le p-xylène. Elle vaut $3,27 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à une pression de 750 Torr d'air et à 296 K.

Olariu et al, 2002, ont quantifié les produits de cette réaction. Il s'agissait de la première publication de plusieurs produits provenant de cette réaction. La technique utilisée est une chambre de simulation atmosphérique (1070 L en quartz) munie d'un dispositif de spectroscopie IRTF *in situ*. Trois produits ont été identifiés et quantifiés : le 1,2-dihydroxybenzène qui se forme à 80,4% ; la 1,4-benzoquinone à 3,7 %, le 2-nitrophénol à

5,8 %. Un mécanisme (Figure 4-2) a été proposé pour expliquer la formation de ces divers composés à partir de la réaction entre le phénol et les radicaux OH°.

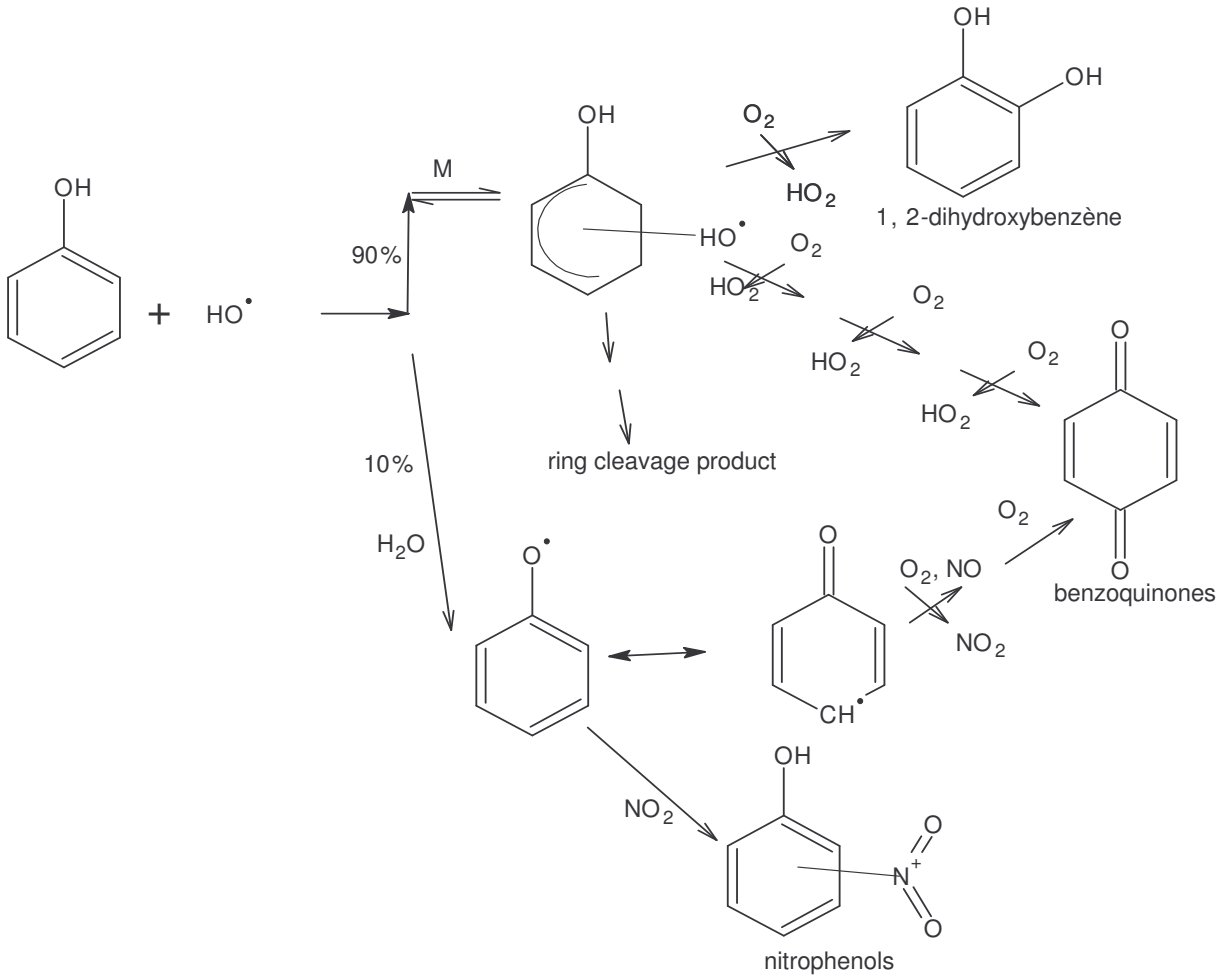


Figure 4-2 : Mécanisme proposé par Olariu et al, 2002

Au cours de notre étude, une nouvelle publication de *Berndt et Böge, 2003* est parue dont un résumé est présenté ci-dessous.

Berndt et Böge, 2003, ont étudié la réaction entre le phénol et les radicaux OH° à différentes températures comprises entre 266 et 364 K. La technique utilisée lors de cette détermination est celle du tube à écoulement rapide à décharge micro-ondes couplé aux détections IRTF et GC/MS ainsi qu'à un compteur de particules.

La formation des radicaux OH° en présence de O_2 est réalisée par les réactions suivantes:

$H_2 \rightarrow 2H°$ (décharge micro-onde)

$H° + O_2 + M \rightarrow HO_2° + M$

$$HO_2° + NO \rightarrow OH° + NO_2$$

et par réaction entre H° et NO_2 en absence de O_2.

Les produits observés par *Berndt et Böge, 2003* sont le 2-nitrophénol, le catéchol et la p-benzoquinone. Ce sont les mêmes produits que ceux observés par *Olariu et al, 2002*.
Les rendements de formation des trois produits ont été étudiés pour plusieurs conditions expérimentales (température, concentrations en NO_2 et en O_2 variables). Le composé majoritaire lors de ces expériences est toujours le 1,2-dihydroxybenzène. Cependant, le rendement de formation de ce produit dépend des conditions expérimentales. Lorsque la température varie, le rendement de formation de 1,2-dihydroxybenzène varie ainsi de 37% à 266K à 87% à 364K. La valeur du rendement de formation de 1,2-dihydroxybenzène à 295 K se situe entre 73 et 78%. Le rendement de formation des autres composés, le 2-nitrophénol et la 1,4- benzoquinone, varie très peu en fonction de la température et vaut 4,3% pour le 2-nitrophénol et 1,2% pour la 1,4-benzoquinone. La variation de la concentration en NO n'a aucune influence sur la formation des différents composés. Par contre, la variation de la concentration en NO_2 influence le rendement de formation du 1,2-dihydroxybenzène et du 2-nitrophénol. Lorsque l'ajout en NO_2 varie de 0 à $1,5 \times 10^{14}$ molécules cm^{-3}, le rendement de formation du catéchol diminue de 75 à 65% et celle du 2-nitrophénol augmente de 5 à 20% en présence de O_2.

Le but de notre étude est, dans un premier temps, de mesurer la cinétique de la réaction phénol + OH° afin de valider notre dispositif expérimental appliqué à l'étude des composés aromatiques oxygénés. Dans un second temps, étant donné le nombre restreint d'études portant sur l'identification des produits de la réaction phénol + OH°, il nous a semblé judicieux de réaliser une étude en chambre de simulation atmosphérique en Téflon en utilisant des techniques analytiques, autres que la spectrométrie IRTF *in situ*.

4.2 - ETUDE DE LA RÉACTION PHÉNOL + OH

4.2.1 - DISPOSITIF ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALS

4.2.1.1 - Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est décrit au paragraphe 2.2. L'enceinte réactionnelle (figure 2-8) a une contenance moyenne de 300 litres. Le volume exact est déterminé précisément à chaque expérience en mesurant la durée de remplissage et en contrôlant le débit d'air zéro.

4.2.1.2 - Conditions expérimentales

Le phénol est injecté dans la chambre d'introduction (figure 2-10) sous forme d'une solution diluée dans de l'eau (≈ 10%, mesurée précisément par pesée à chaque préparation). A l'intérieur de cette chambre d'introduction, l'eau et le phénol se vaporisent puis l'ensemble est injecté dans l'enceinte réactionnelle par balayage de la chambre d'introduction avec de l'air zéro (≈ 16 $L.min^{-1}$) pendant 18 minutes. Les volumes injectés dans la chambre d'introduction varient de 25 µL à 200 µL de solution de phénol à 10% dans l'eau, correspondant à des concentrations variant de 2,1 ppmv à 16,8 ppmv dans l'enceinte réactionnelle.

Lors de certaines expériences, de l'oxyde d'azote NO (5 % dans N_2) a été introduit afin d'éviter la formation d'ozone et de radicaux NO_3°. Lors de la réaction, le NO introduit se transforme en NO_2 par réaction entre le NO et l'ozone. 20 mL de NO sont injectées à l'aide d'une seringue à gaz dans la ligne d'introduction (figure 2-9) ce qui correspond à des concentrations en NO dans la chambre de simulation de l'ordre de quelques ppmv (7 à 16 ppmv).

Les radicaux OH° sont formés par photolyse du méthylnitrite synthétisé par nos soins (annexe 4). Environ 20 mL (soit 60 ppmv) de ce dernier sont généralement injectés dans l'enceinte réactionnelle par l'intermédiaire d'une seringue à gaz, ce qui correspond à des concentrations en OH° voisines de 10^7 $molécules.cm^{-3}$ pour six lampes fluorescentes centrées sur 365 nm allumées.

La durée d'une expérience est généralement d'une heure. Lors de l'échantillonnage, les lampes fluorescentes sont éteintes, afin d'arrêter l'avancement de la réaction pendant la durée de prélèvement. Un prélèvement en phase gazeuse est effectué toutes les 10 minutes sur une cartouche d'adsorbants placée directement à l'embout de prélèvement comme indiqué sur le schéma de la figure 4-3. L'embout choisi pour le prélèvement est différent de celui utilisé pour le remplissage de l'enceinte afin de limiter les interférences lors du prélèvement de l'échantillon. La cartouche est constituée de 50 mg de carbosieve S-III et de 120 mg de carbotrap B. Le carbosieve permet l'adsorption des composés de faibles masses moléculaires (< C5) et le carbotrap B permet l'adsorption de composés ayant une masse moléculaire plus importante (entre C4 et C9). Le volume prélevé est déterminé précisément grâce à un régulateur de débit massique et à la mesure de la durée de prélèvement (le débit varie entre 100 et 600 $mL.min^{-1}$ et la durée de prélèvement est généralement de 5 minutes). Deux échantillons du milieu réactionnel sont prélevés avant introduction de méthylnitrite et six autres au cours de la réaction.

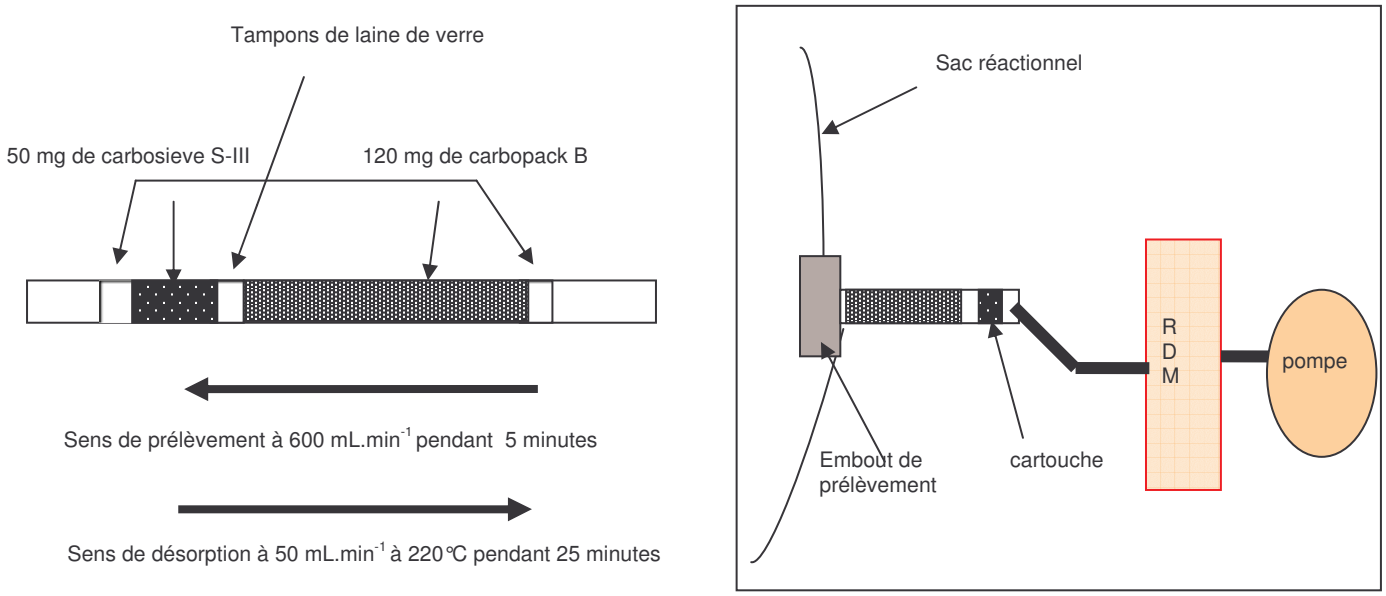


Figure 4-3 : Schéma de la cartouche et de la méthode de prélèvement

Après échantillonnage, les cartouches sont fermées de façon étanche avec des bouchons et conservées au réfrigérateur avant l'analyse qui est réalisée dans les trois jours.

Cette analyse se déroule suivant le protocole détaillé au paragraphe 2.2.1.4 en s'assurant de la bonne étanchéité des connexions de la cartouche sur le thermodésorbeur TCT.

4.2.1.3 - Choix des détecteurs

La première manipulation a consisté à sélectionner, entre le FID et le spectromètre IRTF, le détecteur le plus sensible au phénol. Notre choix s'est porté sur le spectromètre IRTF pour les raisons suivantes:

- détection de concentrations allant d'une centaine de ppbv à une vingtaine de ppmv sans saturer le détecteur et sans avoir besoin de changer de gamme de sensibilité ;
- possibilité de séparer diverses coélutions parmi les réactifs et les produits grâce à la sélectivité du spectromètre IRTF par la méthode de reconstruction Chemigram.

La méthode Chemigram a été appliquée aux bandes d'absorption intenses du phénol situées entre 1100-1400 cm^{-1} (figure 4-4).

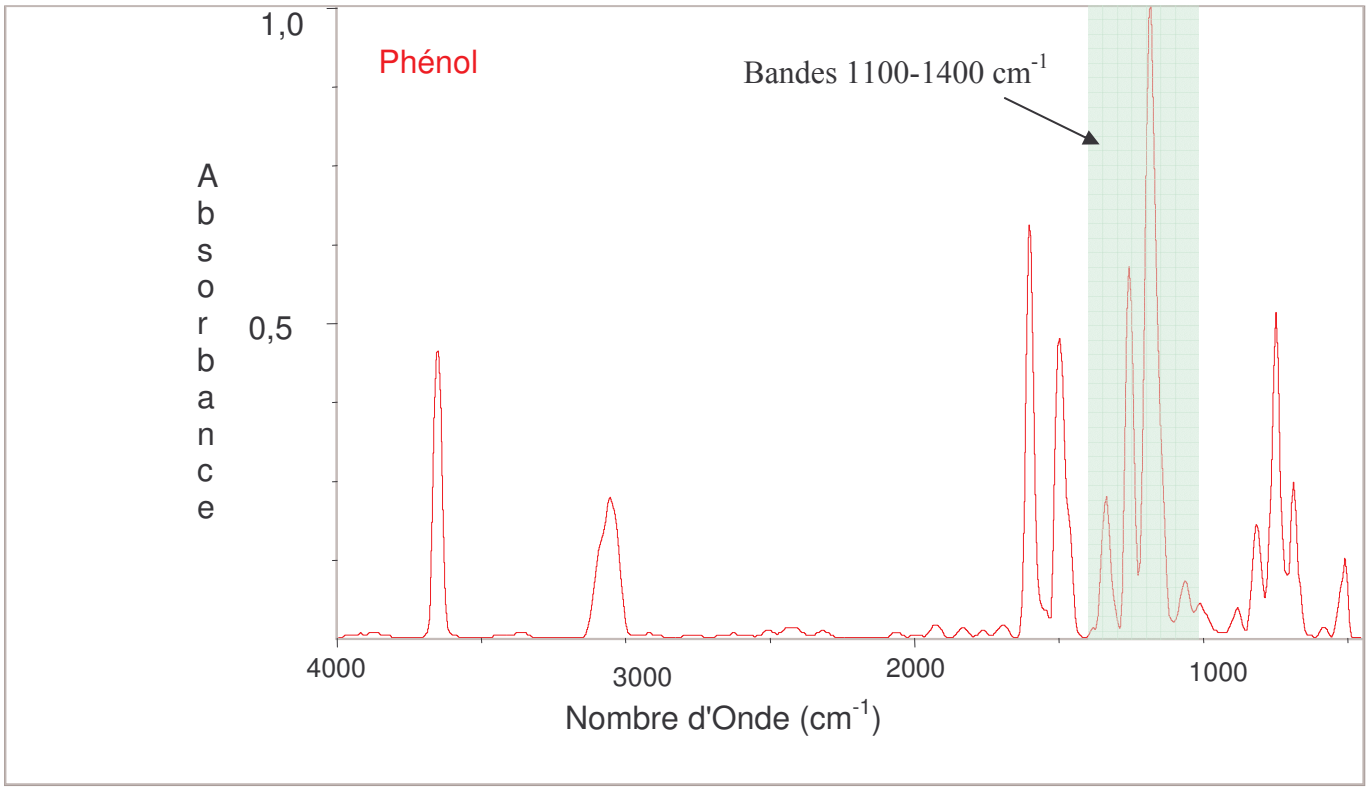


Figure 4-4 : Bande infrarouge du phénol sélectionnée pour l'application de la méthode Chemigram 1100-1400 cm^{-1}

De la même façon que pour le phénol, des reconstructions type Chemigram ont été effectuées afin de mettre en évidence sélectivement les produits supposés de la réaction phénol + OH° que sont la p-benzoquinone, le 2-nitrophénol et le catéchol. Les bandes infrarouges sélectionnées pour la méthode de reconstruction Chemigram sont : 1620-1730

cm^{-1} pour la p-benzoquinone, 1100-1400 cm^{-1} pour le 2-nitrophénol, 700-800 cm^{-1} pour le catéchol (figure 4-5).

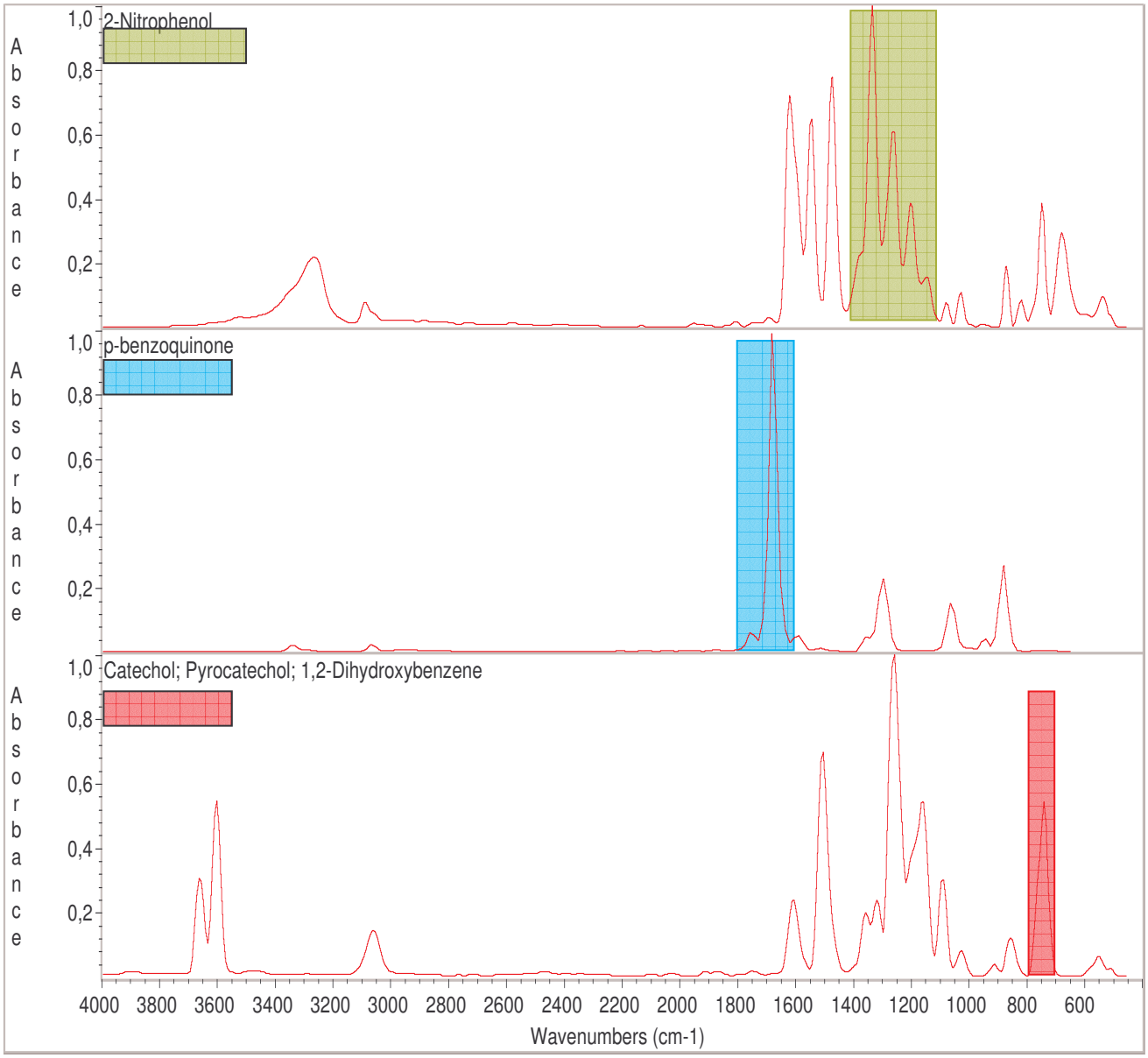


Figure 4-5 : Bandes infrarouges du 2-nitrophenol, de la p-benzoquinone et du catechol sélectionnées pour l'application de la méthode Chemigram

4.2.2 - PERFORMANCES DE LA MÉTHODE

Trois expériences permettant de vérifier la validité et la précision du dispositif expérimental ont été réalisées.

4.2.2.1 - Efficacité de la rétention sur cartouche adsorbante

La première expérience consiste à mettre en série deux cartouches lors du prélèvement afin de vérifier si la qualité et la quantité d'adsorbants présents dans la première cartouche sont suffisantes pour retenir l'ensemble des composés. Lors de l'analyse des deux cartouches :

- le chromatogramme correspondant à la première cartouche contient les pics des composés présents dans l'enceinte réactionnelle
- le chromatogramme de la seconde cartouche ne comprend aucun pic.

En conclusion de cette première expérience, la technique de prélèvement d'un volume gazeux relativement important (3 L) a un débit élevé 600 $mL.min^{-1}$ ne conduit pas au perçage de la cartouche. Le mélange d'adsorbants utilisé est donc suffisant pour permettre le prélèvement quantitatif du mélange réactionnel.

4.2.2.2 – Efficacité de la thermodésorption

La seconde expérience a consisté à analyser les composés issus de deux désorptions successives d'une même cartouche afin de vérifier que la totalité des produits sont désorbés lors de la première analyse. Lors de la seconde désorption aucun pic chromatographique hormis ceux de l'eau et du CO_2 ne sont détectés. Par conséquent, les composés présents sur la cartouche sont thermodésorbés quantitativement lors de la première désorption.

4.2.2.3 – Répétabilité de la mesure

La troisième expérience a consisté à prélever successivement dans l'enceinte réactionnelle huit échantillons d'un mélange gazeux de phénol, catéchol, p-benzoquinone et 2-nitrophénol en l'absence de radicaux OH°, sur huit cartouches différentes afin de déterminer la répétabilité des mesures. Le coefficient de variation des aires des pics est de l'ordre de 5% pour chacun des composés. La répétabilité des cartouches est donc acceptable.

4.2.2.4 - Etalonnage du dispositif analytique

L'étalonnage du GC-IRTF a porté sur quatre composés : le phénol et ses produits de dégradations supposés : le catéchol, le 2-nitrophénol et la p-benzoquinone. Il est réalisé en introduisant dans l'injecteur liquide du chromatographe 1 µL une solution contenant ces quatre composés à différentes concentrations dans le méthanol. Les concentrations en composés dans les solutions varient de 2 $\mu g.\mu L^{-1}$ à 45 $\mu g.\mu L^{-1}$ ce qui correspond à des masses détectées de 2 à 45 µg. Les différentes courbes d'étalonnage sont représentées sur la figure 4-6.

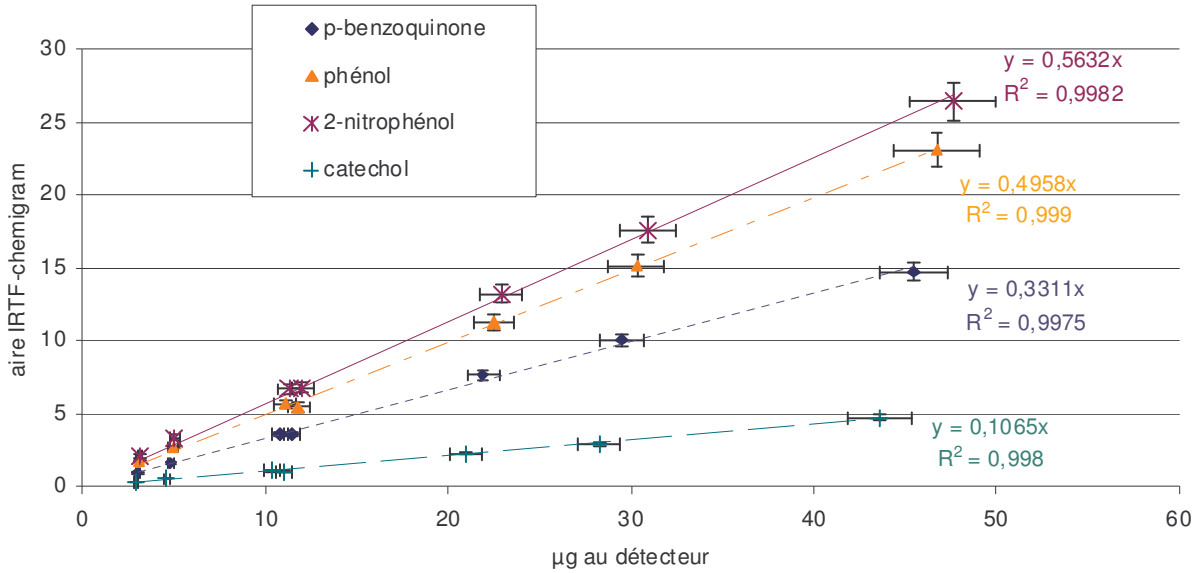


Figure 4-6 : Courbe d'étalonnage du phénol, du catéchol, du 2-nitrophénol et de la p-benzoquinone

Le spectromètre IRTF fonctionnant selon la méthode de reconstruction par Chemigram possède une réponse linéaire pour la gamme de masses nécessaire à l'étude cinétique et permettra donc, via les mesures des aires de pics chromatographiques, la détermination des concentrations en composés aromatiques visés en fonction du temps.

L'étalonnage est vérifié toutes les 6 semaines afin de s'assurer de la stabilité de la réponse du spectromètre IRTF.

4.2.2.5 – Limites de détection

Les limites de détection (LD) ont été calculées en utilisant la relation suivante :

$$LD = t \times \sigma$$

avec t : coefficient de Student correspondant à 7 injections et à un intervalle de confiance de 95 % (t = 2,45)

et σ : l'écart type en ng.

Les limites de détection ont été déterminées en injectant sept fois successivement 1µL d'une solution contenant les quatre composés dilués dans le méthanol à des concentrations de 2,93 $\mu g.\mu L^{-1}$ en p-benzoquinone, 2,55 $\mu g.\mu L^{-1}$ en phénol, 2,40 $\mu g.\mu L^{-1}$ en 2-nitrophénol et 4,06 $\mu g.\mu L^{-1}$ en catéchol. Elles sont reportées dans le tableau 4-2. Les limites de détection sont exprimées en ng de composés détectés et en équivalent ppbv de composés de l'enceinte réactionnelle en considérant un volume de prélèvement de 600 mL.

Tableau 4-2 : Bandes infrarouges utilisées par l'application Chemigram et limite de détection de chaque composé

Composé	Chemigram utilisé (cm^{-1})	Limite de détection	
		Masse détectée (ng)	Concentration équivalente dans l'enceinte (ppbv)
phénol	1100-1400	354	152
2- nitrophénol	1100-1400	290	85
p-benzoquinone	1620-1730	380	142
catéchol	700-800	950	350

Les limites de détection obtenues varient de 290 ng à 950 ng et sont suffisantes et satisfaisantes pour réaliser les études cinétiques et mécanistiques de la dégradation du phénol.

4.2.3 – MÉTHODE DE LA CINÉTIQUE RELATIVE

Le principe de la cinétique relative est utilisé couramment dans les chambres de simulation atmosphérique afin de mesurer la constante de vitesse d'une réaction pas ou peu connue.

4.2.3.1 - Principe de cette méthode

Ce principe est le suivant *[Anderson and Hites, 1996]*:
Deux composés A et B sont introduits dans la chambre de simulation atmosphérique en même temps. La constante de vitesse de la réaction entre A (= référence) et le radical X° est bien connue k_A(= $k_{réf}$) et sert de constante de vitesse de référence. k_B est la constante de vitesse du composé B recherchée. Il est supposé que les deux composés ne réagissent qu'avec le radical X°. De plus, lorsque les composés se déposent sur les parois, les constantes de dépôt sur les parois k_w (avec w pour wall) de ces composés sont prises en compte dans les équations de disparition des réactifs qui sont exprimées de la façon suivante :

$$-d[A]/dt = k_A\,[A]\,[X°] + k_{wa}\,[A]$$

$$-d[B]/dt = k_B\,[B]\,[X°] + k_{wb}\,[B]$$

avec k_{wa} et k_{wb} les pertes aux parois respectives des composés A et B.
Comme les deux espèces réagissent avec le radical X° simultanément, les équations précédentes peuvent être combinées et intégrées :

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) - k_{wa} \times t = \frac{k_A}{k_B}\left(\ln\left(\frac{[B]_0}{[B]_t}\right) - k_{wb} \times t\right)$$

En traçant $\ln([A]_0 /[A]_t) - k_{wa} \times t$ en fonction de $\ln([B]_0 /[B]_t) - k_{wb} \times t$, on obtient une droite. La pente de cette droite est le rapport des constantes de vitesse k_A/k_B. Comme k_A est connue, k_B est ainsi déduit.

4.2.3.2 - Détermination des vitesses de dépôts sur les parois

Le phénol et ses produits de dégradation aromatiques sont des composés solides à température ambiante qui ont tendance à se déposer sur les parois de l'enceinte. La mesure de la vitesse de dépôt sur les parois du phénol, du 2-nitrophénol, du catéchol ainsi que de la p-benzoquinone est donc nécessaire pour déterminer la vitesse d'apparition ou de disparition de chaque composé (paragraphe 4.2.3).

Pour réaliser cette mesure, le phénol, le catéchol, la p-benzoquinone et le nitrophénol sont injectés à des concentrations voisines de 5 ppmv dans la chambre de simulation atmosphérique, puis les lampes centrées sur 365 nm sont allumées. Une heure après l'introduction, un prélèvement sur cartouche du contenu de l'enceinte est effectué tous les ¼ d'heure pendant deux heures. En traçant la courbe d'évolution du logarithme népérien du rapport entre la concentration à l'instant t et la concentration initiale en fonction du temps, une droite dont la pente représente la constante de vitesse de dépot est obtenue pour

l'ensemble des composés. Les constantes de vitesse de dépôts de premier ordre sont reportées dans le tableau 4-3. Elles résultent de la moyenne de deux déterminations.

Tableau 4-3 : Constantes de vitesse de dépôt de premier ordre

composé	Constante de vitesse de dépôt (s^{-1})
phénol	$7,6 \times 10^{-5}$
2-nitrophénol	$2,8 \times 10^{-5}$
p-benzoquinone	$1,8 \times 10^{-5}$
catéchol	$15,9 \times 10^{-5}$

4.2.4 - RÉSULTATS OBTENUS

4.2.4.1 – Cinétique de dégradation du phénol par les radicaux OH°

Comme souligné en introduction, la constante de vitesse de la réaction phénol + OH° est assez bien connue. Aussi, le but de cette étude est de valider notre méthode expérimentale afin d'envisager son application à des études cinétiques et mécanistiques de composés aromatiques.

La cinétique de la réaction entre le phénol et les radicaux OH° a été mesurée dans la chambre de simulation atmosphérique par cinétique relative en prenant comme référence le p-xylène. Les concentrations utilisées pour effectuer les mesures de constante de vitesse sont de l'ordre de 4 ppmv pour le p-xylène et de 4,3 ppmv pour le phénol. Les manipulations ont été répétées trois fois. La constante de vitesse de la réaction entre le p-xylène et les radicaux hydroxyles est de $k_{p\text{-xylène} + OH} = (1,43 \pm 0,35) \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante [*Calvert et al, 2002*]. Le p-xylène est un composé se déposant sur les parois comme le phénol. Sa constante de vitesse de dépôt aux parois a été déterminée dans nos conditions expérimentales comme étant égale à $k_{w\ p\text{-xylène}} = 2,45 \times 10^{-5}\ s^{-1}$.

Pour mesurer la cinétique relative du phénol par rapport au p-xylène la méthode décrite au paragraphe 4.2.3 a été appliquée. Le graphe $\ln([phOH]_0/[phOH]) - k_{w\text{-}phOH} \times t$ en fonction de $\ln([p\text{-xylene}]_0/[p\text{-xylene}]) - k_{w\text{-}p\text{-xylène}} \times t$ présenté sur la figure 4-7 prend en compte l'ensemble des valeurs expérimentales. La pente de la droite de régression linéaire forcée par zéro donne le rapport des deux constantes de vitesse qui est égal à p = 0,483.

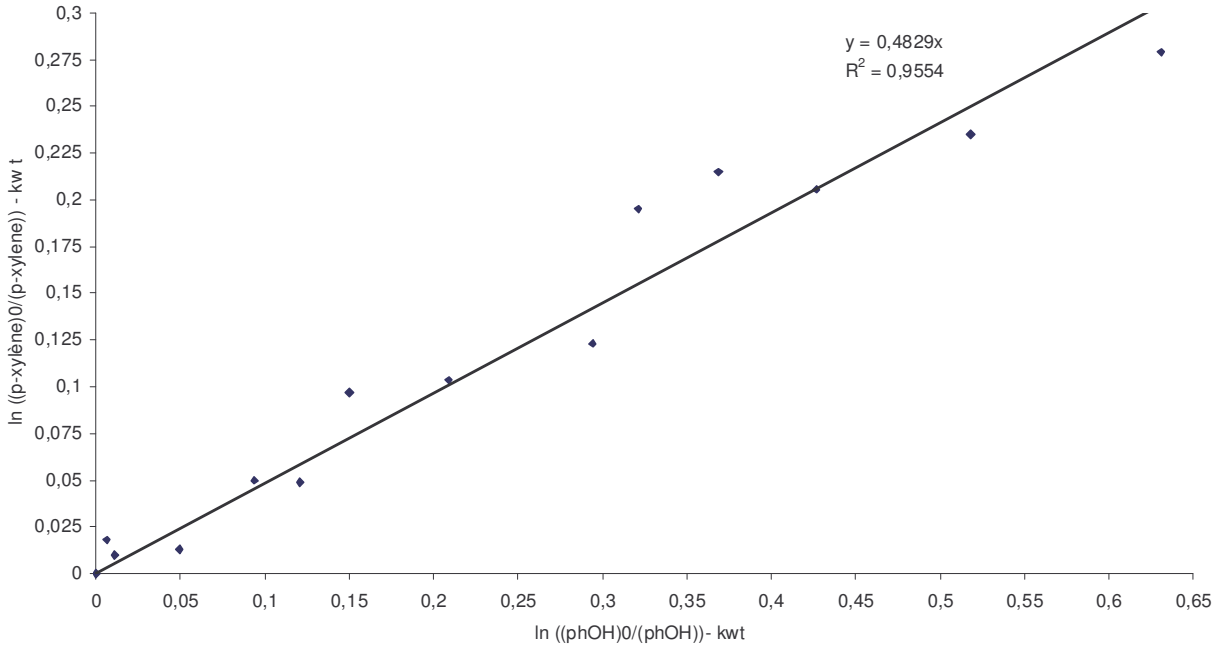


Figure 4-7 : Cinétique relative pour le phénol ; référence : p-xylène

Connaissant $k_{p\text{-xylene} + OH}$, la valeur obtenue pour $k_{phOH + OH}$ est donc :

$$\mathbf{k_{phOH+OH} = 2{,}9 \times 10^{-11}\ \ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}}$$

L'incertitude globale sur la valeur de la constante de vitesse est calculée suivant la méthode des propagations des incertitudes de la façon suivante :

Incertitude globale = $\sqrt{(\text{incertitude statistique})^2 + (\text{incertitude systématique})^2}$

L'incertitude statistique est de 7,5 % (incertitude égale à 2 fois l'écart type sur la pente de la régression linéaire pour un intervalle de confiance de 95 %) et l'incertitude systématique est calculée suivant la méthode des propagations d'erreur en utilisant la formule suivante :

incertitude systématique = $\sqrt{(\text{incertitude sur [réf]})^2 + (\text{incertitude sur [phOH]})^2 + (\text{incertitude sur } k_{p-\text{xylène}+OH})^2}$

elle est de 28,3 % (incluant l'incertitude sur les concentrations égale à 10% pour chaque composé et l'incertitude de la constante de vitesse du p-xylène avec les radicaux OH° ($\frac{0{,}35}{1{,}43} \times 100 = 24{,}5$ %)) (annexe 6).

L'incertitude globale sur la valeur de la constante de vitesse du phénol avec OH° est donc de 29,3 % soit $0{,}9 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$.

La valeur obtenue $(2,9 \pm 0,9) \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante est cependant très proche de celle recommandée par *Calvert et al, 2002* : $2,7 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K.

Cette étude concluante nous permet d'attendre du système expérimental et analytique développé une mesure fiable des cinétiques de dégradation d'autres composés aromatiques et des déterminations, au moins qualitatives, de leurs produits de dégradation.

4.2.4.2 - Etude des produits de dégradation de la réaction Phénol + OH°

L'étude des produits de la réaction entre le phénol et les radicaux hydroxyles a été effectuée dans une chambre de simulation atmosphérique en Téflon de 300 L. La technique d'analyse utilisée est assez originale par rapport à celles utilisées habituellement en chambre de simulation atmosphérique. Lors de cette étude, les prélèvements du mélange réactionnel sont effectués par le biais de cartouches contenant deux adsorbants (type charbon actif) qui sont ensuite désorbées thermiquement et analysées en GC-IRTF. Cette étude est complémentaire à celles d'*Olariu et al, 2002* et *de Berndt et Böge, 2003* par le fait que la technique expérimentale utilisée est différente. *Olariu et al, 2002* ont réalisé leur étude dans une chambre de simulation en quartz de 1040 L en utilisant comme méthode de détection la spectrométrie IRTF *in situ*. *Berndt et Böge, 2003* ont effectué leur étude en tube à écoulement rapide à basse pression avec comme techniques d'analyse la spectrométrie IRTF et le GC-MS.

Les conditions utilisées lors des différentes expériences que nous avons menées sont reportées dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Conditions initiales des expériences lors de la réaction de dégradation du phénol par les radicaux OH°

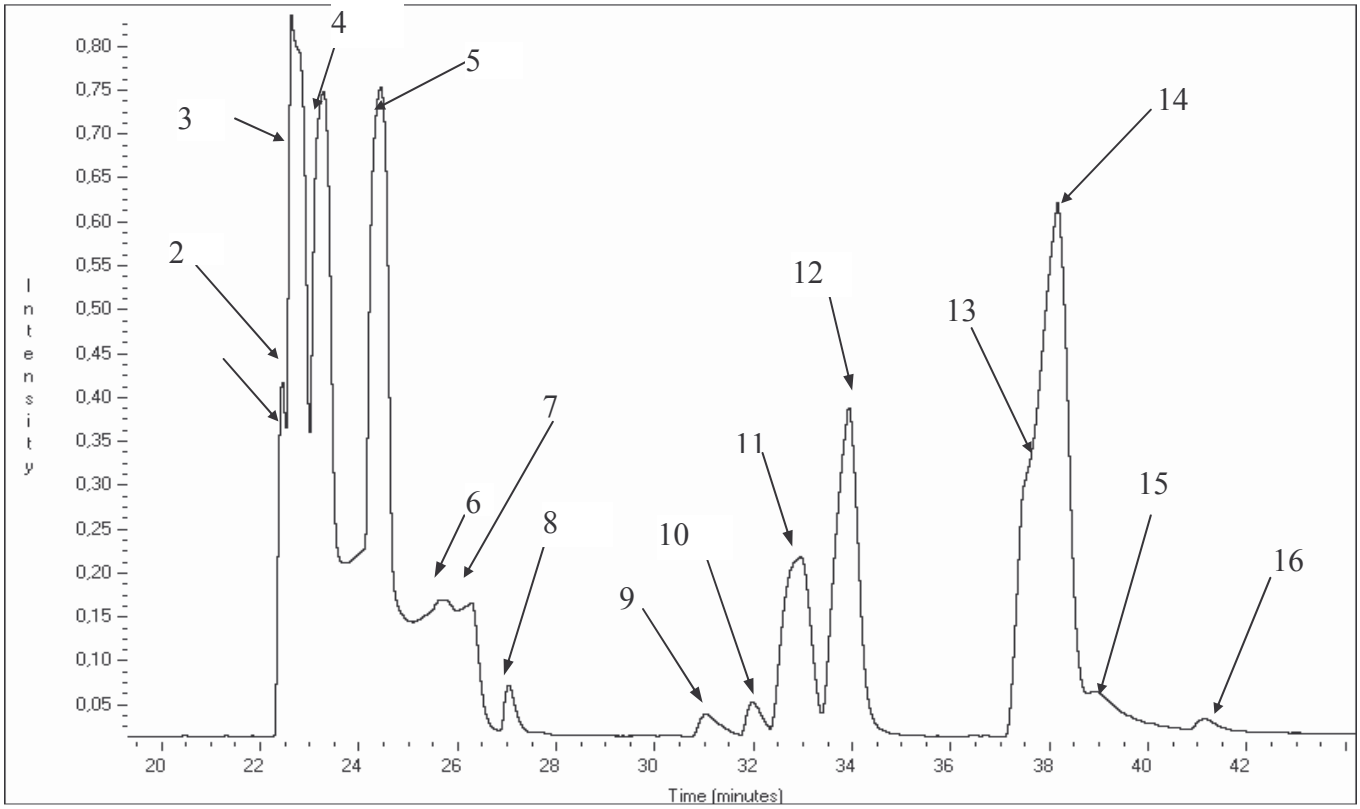
Expérience	$[PhOH]_0$ en ppmv	$[CH_3ONO]_0$ en ppmv	Ajout [NO] en ppmv	$[NO]_{total}$ initial en ppmv	Fréquence de prélèvement en minutes	Nombre de lampes allumées
1	5	10	15	25	10	2
2	9	30	16	46	10	6
3	15	50	16	66	10	4
4	25	60	7	67	6	4
5	30	50	Pas d'ajout	50	5	6
6	40	120	Pas d'ajout	120	5	6
7	25	110	Pas d'ajout	110	10	4

Les concentrations initiales en phénol, en méthylnitrite et le nombre de lampes allumées ont varié afin de se situer à des avancements de réaction différents. Lors de la dégradation du méthylnitrite, du NO est formé. L'ajout de NO a été effectué afin de

compléter la concentration en NO provenant du méthylnitrite et de limiter la production d'ozone et de radicaux $NO_3°$.

4.2.4.2.1 – Analyse qualitative du milieu réactionnel

Les composés sont prélevés sur cartouches d'adsorbants et analysées selon le mode opératoire décrit au paragraphe 4.2.1. Un chromatogramme type obtenu est présenté sur la figure 4-8. Les composés sont identifiés à l'aide de leur spectre infrarouge pour l'ensemble des composés et de leur temps de rétention pour les réactifs et produits supposés présents dans le milieu réactionnel.



1 : CO_2 ; 2 : formaldéhyde ; 3 : méthylnitrite ; 4 : méthanol ; 5 : méthylnitrate ; 6 : diméthylcarbonate ; 7 : H_2O ; 8 : acide formique ; 9 : anhydride maléique ; 10-11 : p-benzoquinone ; 12 : phénol ; 13 : composé inconnu ; 14 : 2-nitrophénol ; 15 : catéchol ; 16 : 2,4-dinitrophénol

Figure 4-8 : Chromatogramme du milieu réactionnel après un temps de réaction de 27 minutes entre le phénol et OH°

La présence de certains composés s'explique par la dégradation du méthylnitrite. Il s'agit du formaldéhyde (2), du méthylnitrate (5), de l'acide formique (8) et du diméthylcarbonate (6).

Formation de HCHO (formaldéhyde) : $CH_3ONO + h\nu \rightarrow CH_3O° + NO$

$CH_3O° + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2°$

Formation de CH_3ONO_2 : $CH_3O° + NO_2 \rightarrow CH_3ONO_2$

Formation de HCOOH (acide formique) *[Picquet, 2000]* :

$HCHO + HO_2° \rightarrow HOCH_2OO°$

$HOCH_2OO° + HO_2° \rightarrow HOCH_2OOH + O_2$

$\rightarrow HCOOH + H_2O + O_2$

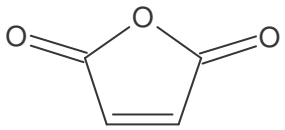
La formation du diméthylcarbonate peut provenir d'une dégradation du méthanol ou du méthylnitrite sur le charbon actif. En effet, il existe une voie de formation du diméthylcarbonate à partir du méthylnitrite en présence de CO et une autre voie à partir du méthanol mais également en présence de CO. Or le CO peut être présent dans les adsorbants de la cartouche et le charbon actif peut agir comme catalyseur. Cela pourrait expliquer la présence du diméthylcarbonate.

D'autres composés sont des impuretés contenues soit dans les produits initiaux, soit dans l'air zéro. Il s'agit du CO_2 (1), de l'H_2O (7) et du méthanol (4) (utilisé pour la synthèse du méthylnitrite).

Les composés restants sont supposés être des produits de la dégradation du phénol par les radicaux OH° en phase gazeuse. Ils se divisent en deux groupes (figure 4-9) :

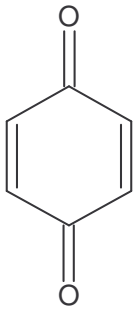
- un composé ne possédant pas de noyau aromatique : l'anhydride maléique (9)
- des composés ayant conservé le noyau aromatique : la p-benzoquinone (10-11) , le 2-nitrophénol (14), le catéchol (15) et le 2,4-dinitrophénol (16).

composés ne possédant pas de noyau aromatique

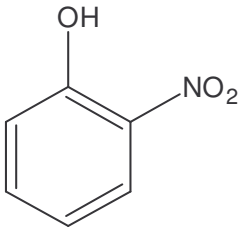


anhydride maléique

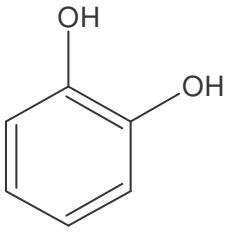
composés possédant un noyau aromatique



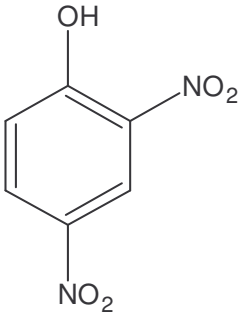
p-benzoquinone



2-nitrophénol



catéchol



2, 4 -dinitrophénol

Figure 4-9 : Les différents produits de la réaction phénol + OH° identifiés

Un composé non identifié (13) est coélué avec le 2-nitrophénol avec un temps de rétention de 37,5 minutes. Il possède un spectre infrarouge qui n'est pas référencé dans les différentes bases de spectres auxquelles nous avons accès et qui est représenté sur la figure 4-10.

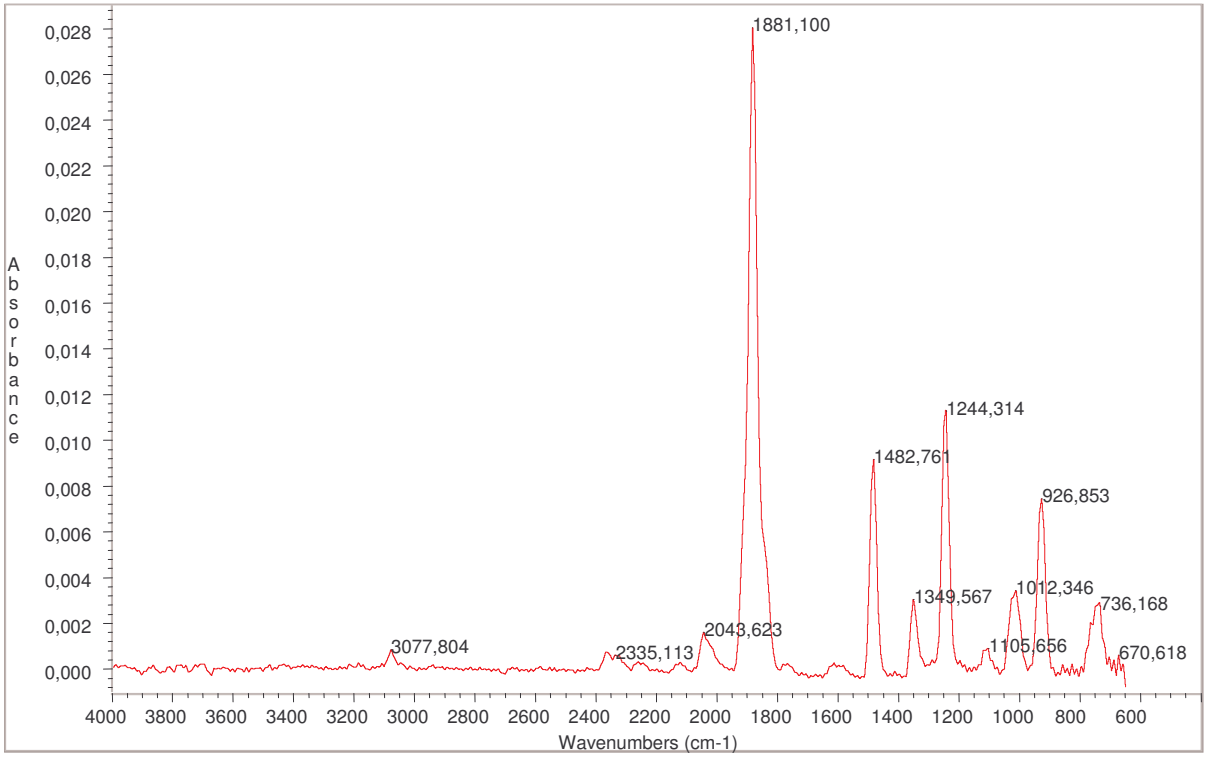


Figure 4-10 : Spectre infrarouge du composé inconnu

L'interprétation des différentes bandes d'absorption du spectre infrarouge de ce composé nous permet de penser que ce composé possède un cycle aromatique, une ou plusieurs liaisons C=C, une liaison C-O-C ainsi qu'une liaison C=O. En effet, les bandes de faible intensité se situant autour de 670 et 736 cm^{-1} sont caractéristiques d'un composé aromatique avec un ou plusieurs substituants. La bande de moyenne intensité proche de 930 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de torsion hors du plan d'une liaison $RHC=CH_2$. Les bandes d'intensité faible à moyenne respectivement à 1012 et 1245 cm^{-1} semblent être celles de lavibration d'élongation d'un composé possédant une liaison : C-O-C. La bande d'intensité forte à 1881 cm^{-1} semble être du à la vibration d'élongation d'une liaison C=O non-conjuguée. La bande d'intensité faible à 2040 cm^{-1} semble provenir de la vibration d'élongation de liaison C=C-C.

Nous pensons qu'il s'agit d'un composé aromatique comportant au minimum une liaison C-O-C et une liaison C=O.

Devant cette identification imprécise de ce composé, des prélèvements sur cartouches d'adsorbants (100 mg de carbotrap B) adaptables sur le GC-MS ont été effectués selon la méthode décrite au chapitre 2. L'analyse de ces cartouches en GC-MS permet l'obtention de choromatogrammes auxquels sont associés des spectres de masse.

L'identification sur les chromatogrammes obtenus de plusieurs composés en spectrométrie de masse permet de signaler que la position relative des pics chromatographiques est la même que lors de l'analyse en GC-IRTF. Cela a permis de repérer le pic correspondant au composé inconnu et de réaliser son spectre de masse qui est présenté à la figure 4-11:

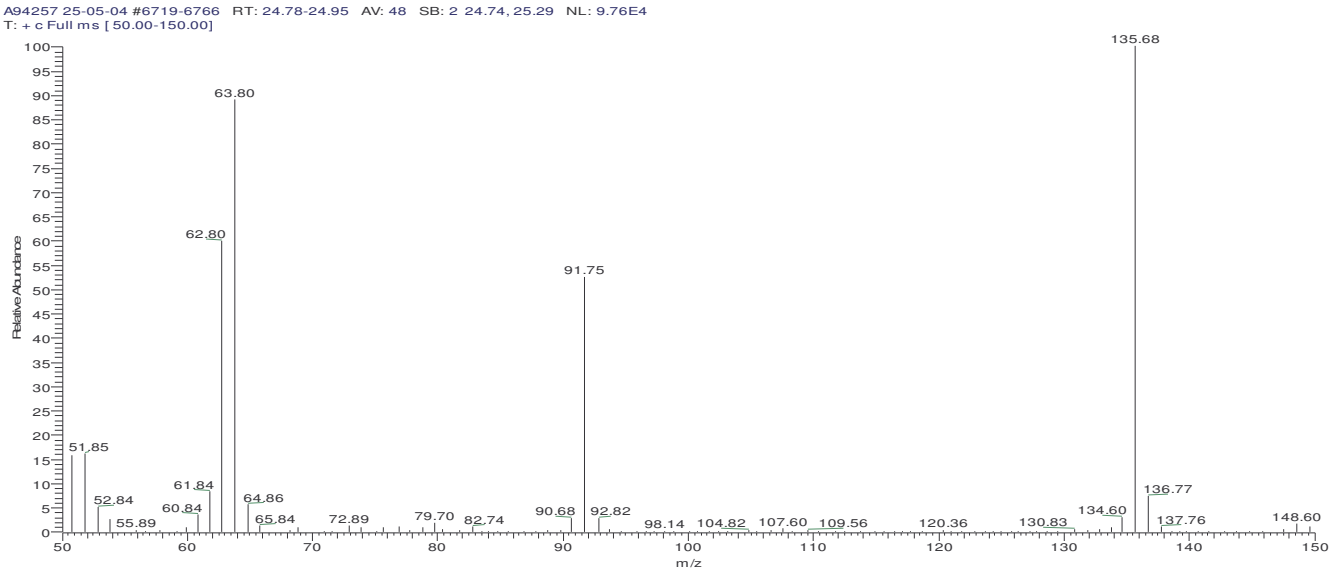


Figure 4-11 : Spectre de masse du composé inconnu

Une recherche dans les différentes bibliothèques de spectre de masse disponibles (NIST (replib, mainlib, nistdemo), Wiley) permet d'identifier, avec un indice de confiance supérieur à 90 %, ce composé comme étant la 1,3-benzodioxol-2-one.

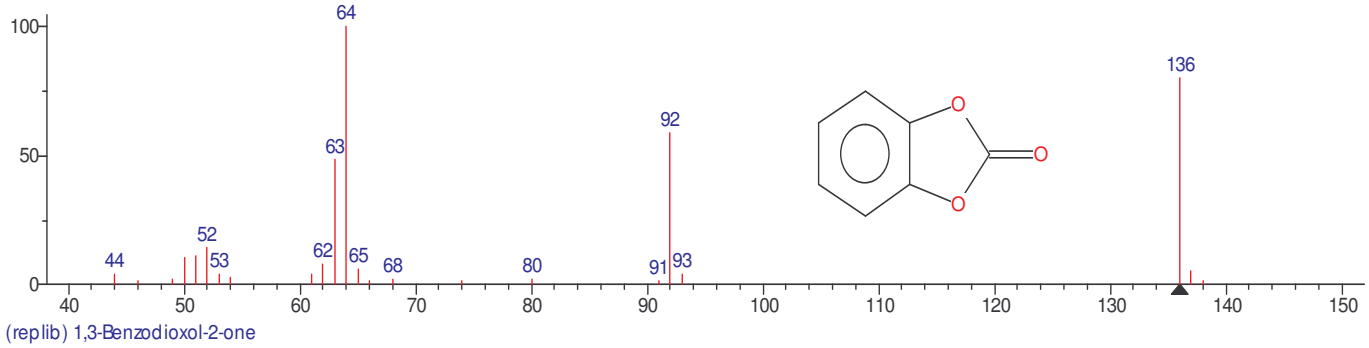


Figure 4-12 : Spectre de masse de la 1,3-benzodioxol-2-one (bibliothèque « NIST»)

La comparaison des deux spectres de masse indique que les pics d'intensité les plus importants sont les mêmes et que les rapports d'intensité sont conservés. De plus, la structure moléculaire de la 1,3-benzodioxol-2-one confirme nos observations effectuées sur le spectre infrarouge du composé inconnu. En effet, ce composé possède un cycle aromatique, une liaison C=O et deux liaisons C-O-C. Ce composé serait donc la 1,3-benzodioxol-2-one.

Il semblerait cependant que ce ne soit pas un produit de dégradation du phénol par les radicaux OH°, mais plutôt un produit de dégradation thermique du catéchol (voir chapitre 5). Ce composé ne sera donc pas considéré comme étant un produit de la réaction entre le phénol et les radicaux OH°.

4.2.4.2.2 – Détermination des rendements des produits de la réaction phénol + OH°

L'exploitation des différents chromatogrammes obtenus au cours de la réaction avait pour but dans un premier temps d'identifier les différents réactifs et produits de réaction de dégradation du phénol (paragraphe précédent) puis, dans un second temps, de calculer des rendements de formation.

Le rendement de formation d'un produit peut s'écrire sous la forme :

$$\text{rendement} = \frac{[\text{produit}]_{\text{apparu par la réaction phénol+OH°}}}{[\text{phénol}]_{\text{disparu par la réaction phénol+OH°}}}$$

Pour effectuer le calcul des rendements de formation des produits de réaction, les concentrations en phénol disparues et celles apparues en p-benzoquinone, 2-nitrophénol, catéchol et anhydride maléique doivent donc être quantifiées. La quantification doit tenir

compte du fait que la plupart de ces réactifs et produits se déposent sur les parois mais également que les produits peuvent réagir avec le radical OH°.

Nous avons essayé de déterminer les rendements de formation par méthode graphique.

En effet, par simulation numérique, il est possible d'établir les courbes d'évolutions des concentrations en phénols et en ses produits en fonction d'un modèle prenant en compte la dégradation du phénol et de ses produits en présence de radicaux OH° ainsi que les pertes de ces composés aux parois.

Le modèle calcule au mieux les rendements de formation de chaque produit en ajustant au mieux les courbes de simulation numérique aux valeurs expérimentales.

L'exploitation des différents chromatogrammes obtenus lors du suivi expérimental d'une réaction permet de calculer les concentrations expérimentales à l'aides des courbes d'étalonnage (aire de pic = f (concentration en composé)).

L'anhydride maléique n'étant pas un produit supposé de la réaction phénol + OH° au début de l'étude, la courbe d'étalonnage de ce composé (décrite en annexe 7) et sa limite de détection (320 ppbv dans l'enceinte réactionnelle) ont été établis par la suite selon la même méthode que celle décrite au paragraphe 4.2.2.4 et 4.2.2.5.

Le modèle utilisé pour les simulations numériques est le suivant :

PhOH + OH° → α A + βB + γC (1, k_1)

PhOH → pertes aux parois (2, k_2)

A + OH° → A' (3, k_3)

A → pertes aux parois (4, k_4)

avec α, β et γ, les rendements de formation des produits de réactions respectifs A, B et C. Les produits de réactions B et C disparaissent également avec les radicaux OH° et se déposent sur les parois.

La variation de la concentration en phénol à un instant t peut être exprimée de la façon suivante :

$$\frac{-d[PhOH]}{dt} = (k_1[OH] + k_2) \times [PhOH]$$

$$[PhOH]_{t_2} = [PhOH]_{t_1} \times \exp((-k_1 \times [OH°] - k_2)(t_2 - t_1))$$

avec t_1 et t_2 temps de réaction ($t_1 < t_2$ et $dt = t_2 - t_1$). Pour l'ensemble de la méthode de simulation numérique, les pas de temps sont pris égaux à une seconde.

La concentration d'un produit formé peut être exprimée à partir de cette équation différentielle:

$$\frac{d[A]}{dt} = \alpha \times k_1[OH][PhOH] - k_3[OH][A] - k_4[A].$$

$$[A]_{t_2} = [A]_{t_1} \times e^{-(k_3[OH]+k_4)(t_2-t_1)} + \frac{\alpha[PhOH]_{t1} \times k_3[OH]}{[(k_3 - k_1)[OH] + k_4]} \times [e^{-(k_1[OH]+k_2)(t_2-t_1)} - e^{-(k_3[OH]+k_4)(t_2-t_1)}]$$

Cette expression de la concentration est basée sur la résolution des équations différentielles proposées par *Tuazon et al., 1986*.

Les valeurs expérimentales des concentrations en composés correspondant à différents temps de réaction et les différentes équations d'évolution des composés sont introduites dans le modèle (Annexe 8) ainsi que les constantes de vitesse, les constantes de dépôt sur les parois, la concentration initiale en phénol, la concentrations initiale en radical OH° ainsi que les valeurs hypothétiques des rendements.

La concentration en radicaux OH° est déduite des valeurs expérimentales de l'évolution de la concentration en phénol. En effet, la disparition du phénol est due à sa réaction avec OH° et à son dépôt sur les parois de l'enceinte réactionnelle. Connaissant les constantes de vitesse de ces deux voies de dégradation, la concentration en radicaux OH° peut être estimée en traçant $\ln\frac{[\text{phénol}]_0}{[\text{phénol}]_t} = f(\text{temps})$. La concentration en radicaux OH° ainsi déterminée pour chaque expérience est considérée comme constante pendant la durée de l'expérience.

L'ajustement d'une courbe est réalisé en faisant varier la valeur du rendement (α par exemple) de formation du produit correspondant (A). La valeur de α permettant d'obtenir le meilleur ajustement graphique est alors considérée comme étant la valeur la plus juste du rendement de formation du composé considéré. Un exemple de cet ajustement des courbes de simulation numérique sur les valeurs expérimentales est présenté en figure 4-12.

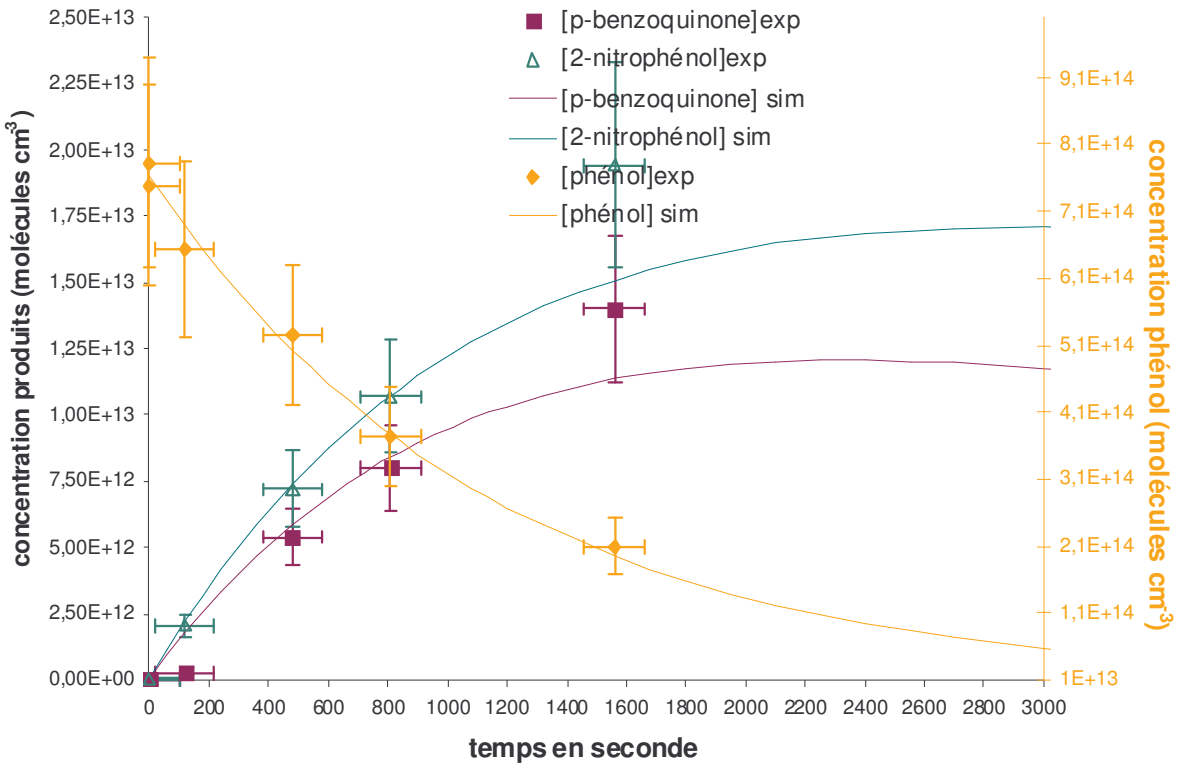


Figure 4-12 : Courbes de simulation de disparition du phénol et d'apparition des produits

Le 2-nitrophénol et la 1,4-benzoquinone sont les produits de réaction quantifiés en GC- IRTF. Leur rendement de formation lors de la réaction entre le phénol et les radicaux hydroxyles a été estimé avec la méthode précédente. Les rendements en catéchol et en anhydride maléique n'ont pas pu être calculés du fait de leur limite de détection assez importante qui induit des incertitudes relativement importantes sur la détermination des concentrations et donc des rendements.

Les rendements obtenus lors des différentes manipulations sont résumés dans le tableau 4-5.

Tableau 4-5: Résumé des rendements obtenus pour la réaction phénol + OH°

expérience	$[phOH]_0$ en ppmv	$[CH_3ONO]_0$ en ppmv	Ajout [NO] en ppmv	% de disparition [phénol]	Rendement de formation du 2-nitrophénol (%)	Rendement de formation de la p-benzoquinone (%)
1	5	10	15	93	**10,5**	**12**
2	9	30	16	77	**9**	**7**
3	15	50	16	100	**10**	**10**
4	25	60	7	72	**2,9**	**2,1**
5	30	50	Pas d'ajout	66	**1,6**	**0,8**
6	40	120	Pas d'ajout	96	**2,8**	**0,5**
7	25	110	Pas d'ajout	94	**5,8**	**4,8**

Les rendements de formation du 2-nitrophénol et de la p-benzoquinone varient de façon importante en fonction de la concentration en NO : en ajoutant du NO, le rendement de formation du 2-nitrophénol est proche de 10%, alors que sans ajout le rendement obtenu est proche de 3 % ; le rendement de formation de la p-benzoquinone varie de la même façon que celui du 2-nitrophénol : il augmente en présence de fortes concentrations en NO. L'incertitude sur ces rendements de formation dépend en grande partie de l'incertitude sur les concentrations expérimentales sur lesquelles s'appuient les ajustements.

Les concentrations expérimentales sont mesurées à 10% près, ce qui donne une incertitude globale calculée selon la méthode des propagations des incertitudes :

Incertitude globale sur le rendement = $\sqrt{(\text{incertitude [phénol]})^2 + (\text{incertitude [produit]})^2}$

de 14 % .

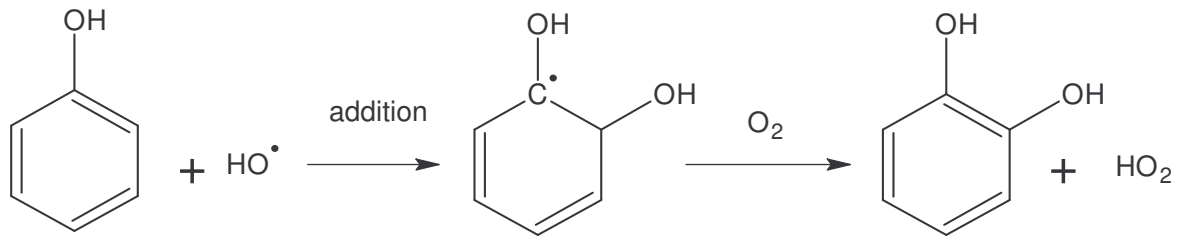
4.2.4.3 - Mécanisme de dégradation du phénol

La dégradation du phénol par les radicaux OH° mène à la formation de plusieurs produits de réaction. Trois produits conservent le noyau aromatique, ce sont le 2-nitrophénol, la p-benzoquinone et le catéchol. Un seul produit observé lors de cette réaction ne conserve pas le noyau aromatique, il s'agit de l'anhydride maléique.

Un mécanisme de dégradation du phénol a déjà été proposé par *Olariu et al, 2002*. Cependant, ce mécanisme ne concerne que les composés conservant le noyau aromatique.

Le produit majoritaire obtenu lors de la réaction entre le phénol et les radicaux OH° est le catéchol *[Olariu et al, 2002 ; Berndt et Böge, 2003]*. Ce composé est un produit de l'addition en position ortho d'un OH° sur le phénol.

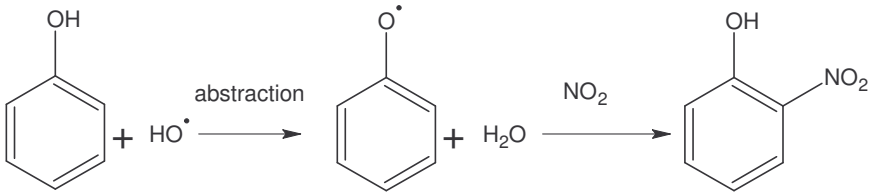
Le mécanisme de formation du catéchol peut être :



La réaction de l'adduit PhOH-OH (phénol – OH) se fera préférentiellement avec O_2. En effet, même si la constante de vitesse de la réaction entre l'adduit et NO_2 ($k_{add+NO2}$ (330

K) = 3,6 × 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, *[Calvert et al, 2002]*) est 1000 fois plus importante que celle avec O_2 ($k_{add + O2}$ (330 K) = 3,0 ×10^{-14} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, *[Calvert et al, 2002]*) , la concentration en O_2 est telle que la réaction entre l'adduit PhOH-OH avec O_2 sera majoritaire ($[O_2] \approx 5 \times 10^{18}$ molécule.cm^{-3} et $[NO_2] \approx 6 \times 10^{14}$ molécule.cm^{-3} (concentration en NO_2 si tout le NO réagit en formant du NO_2).

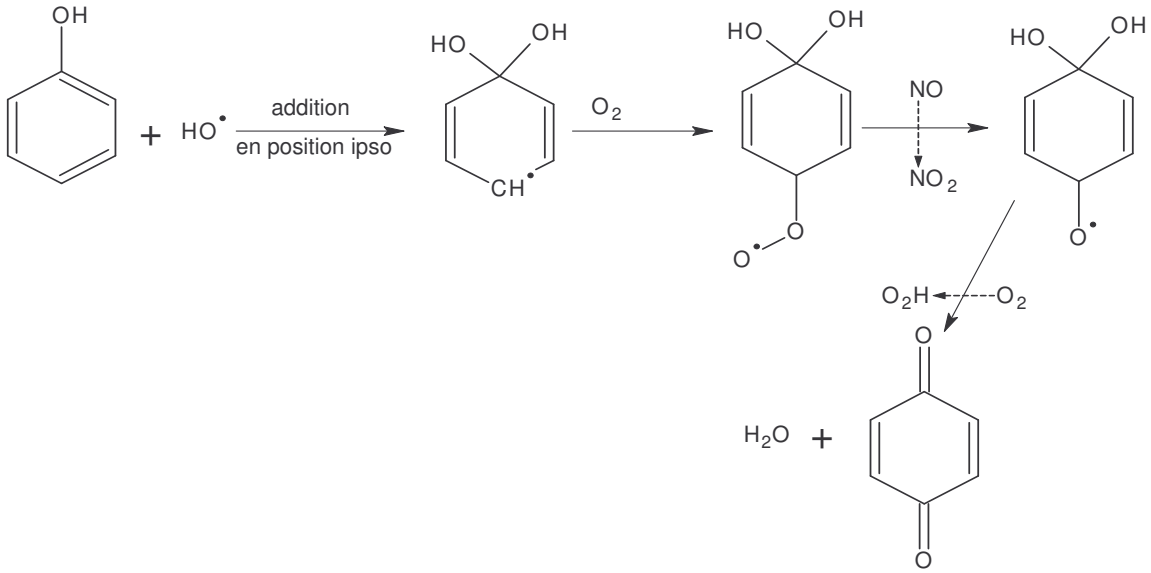
Un autre composé formé lors de la dégradation du phénol par les radicaux OH° en présence de NO_x est le 2- nitrophénol. Sa formation est due à deux réactions successives : l'abstraction d'un H° par le radical OH° pour former le radical phénoxy, puis une addition de NO_2 sur le radical phénoxy suivi d'un transfert de protons. Le NO_2 est formé au cours de la réaction entre HO_2 et NO, au cours de celle entre le NO et l'ozone et lors de la réduction de radicaux ROO° en radicaux RO°.



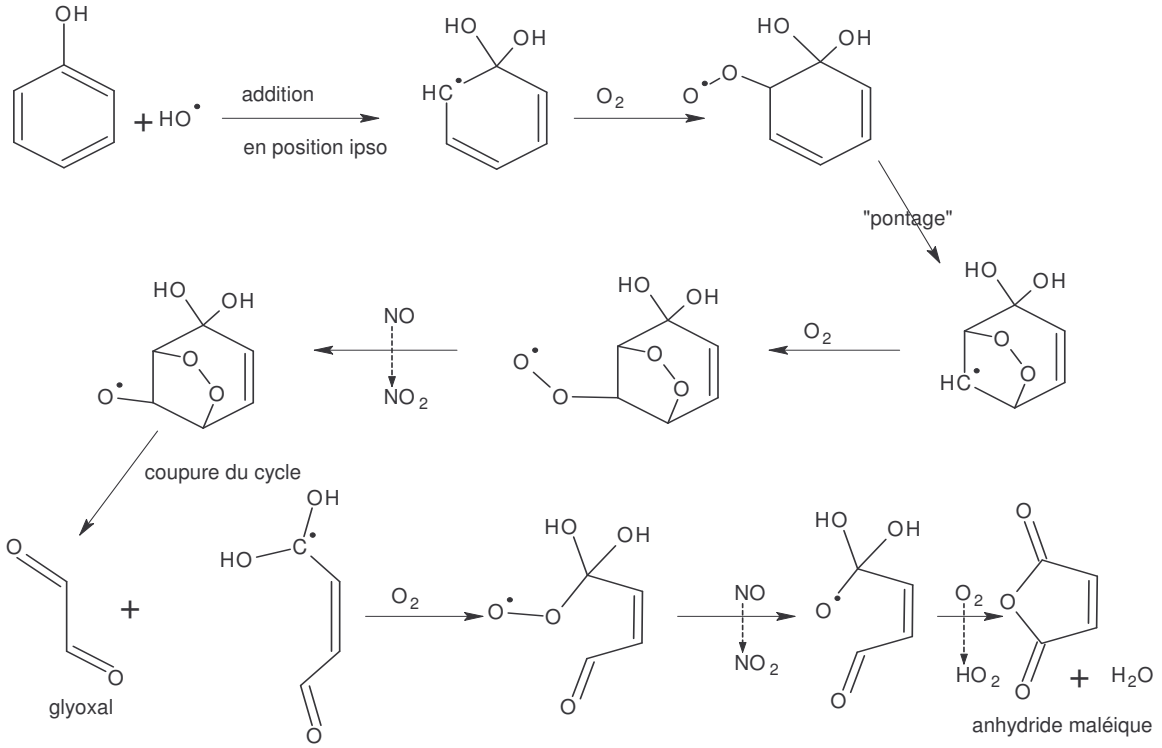
Le troisième produit conservant le cycle à 6 atomes de carbone est la p-benzoquinone qui peut se former suivant les deux voies de réaction (abstraction et addition).

Or d'après *Platz et al, 1998*, le radical phénoxy ne réagit pas avec O_2 ($k < 5 \times 10^{-21}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}).

Donc la formation de p-benzoquinone proviendrait plutôt de la voie d'addition suivante :



Quant au 4ème produit formé, l'anhydride maléique, sa formation à partir du phénol n'a jamais été proposé dans un mécanisme réactionnel. Ce composé est le premier produit observé provenant de la coupure du cycle aromatique. D'après *Platz et al, 1998*, l'oxygène (O_2) ne peut s'additionner sur le radical phénoxy donc la voie de formation de l'anhydride maléique provenant de la dégradation du phénol s'effectuerait plutôt par la voie d'addition en position ipso que par abstraction selon le schéma réactionnel suivant :



Lors de la formation d'anhydride maléique, une autre molécule stable, le glyoxal, est formée. Nous ne l'avons pas observée. Cependant dans son étude, *Sommariva, 2000*, en a observé. En utilisant d'autres techniques analytiques comme l'HPLC, le glyoxal aurait pu être mis en évidence.

4.2.5 - CONCLUSION

Cette étude a été effectuée dans une enceinte réactionnelle en Téflon d'une contenance de 300 L et l'analyse du mélange réactionnel a été réalisée par prélèvements sur cartouches et analyse en GC-IRTF. La technique d'analyse utilisée est peu courante et très différente de celles utilisées dans les études menées par *Olariu et al, 2002* ou par *Berndt et Böge, 2003* qui ont été les seuls à publier la mise en évidence des produits de la réaction entre le phénol et les radicaux OH°.

La valeur obtenue pour la constante de vitesse de la réaction phénol + OH° lors de cette étude $(2,9 \pm 0,9) \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ est très proche de celle recommandée par *Calvert et al, 2002* : $2,7 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K.

Quatre produits de la dégradation du phénol par les radicaux OH° ont été observés dans cette étude. Parmi ces quatre produits de réaction trois sont communs avec les deux études précédentes, il s'agit du 2-nitrophénol, de la p-benzoquinone et du catéchol. Le quatrième produit, l'anhydride maléique, est observé pour la première fois comme produit de la réaction entre le phénol et les radicaux OH°. Il s'agit du seul produit observé provenant de la fragmentation du cycle benzénique. *Sommariva, 2000* l'a également détecté dans son étude, mais cette dernière n'a pas été publiée.

La mesure du rendement de formation de deux des produits formés a également pu être effectuée. Cette mesure a été réalisée pour le 2-nitrophénol et la p-benzoquinone. Les rendements de formation obtenus sont assez proches de ceux d'*Olariu et al, 2002* respectivement de 3,7 % et 5,8 % pour la p-benzoquinone et le 2-nitrophénol et de *Berndt et Böge, 2003* qui ont un rendement de 2 % environ pour la p-benzoquinone et un rendement pour le 2-nitrophénol qui varie de 5 à 20 % en fonction de la concentration en NO_2 . De plus, un effet de la concentration en NO_2 a été observé comme le stipule *Berndt et Böge, 2003*. Cette étude a donc permis la confirmation de la présence de ces deux produits de dégradation du phénol ainsi que l'ordre de grandeur de leur rendement de formation qui est inférieur à 10%. Cependant dans la troposphère, les teneurs en NO et NO_2 sont au maximum de l'ordre de quelques centaines de pptv, la formation de nitrophénol et de p-benzoquinone ne sera pas élevée.

Deux autres produits formés lors de la dégradation du phénol par les radicaux hydroxyles, le catéchol et l'anhydride maléique ont été mis en évidence. Cependant, leur limite de détection étant assez élevée, il est difficile de les quantifier correctement. Notre méthode d'analyse du milieu réactionnel basée sur la désorption thermique des composés retenus sur les adsorbants ne semble pas adaptée à la détermination précise de faibles teneurs en catéchol. En effet, de la 1,3-benzodioxol-2-one est observée lors de l'analyse de certaines cartouches. Ce composé est un produit de dégradation du catéchol qui peut se former lors de la désorption de la cartouche *[Fu et al, 1999]*. Par ailleurs, Berndt et Böge, 2003 ont

également observé des difficultés dans l'analyse qualitative du catéchol par échantillonnage off-line (piégeage à la température de l'argon liquide et analyse en GC-MS).

D'après le calcul des rendements de formation des produits et le mécanisme de dégradation du phénol par les radicaux OH°, la voie d'addition de ces radicaux sur le cycle phénolique est la voie majoritaire (catéchol, p-benzoquinone, anhydride maléique) alors que la voie d'abstraction représente moins de 10 % de la disparition du phénol (mécanisme de formation du 2-nitrophénol). La voie d'abstraction est bien la voie minoritaire de la dégradation du phénol par les radicaux OH°. *Atkinson, 1994* et *Calvert et al, 2002* ont constaté ce phénomène pour l'ensemble des réactions de dégradation des composés aromatiques à température ambiante.

5 - CINÉTIQUE ET DÉGRADATION DU CATÉCHOL

5 - CINÉTIQUE ET DÉGRADATION DU CATÉCHOL 145

5.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 147

5.1.1 - Dégradation du catéchol en phase gazeuse 147

5.1.2 - Dégradation du catéchol en phase aqueuse 149

5.2 - ETUDE DE LA RÉACTION DU CATÉCHOL AVEC LES RADICAUX OH° 150

5.2.1.1 - Dispositif et conditions expérimentales 150

5.2.1.2 - Conditions de prélèvement et d'analyse des cartouches 151

5.2.1.3 - Choix du détecteur 153

5.2.1.4 - Limites de détection, linéarité du détecteur, stabilité de ce composé 153

5.2.2 - Résultats Obtenus 154

5.2.2.1 - Dégradation du catéchol par les radicaux OH° 154

5.2.2.1.1 - Cinétique de dégradation du catéchol par les radicaux OH° 154

Etude de la cinétique sans ajout de NO 155

Etude de la cinétique en ajoutant du NO 155

5.2.2.1.2 - Produits de dégradation de la réaction catéchol + OH° 157

5.2.2.2 – Dégradation du catéchol par les atomes Cl 163

5.2.2.2.1 - Cinétique de dégradation du catéchol par les atomes Cl 163

5.2.2.2.2 - Etude des produits de la réaction entre les atomes de chlore et le catéchol 165

5.2.3 - Proposition de mécanisme de formation des produits observés. 169

5.2.4 - Conclusion 172

Le catéchol ou 1,2-dihydroxybenzène est présent naturellement dans les fruits et légumes. Il est également émis dans l'environnement lors de sa production et de son utilisation. Il est utilisé comme antiseptique (en solution à 0,2 à 1 % ou pommade de 2 à 5 %), antifongique, antioxydant notamment dans les industries chimique, du caoutchouc, photographique, pharmaceutique et cosmétique *[Eide, 1992]*. Il a été détecté dans la fumée de cigarette *[IARC, 1999]*. Sa présence dans l'atmosphère provient également des réactions secondaires de dégradation par les radicaux OH° du benzène. En effet, le catéchol est le principal produit (80%, *[Olariu et al, 2002]*) de dégradation du phénol par les radicaux OH° qui lui-même est le principal produit de dégradation du benzène par les radicaux OH° (50%, *[Volkamer et al, 2002]*).

D'un point de vue toxicologique, le catéchol est un polluant qui irrite la peau, les yeux, les poumons *[Stohs et al, 1997]*. Il peut causer une élévation de la pression sanguine ainsi qu'une dégénérescence et une altération dans le fonctionnement des tubes rénaux. De plus ce composé a des effets mutagènes et cancérogènes sur les animaux *[Li et al, 1997 ; Tsutsui et al, 1997 ; Do Ceu Silva et al, 2003]*. Il inhibe la prolifération des lymphocytes B et T chez les souris *[Poirier et al, 2002]*. Il a été classé par l'IARC (International Agency for Research on Cancer) dans la catégorie 2B, cancérigène possible pour l'homme. La Valeur Moyenne d'Exposition (VME) sur les lieux de travail est fixée à 5 ppmv (20 $mg.m^{-3}$). Sa concentration dans l'atmosphère n'atteint toutefois jamais ces valeurs, même à proximité des sites de production et d'utilisation (comme cela est le cas pour le phénol, *[Grosjean, 1991]*.

5.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Après avoir énuméré les plus importantes sources de catéchol dans l'atmosphère, ses principales utilisations et sa toxicité, les puits de ce composé dans l'atmosphère vont être évoqués. Le catéchol en phase gazeuse est un composé aromatique oxygéné, qui d'après les quelques données disponibles dans la littérature, semble réagir de façon similaire aux autres composés aromatiques, avec les oxydants principaux de la troposphère que sont les radicaux OH° pendant la journée et les radicaux NO_3° pendant la nuit.

5.1.1 - DÉGRADATION DU CATÉCHOL EN PHASE GAZEUSE

Olariu et al, 2000 ont déterminé la constante de vitesse de la réaction entre le catéchol et les radicaux OH° en utilisant la méthode de cinétique relative. Les références choisies ont été le 1,3-butadiène, le E-2-butène et l'isoprène. Le dispositif utilisé est une chambre de simulation atmosphérique en quartz d'une contenance de 1080 L couplée à une

détection par spectrométrie IRTF in-situ. La valeur de la constante de vitesse de cette réaction est de $1{,}04 \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K et sous une atmosphère d'air. C'est la seule détermination, à notre connaissance, de la constante de vitesse de ce composé avec le radical OH°.

Les produits formés lors de cette réaction ne sont pas encore connus. Une ébauche d'identification de composés provenant de la fragmentation du cycle aromatique a été proposée par *Bejan et al, 2002* qui proposent comme produits de dégradation, l'anhydride maléique et une cétène.

La réaction entre le catéchol et l'ozone O_3 a été étudiée par *Tomas et al, 2003*. Ces auteurs ont mesuré la constante de vitesse de cette réaction par cinétique relative en utilisant comme composés de référence le propène et le 1,3 butadiène. Le dispositif expérimental utilisé est le même que pour l'étude de la réaction catéchol + OH° d'*Olariu et al*, 2000. Les expériences sont réalisées à 298 K et sous une atmosphère d'air. La valeur obtenue pour la constante de vitesse est $k_{O3 + catéchol} = 9{,}60 \times 10^{-18}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$.

La réaction entre le catéchol et NO_3° a été étudiée par *Bejan et al, 2002*. La mesure de la constante de vitesse de cette réaction a été réalisée par méthode de cinétique relative en utilisant comme référence le 2,3-diméthyl-2-butène. Deux chambres de simulation atmosphérique ont été utilisées : une en quartz d'une contenance de 1080 L couplée à une détection par spectrométrie IRTF in-situ et une autre en Téflon d'une contenance de 200 m^3 couplée à diverses techniques de détection dont la spectrométrie IRTF in-situ. La constante de vitesse obtenue vaut $k_{NO3 + catéchol} = 9{,}84 \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K et à pression atmosphérique.

La durée de vie du catéchol (τ) en phase gazeuse peut donc être calculée pour chacun des trois oxydants principaux de l'atmosphère via l'équation : $\tau = \frac{1}{k[Ox]}$ où [Ox] représente successivement la concentration en radicaux OH°, en ozone et en radicaux NO_3°. Les valeurs des concentrations en ozone et en radicaux NO_3° utilisées sont celles relevées dans la troposphère près de zones fortement polluées. Les durées de vie calculées sont reportées dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Durée de vie du catéchol dans la troposphère en fonction de plusieurs oxydants

Oxydant utilisé	OH°	O_3	NO_3°
[Ox] dans l'atmosphère en molécules.cm^{-3}	$1,6 \times 10^6$ *[Wayne, 2000]*	$1,2 \times 10^{12}$ *[Pont et al, 2003]*	$1,5 \times 10^8$ *[Geyer et al, 2001]*
τ	1,7 h	23,5 h	68 s

La durée de vie de ce composé dans l'atmosphère est de quelques dizaines de minutes pendant la journée et beaucoup plus courte durant la nuit. La dégradation de ce composé aura uniquement une influence sur la chimie locale. Les produits résultant de la dégradation de ce composé avec les différents oxydants sont inconnus.

5.1.2 - DÉGRADATION DU CATÉCHOL EN PHASE AQUEUSE

La solubilité maximale de ce composé dans l'eau est de 43,5 g pour 100 mL à 20°C *[Fiche internationale de sécurité chimique]*.

Le catéchol en phase aqueuse provient principalement des rejets aqueux chimiques industriels qui ne peuvent être traités avec des procédés classiques d'oxydation biologique du fait de leur faible biodégradabilité. Il est donc nécessaire de retraiter ces rejets en utilisant des procédés catalytiques. De ce fait, beaucoup d'études cinétiques réalisées sur le catéchol en phase aqueuse ont lieu avec des catalyseurs *[Li et al, 2003]*. D'autres études ont également été réalisées dans des situations proches de celle du métabolisme humain (enzymes …). Une des seules études sur la transformation du catéchol sans catalyseur et sans enzyme est celle de *Borraccino et al, 2001*. L'influence de plusieurs facteurs environnementaux (pH, température, concentrations en oxygène dissous) sur la vitesse de dégradation du catéchol est étudiée mais aucune information sur les produits de réaction n'est disponible. La disparition du catéchol est de 20% à 20°C en 10 jours avec un pH égal à 7 en présence de lumière. Elle est réduite à 10% dans l'obscurité et à 7°C, toujours à pH égal à 7 et peut augmenter jusqu'à 85% à pH = 8,5 en 10 jours.

5.2 - ETUDE DE LA RÉACTION DU CATÉCHOL AVEC LES RADICAUX OH°

L'étude menée lors de cette thèse a pour but de déterminer les produits de réaction de la réaction catéchol + OH° en phase gazeuse. Au préalable, l'étude cinétique de la réaction catéchol + OH° sera effectuée à 295K, en utilisant la technique de prélèvement sur cartouche et analyse par thermodésorption et chromatographie GC-IRTF. Cette étude est différente et complémentaire de celle d'*Olariu et al, 2000* par le fait que le matériau délimitant le volume de l'enceinte réactionnel n'est pas de même nature (du Téflon au lieu de quartz) et que les techniques de prélèvement et d'analyse sont différentes (prélèvements sur cartouche et analyse par GC-IRTF au lieu d'IRTF *in situ*).

L'étude des produits de réaction a été réalisée en deux parties : premièrement en utilisant la photolyse du méthylnitrite CH_3ONO pour produire les radicaux OH°, deuxièmement en utilisant la photolyse du Cl_2 et en étudiant les produits de la réaction catéchol + Cl. En effet, la réaction des composés aromatiques avec les atomes de chlore procède principalement par voie d'abstraction *[Atkinson, 1994]*. La cinétique de la réaction catéchol + Cl qui est inconnue sera déterminée à cette occasion. Les produits observés à la fois lors des expériences du type catéchol + Cl et lors des expériences du type catéchol + OH° correspondront donc à des produits d'abstraction. Ces deux types d'étude devraient permettre de proposer un mécanisme réactionnel d'oxydation du catéchol par le radical OH°.

5.2.1.1 - Dispositif et conditions expérimentales

Le dispositif utilisé est décrit au paragraphe 2.2. L'enceinte réactionnelle (figures 2-6 et 2-8) a une contenance moyenne de 300 litres.

Le catéchol est introduit dans la chambre d'introduction (figure 2-10) sous forme d'une solution diluée dans de l'eau (≈ 15%, mesuré précisément par pesée à chaque préparation). A l'intérieur de cette chambre d'introduction, l'eau et le catéchol se vaporisent puis l'ensemble est injecté dans l'enceinte réactionnelle par balayage de la chambre d'introduction avec de l'air zéro (≈ 16 $L.min^{-1}$) pendant environ 18 minutes. Les volumes injectés dans la chambre d'introduction sont généralement de 100 µL de solution de catéchol à 15% dans l'eau, ce qui correspond à une concentration en catéchol proche de 11 ppmv et à une concentration en eau d'environ 380 ppmv sous forme gazeuse dans l'enceinte.

Lors de certaines expériences du monoxyde d'azote NO a été ajouté. Le NO est injecté dans le milieu réactionnel sous forme gazeuse à l'aide d'une seringue à gaz de 20 mL en utilisant un septum (figure 2-9). Les concentrations en NO obtenues sont de l'ordre de quelques ppmv dans la chambre de simulation atmosphérique. Le NO est introduit de façon à éviter la formation d'ozone ou de radicaux $NO_3°$.

Les radicaux OH° sont formés comme précédemment par photolyse du méthylnitrite. Le méthylnitrite synthétisé par nos soins (Annexe 4) est injecté à l'aide d'une seringue à gaz. Les volumes introduits sont de l'ordre de quelques millilitres ce qui correspond à des concentrations en OH° voisines de 10^6 molécules.cm^{-3} générées sous irradiation centrée sur 365 nm par six lampes fluorescentes.

5.2.1.2 - Conditions de prélèvement et d'analyse des cartouches

La durée d'une expérience est généralement de quarante-cinq minutes. Les prélèvements en phase gazeuse sont effectués toutes les 5 minutes, lampes éteintes, afin d'empêcher l'évolution du système réactionnel pendant la durée du prélèvement. La réaction entre le catéchol et les radicaux OH° étant très rapide, le nombre de lampes allumées est généralement de deux, une de chaque côté de l'enceinte, afin de ralentir la vitesse de réaction apparente. Chaque prélèvement est réalisé sur cartouche directement au niveau de l'embout de prélèvement sans ligne de prélèvement. L'embout choisi pour le prélèvement est différent de celui utilisé pour le remplissage afin de limiter les interférences (dues au dépôt du catéchol sur la ligne d'introduction) au niveau du prélèvement. Le prélèvement est effectué sur une cartouche d'adsorbants (figure 5-1), à l'aide d'un régulateur de débit massique réglé sur 600 mL.min^{-1} et d'une pompe. La cartouche est constituée de 50 mg de carbosieve S-III et de 150 mg de carbotrap B. Le volume prélevé varie en fonction de l'avancement de la réaction. Il varie de 2,4 L en début de réaction à 9,6 L en fin de réaction soit des durées de prélèvement variant de 4 à 16 minutes. Le prélèvement est réalisé suivant le schéma présenté sur la figure 5-1.

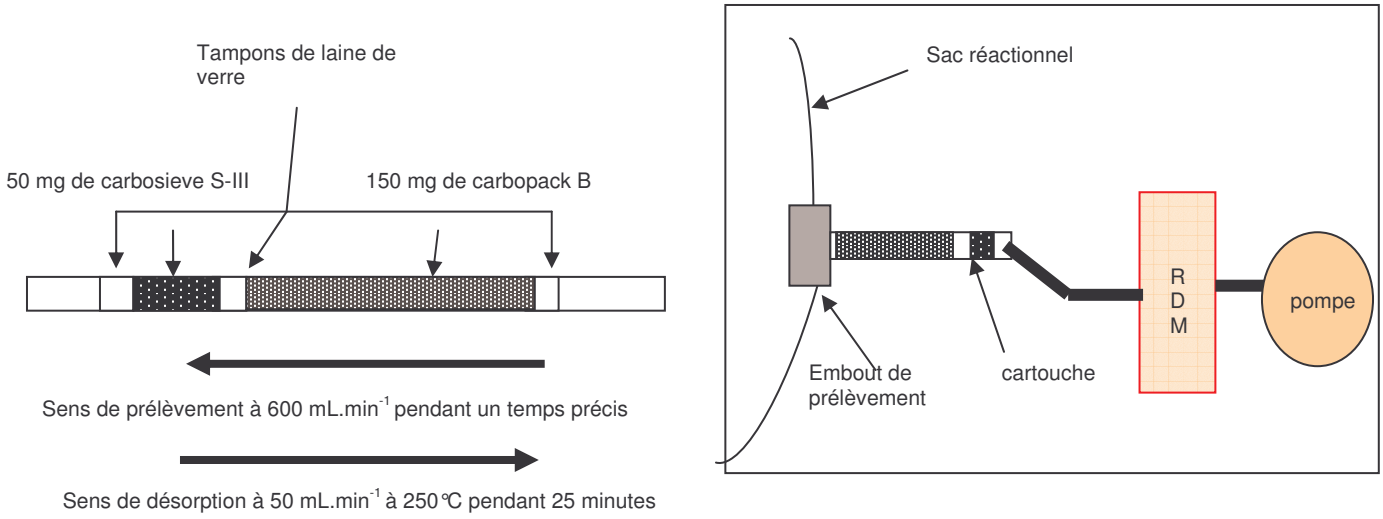


Figure 5-1 : Schéma de la cartouche et de la méthode de prélèvement

Cette cartouche est ensuite placée dans le four du TCT. Les composés prélevés dans la chambre de simulation atmosphérique et adsorbés sur le carbosieve et le carbotrap sont thermodésorbés (débit de désorption de 50 mL.min^{-1} ; four à 250°C pendant 25 minutes) puis cryofocalisés au niveau du point froid du TCT. Les composés sont ensuite thermodésorbés et injectés par injection flash dans la colonne du chromatographe en phase gazeuse.

La méthode de prélèvement a été validée de la même façon que lors de l'étude de la réaction avec le phénol (chapitre 4).

- La première expérience a consisté à prélever le milieu réactionnel sur deux cartouches en série. L'analyse chromatographique de la première cartouche met en évidence les différents pics des correspondant aux réactifs et produits alors que le chromatogramme de la seconde cartouche ne présente aucun pic. En conclusion de cette première expérience, la technique de prélèvement à volume important (2,4 L) et à débit élevé (600 mL min^{-1}) ne conduit pas au perçage de la cartouche. Les adsorbants utilisés permettent donc d'adsorber quantitativement les composés du milieu réactionnel.
- La deuxième expérience a consisté à désorber successivement deux fois la même cartouche. Il a été constaté que les composés sont thermodésorbés quantitativement lors de la première désorption, lors de la seconde désorption aucun composé n'est détecté.

5.2.1.3 - Choix du détecteur

Les sensibilités du détecteur FID et du spectrophotomètre IRTF vis-à-vis du catéchol ont été testées lors de la réaction entre le phénol et les radicaux OH° (chapitre 4). Le détecteur utilisé est le spectromètre IRTF pour les raisons suivantes:

- détection de concentrations allant d'une centaine de ppbv à une vingtaine de ppmv sans saturer le détecteur et sans avoir besoin de changer de gamme de sensibilité ;
- possibilité de résoudre des cas de coélutions parmi les réactifs et les produits grâce à la spécificité du spectromètre IRTF et à la méthode de reconstruction Chemigram associée (voir paragraphe 2.2.2.4).

La méthode de reconstruction par Chemigram a été appliquée aux bandes d'absorption du catéchol situées entre 700 - 800 cm^{-1} et entre 3550 – 3700 cm^{-1} (figure 5-2). Les autres bandes, même si elles sont plus intenses n'ont pas été retenues car elles interfèrent avec des bandes de différents composés.

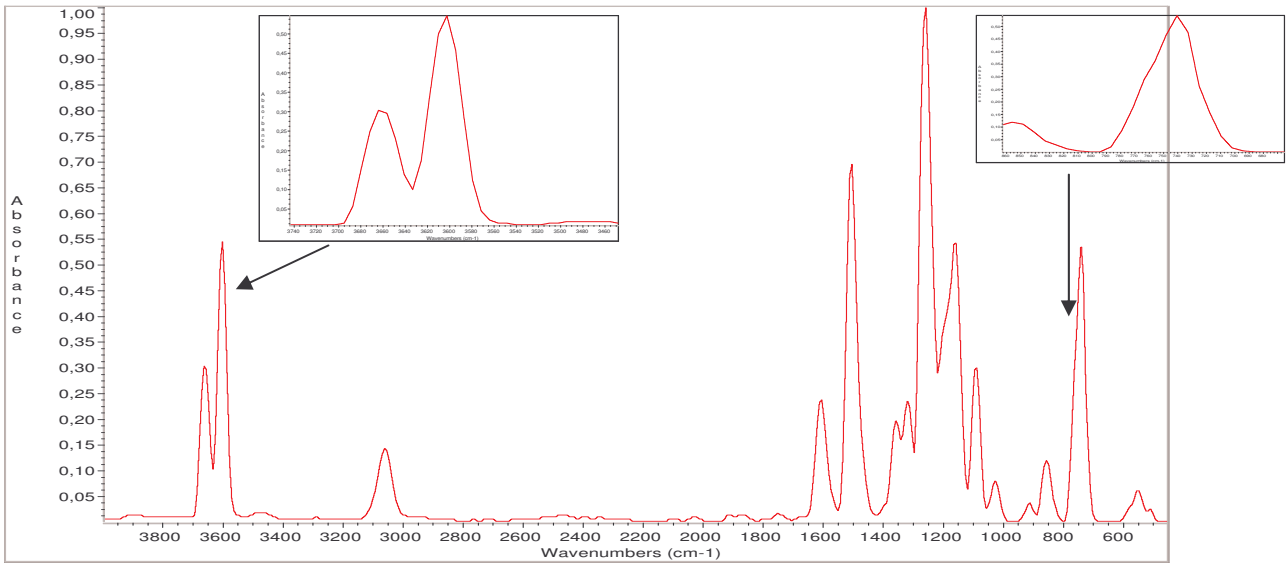


Figure 5-2 : Bandes infrarouges du catéchol sélectionnées pour la reconstruction Chemigram 700- 800 cm^{-1} ou 3550-3700 cm^{-1}

5.2.1.4 - Limites de détection, linéarité du détecteur, stabilité de ce composé

La limite de détection du catéchol a été déterminée précédemment dans le paragraphe 4.2.2.5. La limite de détection obtenue pour le catéchol est de 950 ng au détecteur avec le chemigram 700-800 cm^{-1} ce qui correspondrait à 350 ppbv pour un prélèvement de 600 cm^3

du milieu réactionnel. Cette limite de détection obtenue est suffisante et satisfaisante pour réaliser les études cinétiques et mécanistiques de la dégradation du catéchol.

L'étalonnage du catéchol a été réalisé dans la gamme de masse allant de 2 à 45 µg au détecteur ce qui correspondrait pour un prélèvement dans l'enceinte de 600 cm^3 à des concentrations pouvant aller de 740 ppbv à 17 ppmv (paragraphe 4.2.2.4). La réponse obtenue est linéaire pour la gamme de concentration utilisée en catéchol et permettra donc la détermination de la concentration du catéchol en fonction du temps.

Le catéchol est un composé solide à température ambiante (T_f = 105°C) et relativement polaire qui a tendance à se déposer sur les parois de l'enceinte et à provoquer une perte de ce composé. La vitesse de dépôt du catéchol sur les parois en Téflon a été déterminée précédemment (paragraphe 4.2.3.2), et elle vaut $1,59 \times 10^{-4}$ s^{-1}. Au vu des concentrations relativement élevées de catéchol introduites dans la chambre de simulation atmosphérique, environ 11 ppmv, la détection de ce composé pose moins de problème que lors de sa formation dans la réaction phénol + OH°.

5.2.2 - RÉSULTATS OBTENUS

5.2.2.1 - Dégradation du catéchol par les radicaux OH°

5.2.2.1.1 - Cinétique de dégradation du catéchol par les radicaux OH°

Comme souligné en introduction, la constante de vitesse de la réaction catéchol + OH° est peu connue. La seule détermination à notre connaissance est celle d'*Olariu et al, 2000*, qui a utilisé une chambre de simulation en quartz d'un volume proche de 1000 L avec une détection par spectrométrie IRTF *in situ*. Le but de cette étude est donc de mesurer à nouveau cette constante de vitesse, en utilisant un dispositif expérimental différent et original, puisqu'il associe une chambre de simulation atmosphérique en Téflon de 300 L, des prélèvements sur cartouche d'adsorbants et une analyse par GC-IRTF.

La méthode utilisée est basée sur le principe de cinétique relative décrit au paragraphe 4.2.3.

La référence utilisée pour ces réactions est l'isoprène dont la constante de vitesse avec les radicaux hydroxyles est de $k_{isoprène + OH} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante *[IUPAC]*. Ce composé est un composé extrêmement volatil (température d'ébullition à pression atmosphérique = 20°C) et peu polaire qui ne se dépose pas sur les parois de l'enceinte réactionnelle.

Le graphe ln([catéchol]$_0$/[catéchol]) - $k_{w\text{-catéchol}} \times t$ en fonction de ln ([isoprène]$_0$ / [isoprène]) est tracé.

Etude de la cinétique sans ajout de NO

Sur le graphe 5-3, les valeurs expérimentales relatives à trois expériences ont été reportées. La pente de cette droite forcée par zéro donne le rapport des deux constantes de vitesse p = 1,38 ± 0,08

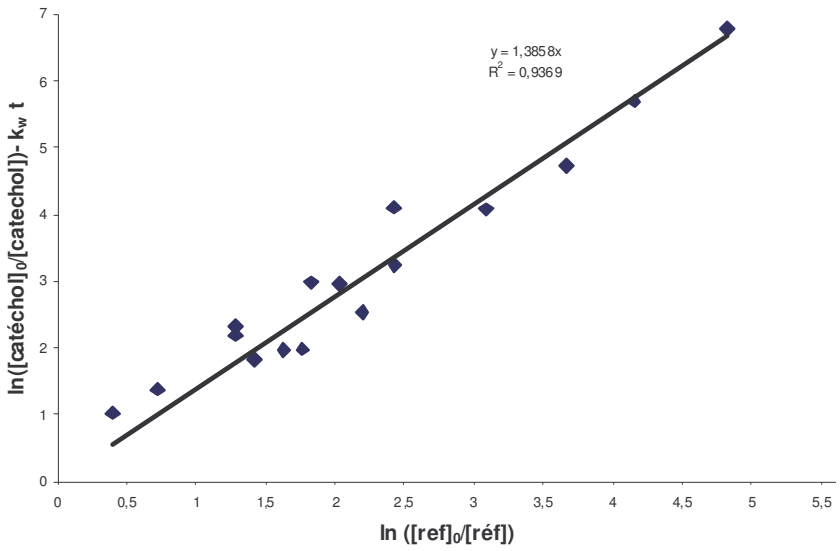


Figure 5-3 : Cinétique relative de la réaction catéchol + OH° sans ajout de NO ; Référence : isoprène

La valeur obtenue est donc

$$k_{catéchol+OH} = 1{,}4 \times 10^{-10}\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$$

L'incertitude globale estimée sur la valeur de la constante de vitesse tient compte de l'incertitude statistique et de l'incertitude systématique. Elle est calculée en suivant la méthode des propagations d'erreurs décrite au paragraphe 4.2.4.1. et a une valeur de 26%. L'incertitude statistique est de 6 % et l'incertitude systématique est de 25 %. Le détail des calculs d'incertitude est exposé en Annexe 6.

La constante de vitesse obtenue est donc de $k_{catéchol+OH} = (1{,}4 \pm 0{,}4) \times 10^{-10}\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$.

Etude de la cinétique en ajoutant du NO

Cette étude a été réalisée en ajoutant du NO. Les volumes de NO injectés dans l'enceinte réactionnelle sont d'environ 40 mL de NO à 5% dans l'azote, ce qui correspond à des concentrations d'une dizaine de ppmv. Sur le graphe 5-4, les valeurs expérimentales relatives à trois expériences pour l'isoprène ont été reportées. Etant donné la relative dispersion des points expérimentaux, la régression linéaire a été forcée par zéro. La pente de cette droite donne le rapport des deux constantes de vitesse p =1,1 ± 0,1

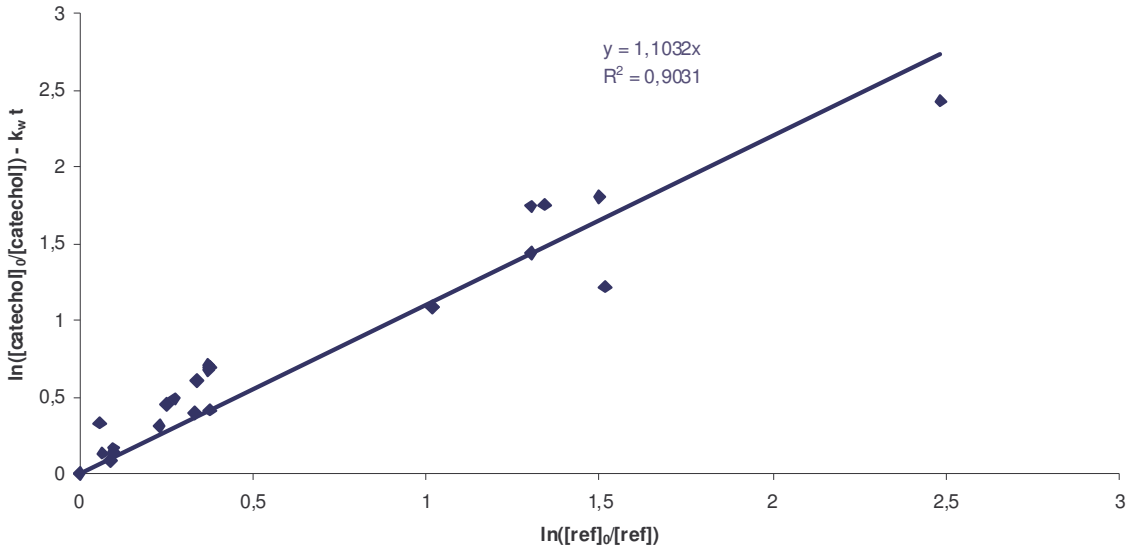


Figure 5-4 : Cinétique relative de la réaction catéchol + OH° en présence d'ajout de NO ; référence : isoprène

On obtient une pente significativement plus faible que dans la première série d'expériences sans ajout de NO. En multipliant cette pente par la constante de vitesse $k_{isoprène + OH}$, la valeur obtenue est donc

$$\mathbf{k_{catéchol+OH} = 1{,}1 \times 10^{-10}\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}}$$

L'incertitude globale estimée sur la valeur de la constante de vitesse a une valeur de 27 %, elle tient compte de l'incertitude statistique de 9 % et de l'incertitude systématique de 25 %.

La constante de vitesse de la réaction entre la catéchol et les radicaux OH° en présence d'ajout de NO est donc de $k_{catéchol+OH}$= (1,1 ± 0,3) $\times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$.

A ce stade, il est possible de conclure que :

- Les deux constantes de vitesses obtenues (avec et sans ajout de NO) lors de la dégradation du catéchol sont relativement proche l'une de l'autre. Toutefois, la constante de vitesse de la réaction en absence d'ajout de NO est supérieure d'environ 25% à celle de la réaction avec ajout de NO. Cela semble indiquer l'influence d'autres réactions (soit avec $NO_3°$ soit avec l'ozone) sur la réaction entre le catéchol et les radicaux OH°, ce qui est en accord avec les cinétiques rapides du catéchol avec $NO_3°$ et O_3 *[Bejan et al, 2002 ; Tomas et al, 2003]*. La constante de vitesse représentative du système catéchol + OH° sera donc celle avec ajout de NO, $k_{catéchol+OH} = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$. Cette constante de vitesse est très proche de celle obtenue par *Olariu et al, 2000* de $(1,04 \pm 0,21) \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$, malgré une incertitude plus élevée dans notre cas.
- La voie majoritaire de dégradation diurne du catéchol étant sa réaction avec le radical OH°, sa durée de vie dans l'atmosphère peut être calculée à l'aide de la constante que nous avons déterminé. Pour une concentration en OH° égale à $1,6 \times 10^6$ $molécules.cm^{-3}$ *[Wayne, 2000]*, la durée de vie du catéchol sera d'environ 1,7 h, soit un temps de vie assez court comparé à ceux du phénol ou du benzène qui sont respectivement de 6,4 h et de 5,7 j. Ce composé a donc une influence uniquement au niveau de la chimie locale.

5.2.2.1.2 - Produits de dégradation de la réaction catéchol + OH°

La réaction avec le radical OH° est la voie diurne majoritaire de la dégradation du catéchol. Or les produits de dégradation de cette réaction n'ont jamais été observé, il est apparu intéressant d'effectuer les expériences suivantes.

Plusieurs expériences visant à déterminer les produits de cette réaction ont été réalisées. La concentration en catéchol dans la chambre de simulation d'une contenance de 300 L varie de 3,7 ppmv à 22 ppmv. Les radicaux OH° sont formés par photolyse du méthylnitrite et les quantités injectées dans le milieu réactionnel varient de 3 mL à 20 mL pour les plus fortes concentrations en catéchol. Lors de toutes ces expériences, du monoxyde d'azote à 5% dans l'azote a été ajouté au mélange réactionnel afin d'éviter la formation d'ozone et de $NO_3°$. Le volume de NO généralement ajouté est 40 mL ce qui correspond à une concentration d'environ 10 ppmv dans l'enceinte réactionnelle.

La durée d'une expérience est d'environ 45 minutes et les prélèvements sont effectués toutes les cinq minutes sur cartouches. Le nombre de lampes allumées est le même que lors des expériences de cinétiques, c'est-à-dire 2 lampes. Le temps de prélèvement varie de 6 à 16 minutes. Comme précédemment pour l'étude cinétique, les lampes de photolyse du

CH_3ONO sont éteintes au moment du prélèvement. L'analyse des cartouches est effectuée dans un ordre aléatoire afin d'annuler l'influence éventuelle du temps de stockage des cartouches sur les résultats de l'analyse.

Le tableau suivant (Tableau 5-2) présente les différentes expériences réalisées.

Tableau 5-2 : Expériences réalisées pour la détermination des produits de réaction catéchol + OH°

expérience	$[catéchol]_0$ (ppmv)	$[MeONO]_0$ (mL)	$[NO]_0$ (ppmv)	durée de la réaction (min)	% disparition finale du catéchol
1	3,7	5	2	30	97
2	3,7	3	7	40	97
3	7	5	10	45	65
4	10	5	10	30	92
5	22	20	10	40	97
6	16	4	10	40	90
7	16	5	3,5	70	74
8	12	5	3,5	70	87

Pour chaque chromatogramme Gram-schmidt obtenu, plusieurs chromatogrammes sont reconstitués selon la méthode Chemigram. Les chemigram utilisés sont les suivants :

- Chemigram 700-800 cm^{-1} et 3550-3700 cm^{-1} pour détecter le catéchol
- Chemigram 1600-1900 cm^{-1} pour détecter les composés carbonylés
- Chemigram 1800-2000 cm^{-1} pour détecter la 1,3-benzodioxol-2-one
- Chemigram 1100-1400 cm^{-1} pour détecter les composés nitrés.

Les chromatogrammes chemigram obtenus sont examinés en « zoomant » partie par partie afin de repérer le maximum de pics et d'identifier les produits de réaction correspondants. L'identification des composés est réalisée suivant la méthode décrite au chapitre 2.

Comme exemple, les données menant à l'identification de la 2-cyclopentenone sont présentées sur la figure 5-5 et le tableau 5-3.

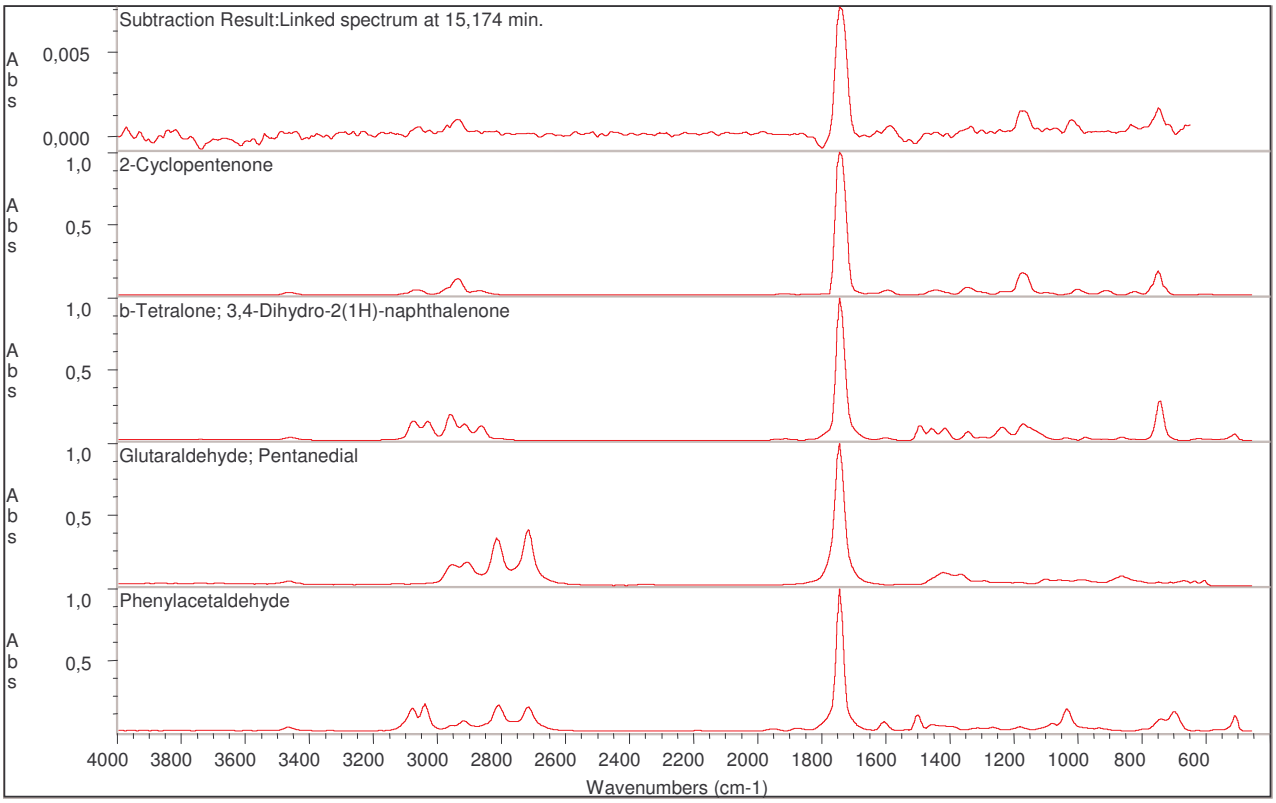


Figure 5-5 : Spectres infrarouges du composé soustrait et des spectres de référence pour l'identification de la 2-cyclopentenone.

Tableau 5- 3 : Indice de comparaison fourni par le logiciel pour le pic de la 2-cyclopentanone à t_r=15,2 min

N° spectre	Index	Match (%)	Compound name
1	2429	95,66	2-cyclopentenone
2	6215	84,98	b-tetralone
3	2600	76,45	pentanedial
4	6487	71,33	Phenylacetaldehyde

Comme le montre le tableau 5-3, l'indice de comparaison obtenu pour le pic de la 2-cyclopentenone est d'environ 95% ; de plus le spectre infrarouge résultant de la soustraction a la même allure que celui de la 2-cyclopentenone (figure 5-5). La 2- cyclopentenone peut donc être considérée comme étant le composé recherché. Lors de ces expériences, d'autres composés ont pu être identifiés : le formaldéhyde, le méthylnitrite, le méthanol , l'acide isocyanique, le méthylnitrate, la 2-cyclopentenone, la 2(5H)- furanone, le phénylacétate, la 1,3- benzodioxol-2-one, le catéchol, le nitrocatéchol et le dinitrocatéchol.

Le chromatogramme présenté sur la figure 5-6 provient de l'expérience 1 après 20 minutes de réaction. Les aires des pics des produits sont très petites (< 10 ordres de grandeur) par rapport à celle du pic de catéchol restant (70% du catéchol initial a disparu).

L'aire d'un pic chromatographique dépend de la concentration en composé et de l'intensité des bandes du spectre infra-rouge de ce composé dans la région 600-4000 cm^{-1}. En considérant que les intensités des bandes du catéchol et des bandes de ces produits de dégradation sont du même ordre de grandeur (ce qui est le cas entre le catéchol et les nitrophénols *[Olariu, 2001]* ; de plus d'après nous avons montrés au chapitre 4 que la réponse du catéchol est plus faible que celle du 2-nitrophénol), les produits observés sont donc des produits de réaction minoritaires. Le ou les produits majoritaires, non observés, peuvent être dégradés ou /et déposés dans l'enceinte réactionnelle ou alors dégradés pendant l'étape de prélèvement ou d'analyse. En effet, au vu de l'avancement de la réaction (≈ 70 % de disparition du catéchol initial), la réaction du ou des produits majoritaires avec les radicaux OH° peut devenir très importante, d'autant plus que les produits formés dans ce type de réaction sont souvent plus réactifs que le composé de départ (dans notre cas : le catéchol). De plus, la méthode de prélèvement et d'analyse employée ne peut « détecter » que des composés stables (c'est-à-dire pas de radicaux ni de composés instables photochimiquement et thermiquement).

Le bilan carbone est un paramètre qui permet d'évaluer la qualité de l'analyse des produits de réaction. Il correspond au rapport entre les quantités de produits observés (hors CO_2 et HCHO) et la quantité de catéchol ayant réagi. Il est très faible, inférieur à 1%.

Le chromatogramme présenté figure 5-6 montre clairement que les quantités de produits détectés sont très faibles comparées à la quantité de catéchol ayant réagi (l'avancement de la réaction est de 70%). Il est donc probable que le ou les produits majoritaires de la réaction catéchol + OH° ne soient pas observés.

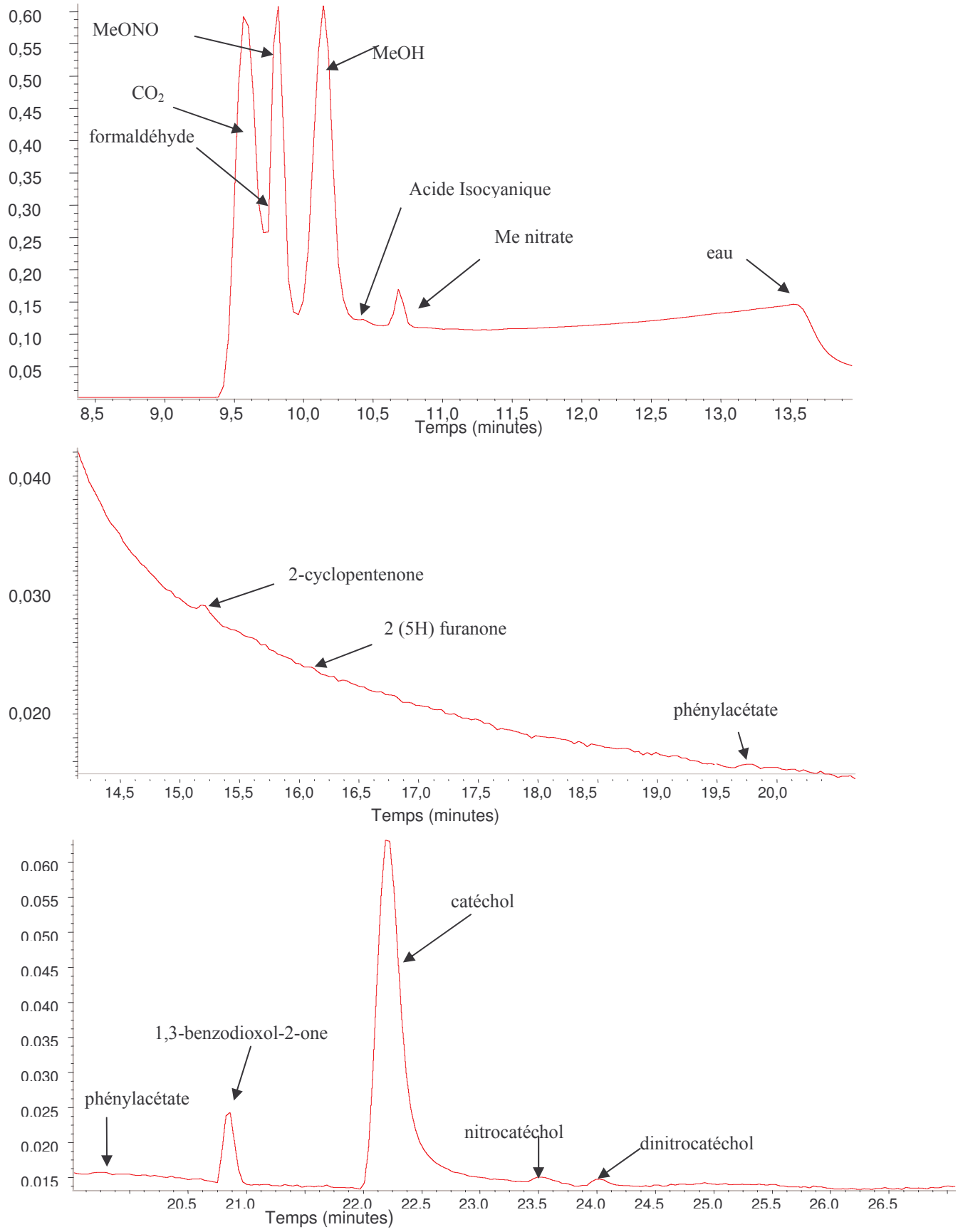


Figure 5- 6 : chromatogramme Gram-schmidt (divisé en trois régions) d'une expérience de la réaction catéchol + OH° après 20 minutes de réaction

Ces composés observés et identifiés se divisent en plusieurs catégories,

- Les composés présents initialement dans le mélange réactionnel
- Les composés provenant de la dégradation des composés autres que le catéchol
- Les composés provenant de la dégradation du catéchol par les radicaux OH°

Les composés introduits dès le départ sont le méthylnitrite (MeONO), le catéchol, le méthanol (produit résiduel lors de la synthèse de méthylnitrite). Les autres composés présents initialement sont le CO_2, l'eau ainsi que NO (non visible sur le chromatogramme).

Les composés provenant de la dégradation de composés sur la cartouche ou lors de la thermodésorption sont le phénylacétate et la 1,3-benzodioxol-2-one. Ce dernier composé avait d'ailleurs déjà été observé lors de l'étude de la dégradation du phénol par les radicaux OH°. Ces composés ne sont pas des produits de la réaction du catéchol avec OH° car ils sont souvent présents dès le début des prélèvements alors que les radicaux OH° ne sont pas formés.

Le méthylnitrate quant à lui provient de la dégradation du méthylnitrite de même que le formaldéhyde.

Formation de HCHO (formaldehyde) : $CH_3ONO + h\nu \rightarrow CH_3O° + NO$

$CH_3O° + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2°$

Formation de CH_3ONO_2 (méthylnitrate) : $CH_3O° + NO_2 + M \rightarrow CH_3ONO_2 + M$

L'explication concernant la formation d'acide isocyanique (HN=C=O) n'est pas aussi limpide que pour les autres composés. Cependant, il semblerait que cet acide provienne de l'étape de thermodésorption à 523 K, cette température est suffisante pour permettre sa formation.

Les autres composés rassemblés sur la figure 5- 7 peuvent être considérés comme étant les produits de la réaction entre le catéchol et les radicaux OH°.

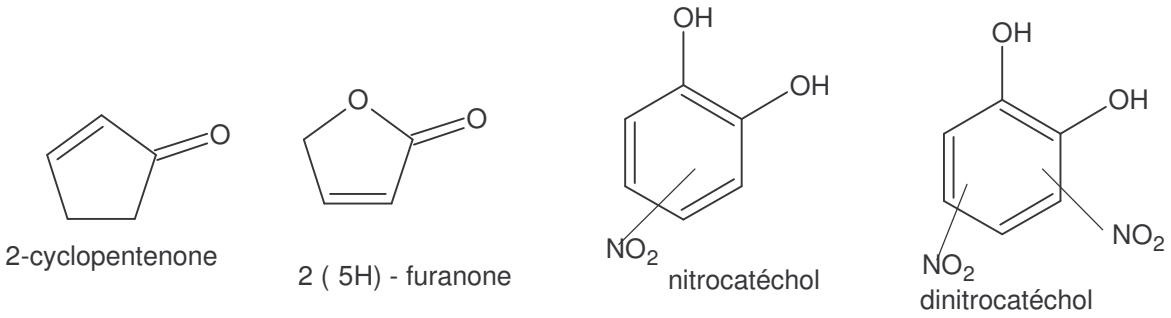


Figure 5- 7 : Produits identifiés lors de la réaction catéchol + OH°

Deux de ces composés, le nitrocatéchol et le dinitrocatéchol, sont des composés aromatiques où le cycle benzénique a été conservé pendant la réaction du catéchol avec les radicaux OH°. Les deux autres composés résultent d'un mécanisme d'ouverture du cycle aromatique et d'une perte d'un ou deux atomes de carbone.

Cependant, le mécanisme de formation de ces composés ne peut être déduit uniquement de ces expériences car les réactions d'abstraction et d'addition peuvent avoir lieu lors de la réaction entre le catéchol et les radicaux OH°. Pour distinguer si ces produits viennent de la voie d'abstraction ou de la voie d'addition, la dégradation du catéchol peut être amorcée par les atomes de chlore. En effet, les atomes de chlore réagissent uniquement par voie d'abstraction avec les composés aromatiques *[Atkinson, 1994]*.

5.2.2.2 – Dégradation du catéchol par les atomes Cl

L'étude de la dégradation du catéchol par les atomes Cl va se dérouler en deux parties. La première consistera à mesurer la constante de vitesse de la réaction entre le catéchol et les atomes Cl et la seconde à réaliser une étude des produits de dégradation de cette réaction.

5.2.2.2.1 - Cinétique de dégradation du catéchol par les atomes Cl

Comme souligné en introduction, la constante de vitesse de la réaction catéchol + Cl est inconnue.

Cette étude a été réalisée en absence de NO. Le principe utilisé est la cinétique relative décrit au paragraphe 4-2-3-1-1. Les volumes de Cl_2 (10% dans l'azote) injectés dans la chambre de simulation atmosphérique varient de 1 à 10 mL ce qui correspond à des concentrations en Cl_2 de 300 ppbv à 3 ppmv dans l'enceinte. Les atomes Cl sont générés par

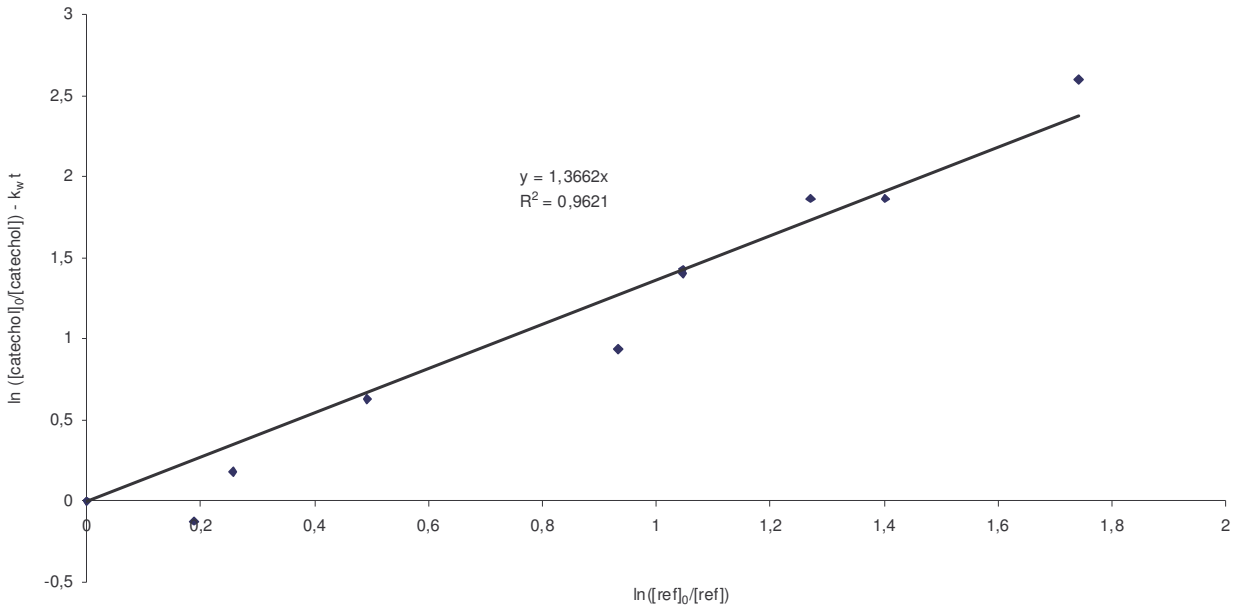
photolyse de Cl_2 (paragraphe 3.3.5.1). Les conditions de prélèvement et d'analyse sont les mêmes que celles de la réaction avec le radical OH° (paragraphe 5.2.1).

La référence utilisée pour cette réaction est l'isoprène. La constante de vitesse de la réaction entre l'isoprène et les atomes de chlore est de $k_{isoprène + Cl} = 4,4 \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante. Cette valeur est la moyenne de 6 déterminations à température ambiante assez dispersées variant de $3,38 \times 10^{-10}$ à $5,55 \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ (tableau 5-4).

Tableau 5- 4 : Déterminations de la constante de vitesse isoprène +Cl

Auteur	Stutz et al, 1998	Fantechi et al, 1998	Bedjanian et al, 1998	Ragains et al, 1997	Finlayson - Pitts et al, 1999	Canosa - Mas et al, 1999	Valeur moyenne
k (10^{-10} cm^{-3}. $molécules^{-1}$ $.s^{-1}$)	3,7 ± 0,99	5,5 ± 0,61	3,4 ± 1,8	4,6 ± 0,51	5,1	4,0 ± 0,8	4,4 ± 1,6 (2σ sur la moyenne)

Le graphe ln ($[catéchol]_0$ / [catéchol]) - $k_{w\text{-}catéchol} \times t$ en fonction de ln ($[isoprène]_0$ / [isoprène]) est tracé (figure 5-8). Sur le graphe 5-8, les valeurs expérimentales relatives à deux expériences ont été reportées. Etant donné le nombre restreint de points expérimentaux, la régression linéaire a été forcée par zéro. La pente de cette droite donne le rapport des deux constantes de vitesse : p = 1,36 ± 0,057



or $k_{isoprène + Cl} = 4,4 \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298K.

Figure 5-8 : Cinétique relative de la réaction catéchol + Cl en absence de NO ; référence : isoprène

La valeur obtenue est donc

$$\mathbf{k_{catéchol+Cl} = 6{,}0 \times 10^{-10}\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}}$$

L'incertitude globale estimée sur la valeur de la constante de vitesse est de 40 %. Les détails de ce calcul sont présentés en Annexe 6.

La constante de vitesse obtenue est donc de $k_{catéchol+Cl} = (6{,}0 \pm 2{,}4) \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$.

Cette valeur a été obtenue en utilisant un seul composé de référence. L'incertitude élevée calculée sur la constante de vitesse manifeste la difficulté à déterminer des constantes de vitesse de cet ordre de grandeur, en particulier avec le dispositif expérimental utilisé. La valeur obtenue, de $6{,}0 \times 10^{-10}$, doit avant tout être considérée comme donnant un ordre de grandeur de la vitesse catéchol + Cl.

En appliquant la valeur de la constante de vitesse que nous avons déterminée, la durée de vie du catéchol dans une atmosphère proche de la mer en présence d'atomes de chlore (1 à 5×10^4 atomes.cm^{-3} *[Pszenny et al, 1993]*) est d'environ 2 jours. Cette valeur est relativement élevée par rapport à la dégradation diurne du catéchol avec les radicaux OH° (environ 2 h) et par rapport à l'oxydation nocturne du catéchol par les radicaux NO_3° (une vingtaine de secondes). Cette réaction avec les atomes de chlore aura très peu d'influence sur la durée de vie du catéchol même dans une atmosphère marine.

5.2.2.2.2 - Etude des produits de la réaction entre les atomes de chlore et le catéchol

Les conditions expérimentales choisies sont les mêmes que celles de l'étude précédente (tableau 5-4). Les atomes de chlore sont générés par dissociation du dichlore par le rayonnement à 365 nm (paragraphe 3.3.5.1). Les volumes de Cl_2 à 10 % injectés dans l'enceinte varient de 5 à 15 mL ce qui correspond à des concentrations en Cl_2 variant de 1,5 ppmv à 5 ppmv.

Du NO à 5% dans l'azote a été introduit lors de l'expérience 5'. Les prélèvements et les analyses sont effectués selon le même procédé que ceux de la réaction catéchol + OH°.

Tableau 5- 5 : Conditions expérimentales pour déterminer les produits de la réaction catéchol + Cl

N° expérience	[catéchol]$_0$ (ppmv)	[Cl_2]$_0$ (ppmv)	[NO]$_0$ (ppmv)	% disparition finale en catéchol	durée de la réaction (min)
1	1,5	1	0	62	45
2	3,7	5	0	92	30
3	7	1	0	23	30
4	22	3	0	72	40
5	22	7	0	70	40
5'	22	3	10	71	40

Quelques composés ont pu être identifiés lors de la dégradation du catéchol par les atomes Cl. Le principe d'exploitation des chromatogrammes et d'identification des composés est le même que lors de la réaction catéchol + OH°. Le chromatogramme de la figure 5-9 présente les différents composés identifiés.

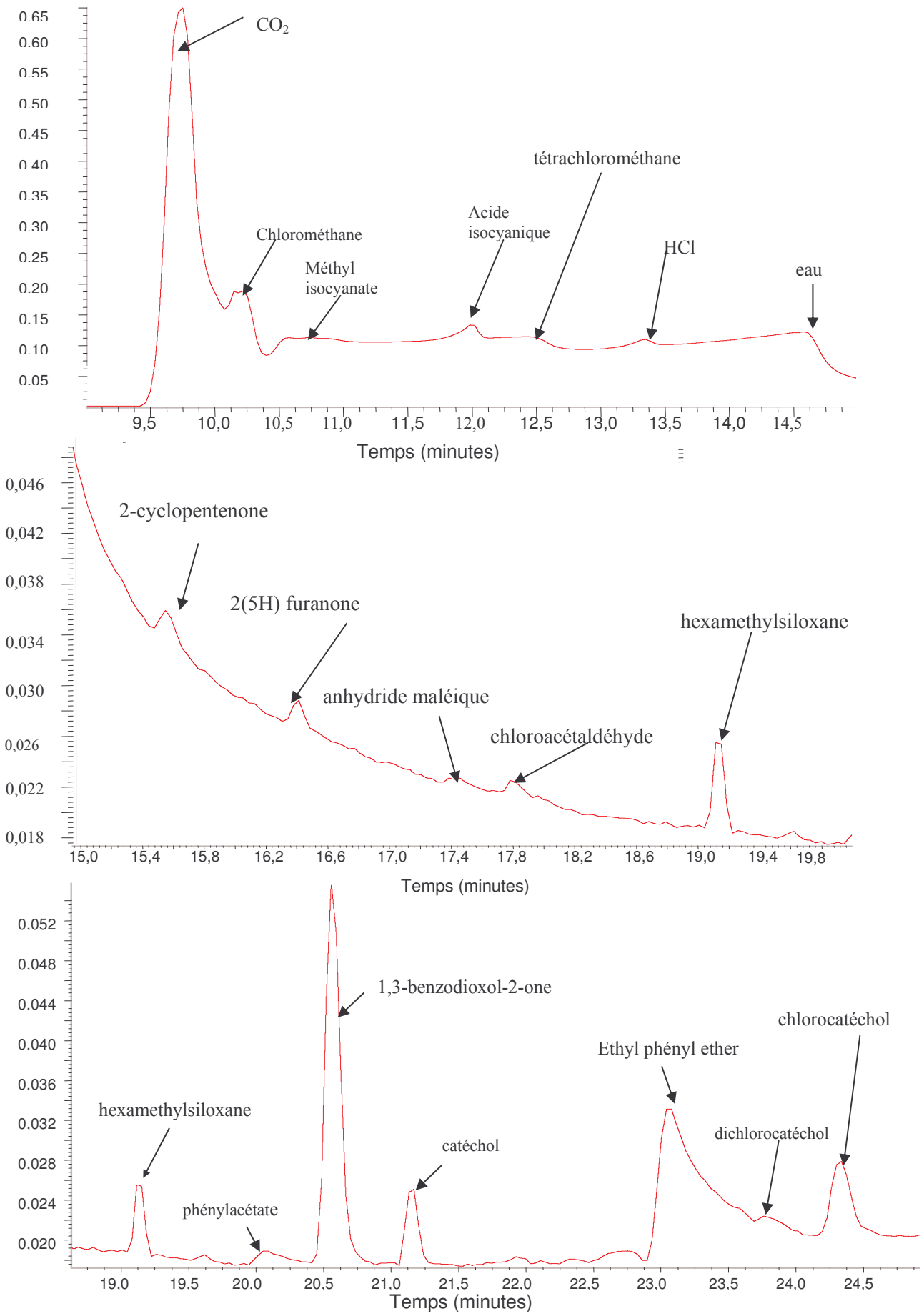


Figure 5-9 : chromatogramme de la réaction catéchol + Cl après 25 minutes de réaction

Ces composés se divisent en plusieurs catégories:

- Les composés initialement présents dans le mélange réactionnel
- Les composés provenant de la dégradation du catéchol par les atomes de Cl

Le composé introduit dès le départ est le catéchol. Les composés présents naturellement sont le CO_2, l'eau ainsi qu'un composé représentant la dégradation de la phase stationnaire de la colonne.

Les composés provenant de la dégradation de composés sur la cartouche ou lors de la thermodésorption sont le phénylacétate, la 1,3-benzodioxol-2-one et l'éthyl phényl éther. En effet, ces composés sont présents dès le début des prélèvements alors que les radicaux ne sont pas encore formés.

Le chlorométhane (CH_3Cl), le tétrachlorométhane (CCl_4), le chloroacétaldéhyde ($ClCH_2C(O)H$) et le chlorure d'hydrogène (HCl) semblent provenir de la dégradation de composés minoritaires présents dans le milieu réactionnel avec le Cl_2:

Formation du chlorométhane (CH_3Cl) : $CH_3° + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl$

Formation du tétrachlorométhane (CCl_4) et de l'HCl:

$$CH_3Cl + Cl \rightarrow CH_2Cl + HCl$$
$$CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + Cl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl \rightarrow CHCl_2° + HCl$$
$$CHCl_2° + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + Cl$$
$$CHCl_3 + Cl \rightarrow CCl_3° + HCl$$
$$CCl_3° + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl$$

La formation d'acide isocyanique (HN=C=O) et de méthyl isocyanate (CH_3-N=C=O) peut s'expliquer par la dégradation de composés sur les adsorbants (action catalytique du charbon actif) ou lors de la thermodésorption (température de 500 K nécessaire à sa formation).

Les autres composés identifiés (figure 5-10) sont considérés comme étant les produits de la réaction entre le catéchol et les atomes Cl.

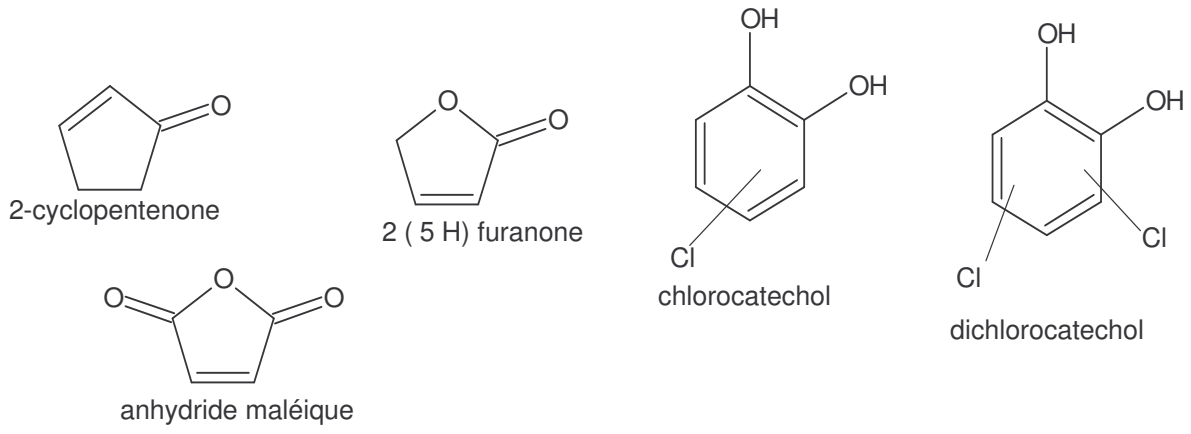


Figure 5-10 : Produits identifiés de la réaction entre le catéchol et les atomes de chlore

Deux de ces produits sont identiques à ceux observés lors de la réaction avec les radicaux OH°, il s'agit de la 2-cyclopentenone et de la 2 (5H)-furanone. Un nouveau composé, l'anhydride maléique, est présent. Les composés nitrés (nitrocatéchol et dinitrocatéchol) ne sont pas présents en absence de NO mais des composés aromatiques chlorés sont formés (chlorocatéchol et dichlorocatéchol). Par contre, lorsqu'il y a ajout de NO, les composé chlorés (chlorocatéchol et dichlorocatéchol) disparaissent au profit des produits nitrés (nitrocatéchol et dinitrocatéchol).

Les résultats obtenus permettent d'affirmer que les composés observés lors de la réaction entre le catéchol et OH° sont formés par voie d'abstraction.

5.2.3 - PROPOSITION DE MÉCANISME DE FORMATION DES PRODUITS OBSERVÉS.

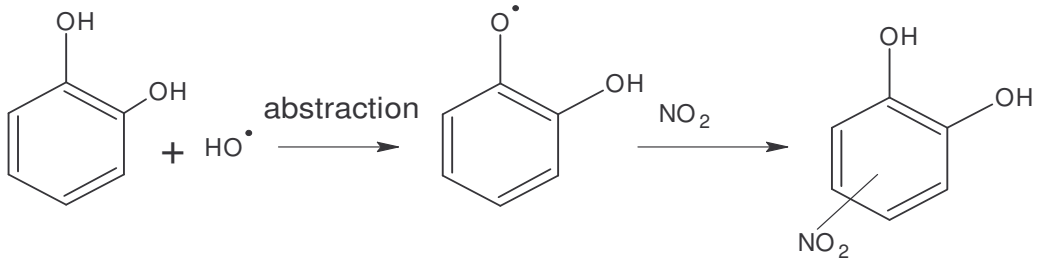
La dégradation du catéchol par les radicaux OH° mène à la formation de plusieurs produits. Parmi les produits observés, certains conservent le cycle aromatique, il s'agit du nitrocatéchol, du dinitrocatéchol, les autres produits proviennent d'une coupure du cycle aromatique, il s'agit de l'anhydride maléique, de la 2-cyclopentenone, de la 2 (5H)-furanone. L'anhydride maléique est observé seulement lors des expériences entre le catéchol avec les atomes de chlore. Son absence parmi les produits de la réaction catéchol + OH° pourrait être due à un manque de sensibilité du spectrométre infrarouge à ce composé.

Comme souligné précédemment (paragraphe 5.2.2.1.2) le bilan carbone est assez faible, moins de 1%. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que seuls des produits d'abstraction ont été observés. Or il est bien connu que lors de la dégradation des composés aromatiques par les radicaux OH°, la proportion de la voie d'abstraction est inférieure à 10% *[Atkinson, 1994]*. Par ailleurs, ce bilan carbone assez faible pourrait aussi être dû à une méthode d'analyse qui n'est pas forcément adaptée pour tous les types de produits (la dérivation par DNPH pour les composés carbonylés serait préférable par exemple). De plus, les produits formés peuvent réagir, être photolysés, se déposer sur les parois ou se dégrader pendant le prélèvement ou l'analyse.

La concentration en NO introduite dans l'enceinte réactionnelle est assez importante de l'ordre de quelques ppmv alors que dans des conditions atmosphériques elle n'est que de quelques pptv. Cette concentration élevée est nécessaire afin d'éviter d'autres réactions parasites comme celles remarquées dans la cinétique de la réaction entre le catéchol et les radicaux OH°. Elle engendre une formation de composés nitrés qui ne sont pas représentatifs du devenir atmosphérique du catéchol. De plus le mode de prélèvement global sur cartouche ne fournit pas d'information sur une éventuelle phase condensée sachant que la photolyse de certains composés nitrés à 365 nm forme des aérosols *[Bejan et al, 2004]*.

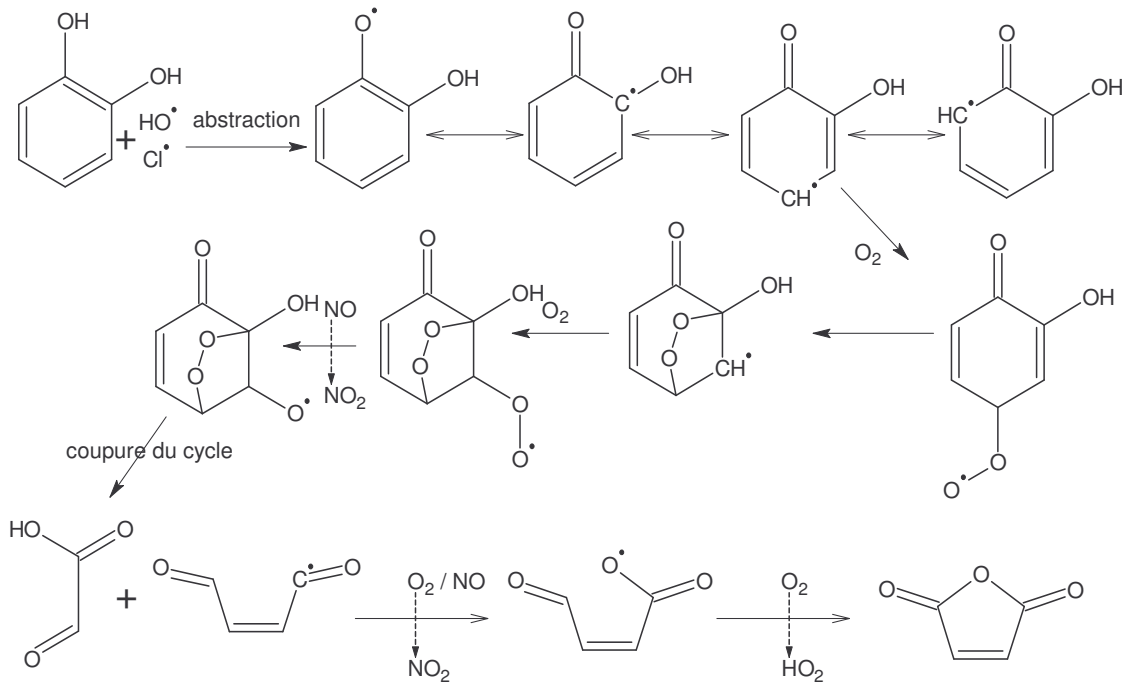
Une proposition de mécanisme pour la formation des produits observés est émise ci-après.

Le mécanisme de formation du nitrocatéchol peut être :

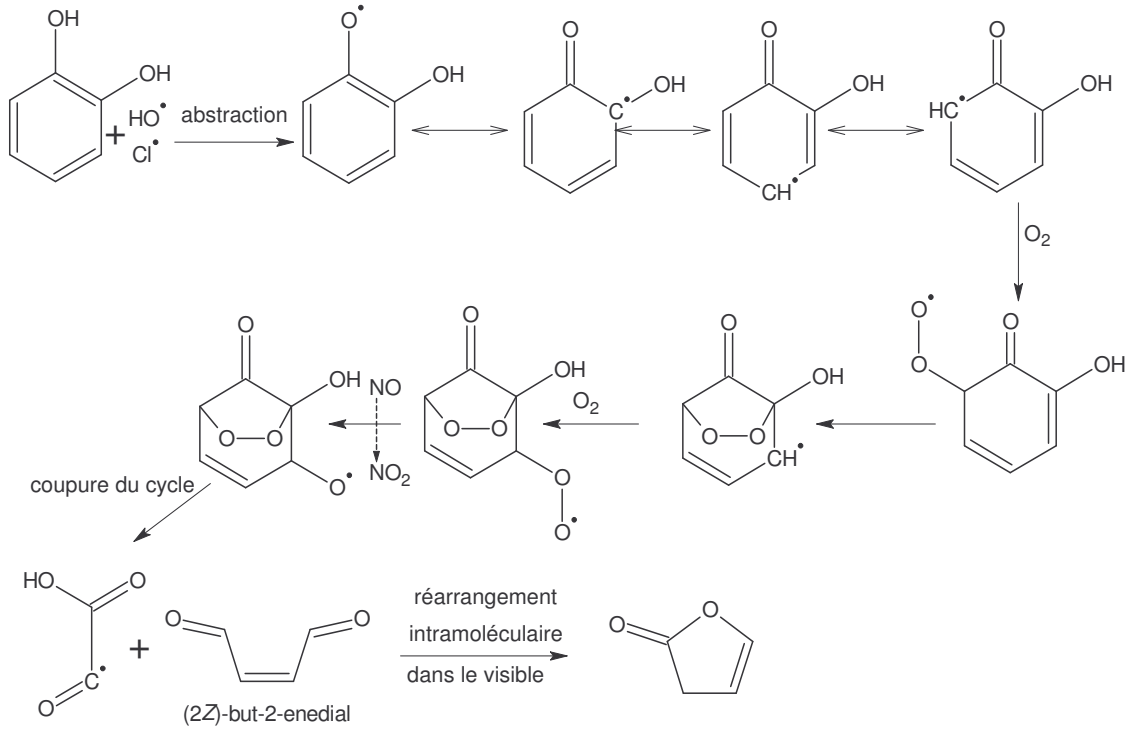


Pour le dinitrocatéchol, sa formation est réalisé à partir du nitrocatéchol de la même façon, c'est-à-dire une abstraction d'un hydrogène suivi d'une addition d'un NO_2.

La formation de l'anhydride maléique peut s'expliquer selon le schéma réactionnel suivant :



La formation de la 2 (5H)-furanone par voie d'abstraction peut s'expliquer par le mécanisme réactionnel suivant :



Le réarrangement intramoléculaire du (2Z)-but-2-enedial sous rayonnement visible a été proposé par *Bierbach et al, 1994*.

Pour la 2-cyclopentenone, sa formation est assez difficile à expliquer (cycle à 5 atomes de carbone) et aucun mécanisme réactionnel n'a pu être trouvé, à moins que sa présence soit due à une réduction de la 2 (5H)-furanone sur le charbon actif. Il s'agit ici de la première détermination et des premières interprétations sur la formation de produits lors de la réaction entre le catéchol et les radicaux OH°.

5.2.4 - CONCLUSION

La mesure de la constante de vitesse du catéchol avec les radicaux OH° ainsi qu'avec les atomes de Cl a été effectuée à 295 K. La valeur obtenue pour la constante de vitesse de la réaction avec OH° $k_{catéchol + OH°} = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ est proche de celle obtenue par *Olariu et al, 2000* ($1,04 \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$), ce qui est très satisfaisant, vu l'originalité du dispositif expérimental utilisé et les difficultés inhérentes à une analyse par prélèvement off-line. Pour la constante de vitesse avec le chlore, la valeur obtenue est de $k_{catéchol + Cl} = (6,0 \pm 2,4) \times 10^{-10}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$. C'est la première détermination de cette constante de vitesse, à notre connaissance.

Plusieurs produits de réaction ont également pu être identifiés pour la première fois. Ces produits sont des produits d'abstraction. En effet, les produits de dégradation observés sont identiques lors de la réaction entre catéchol + OH° et lors de la réaction catéchol + Cl. Les produits de la réaction catéchol + OH° en présence de NO sont : le nitrocatéchol, le dinitrocatéchol, la 2-cyclopentenone, la 2(5H)-furanone. Le bilan carbone très faible, moins de 1%, s'explique en partie par le fait que seuls les produits d'abstraction ont été observés. D'après *Atkinson, 1994,* seuls 10 % au maximum des produits de dégradation d'un composé aromatique par les radicaux OH° proviennent de la voie d'abstraction. Les autres produits provenant de la voie d'addition ont pu réagir, être dégradés ou se déposer dans l'enceinte réactionnelle. Un dépôt noirâtre a été observé sur le piège capillaire et à l'extrémité de la colonne coté injecteur, ce dépôt n'a pu être analysé.

Les perspectives de nouvelles études sur cette réaction sont vastes :

- études supplémentaires à taux d'avancement beaucoup plus faible afin de déterminer si le composé majoritaire ne peut pas être observé.
- augmentation des volumes de prélèvement au début de réaction afin d'essayer de détecter plus facilement le composé majoritaire.
- développer d'autres techniques d'analyse (HPLC pour les composés carbonylés, mesures d'aérosols…)

CONCLUSION

La pollution atmosphérique est devenue, depuis quelques décennies, une préoccupation majeure de notre société. Cette pollution peut avoir des sources d'origine biogénique (volcans, feux de forêts, émissions des végétaux …) ou anthropique (gaz d'échappement, évaporation de solvants…). Elle se manifeste par la présence de polluants gazeux et particulaires, parmi lesquels on peut citer le monoxyde de carbone, les PM10 (particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 10 µm), les oxydes d'azote, les oxydes de soufre mais également les COV. Les COV se dégradent dans l'atmosphère par photolyse et par réaction d'oxidation. Ils forment alors des COV secondaires qui sont généralement oxygénés. Les polluants étudiés dans ce mémoire font parties du groupe des COV oxygénés et notre étude a porté sur trois d'entre eux : l'acétone, le phénol et le catéchol. L'étude de la dégradation en phase gazeuse de ces trois COV oxygénés a été réalisée avec un des principaux oxydants de l'atmosphère, le radical OH°. Ce mémoire est divisé en trois parties représentant les trois études effectuées. La première partie concerne la détermination des voies de réaction de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° par la mesure du rapport de branchement. La seconde partie traite de la détermination de la constante de vitesse et l'identification et la quantification des produits de dégradation du phénol lors de sa réaction avec les radicaux OH°. La troisième partie porte sur la détermination de la constante de vitesse et l'identification des produits de dégradation en phase gazeuse du catéchol par les radicaux OH°.

La première partie de ma thèse a consisté à mesurer le rapport de branchement de la réaction entre l'acétone et les radicaux hydroxyles. Cette étude a été réalisée suivant deux méthodes différentes dans deux laboratoires.

La première méthode visait à mesurer le rapport de branchement en déterminant le pourcentage de la voie d'abstraction (formation du radical méthylvinoxy) au laboratoire Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère de Lille. La technique utilisée pour établir ce rapport de branchement est celle du tube à écoulement rapide couplée à la fluorescence induite par laser. La détection des radicaux méthylvinoxy a permis de déterminer un rapport de branchement de 0,9 ± 0,1. Cette étude concernant la réaction entre les radicaux hydroxyles et l'acétone a permis de lever le doute sur la valeur de ce rapport de branchement et de confirmer que le produit majoritaire de cette réaction est le radical méthylvinoxy. Les résultats obtenus avec ce dispositif expérimental ont été publiés dans Journal of Atmospheric Chemistry.

La seconde méthode a consisté à mesurer le rapport de branchement de la réaction acétone + OH° suivant la voie d'addition (formation d'acide acétique). Cette seconde étude a été menée à l'aide de la chambre de simulation atmosphérique récemment développée au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai.

Des prélèvements gazeux du milieu réactionnel effectués au cours de la réaction et analysés par GC-IRTF-FID ont mis en évidence la formation d'acide acétique. Les expériences réalisées ont permis de montrer que l'acide acétique provient exclusivement de la réaction acétone + OH°. Cependant, des expériences en chambre de simulation atmosphérique en verre ont permis de conclure que cette formation d'acide acétique n'est pas à une réaction homogène en phase gazeuse entre l'acétone et les radicaux OH° mais plutôt à une réaction hétérogène de ces deux composés sur les parois en Téflon de l'enceinte réactionnelle.

Cette étude en chambre de simulation atmosphérique a permis de confirmer les premiers résultats sur la détermination du rapport de branchement par une approche différente et de confirmer que la voie d'abstraction est bien la voie prépondérante de la réaction entre l'acétone et les radicaux OH°.

Dans la seconde partie, l'étude cinétique et mécanistique de la dégradation du phénol est développée. Elle a été réalisée en chambre de simulation atmosphérique à l'Ecole des Mines de Douai, par analyses en GC-IRTF de prélèvements du milieu réactionnel sur cartouches d'adsorbants.

Dans un premier temps, la constante de vitesse de la réaction entre le phénol et les radicaux OH° a été déterminé. La valeur obtenue à 298 K, de $(2,9 \pm 0,9) \times 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$, est en bon accord avec les recommandations de la littérature *[Calvert et al, 2002]* et permet donc la validation de notre dispositif expérimental pour l'étude des composés aromatiques.

Dans un second temps, les produits de cette réaction ont été analysés par GC-IRTF. Les cinq produits observés sont le catéchol (ou 1,2-dihydroxybenzène), le 2-nitrophénol, la p-benzoquinone, l'anhydride maléique et le 2,4-dinitrophénol. La quantification du 2-nitrophénol et de la p-benzoquinone a été réalisée. Les autres produits primaires de réaction que sont le catéchol et l'anhydride maléique ont des limites de détection trop importantes pour pouvoir être quantifiés correctement et le 2,4-dinitrophénol est un produit secondaire provenant d'une dégradation du 2-nitrophénol. Une influence de la concentration en NO_2 sur le pourcentage des produits quantifiés a été remarquée. Le rendement de formation du 2-nitrophénol et de la p-benzoquinone est plus important en présence de forte concentration en

NO_x ([NO_x] > 4 ppmv) et vaut environ 10% pour chacun des composés, alors que lorsque la concentration en NO_x est plus faible ([NO_x] ≈ 1 ppmv) le rendement de formation des deux produits est proche de 2%. Un mécanisme réactionnel pour la formation de chacun des produits a été proposé.

La troisième étude a concerné le principal produit de dégradation du phénol, le catéchol *[Olariu et al, 2002]*. L'étude cinétique et mécanistique de la réaction entre le catéchol et le radical OH° a fait l'objet de cette troisième partie.

La constante de vitesse de la dégradation du catéchol avec le radical OH° a été évaluée. La valeur obtenue $k_{OH} = (1,1 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ est en bon accord avec la détermination de *Olariu et al, 2000* qui est la seule autre détermination à ce jour. Quelques produits formés lors de cette réaction ont été identifiés en faible quantité: la 2-cyclopentenone, la furan-2(5H)-one, le nitrocatéchol et le dinitrocatéchol. Pour déterminer la voie de formation de ces produits (abstraction ou addition), l'étude des produits de la réaction entre le catéchol et les atomes de chlore a été effectuée. Au cours de cette étude, l'étude cinétique de la réaction entre le catéchol et les atomes de chlore a permis d'estimer la constante de vitesse de cette réaction à $k_{Cl} = (6,0 \pm 2,4) \times 10^{-10}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$. Il s'est avéré que les produits observés lors de la réaction catéchol + Cl étaient les mêmes que ceux observés lors de la réaction entre le catéchol et OH°. Lors de la réaction avec Cl de l'anhydride maléique a été identifié. Les composés formés lors de la réaction avec Cl sont des produits de la voie d'abstraction, les composés obtenus avec les radicaux OH° sont donc des produits d'abstraction et un mécanisme tentant d'expliquer la formation de ces différents produits a été proposé. A notre connaissance, la détection et l'identification des produits de dégradation du catéchol n'ont jamais été décrites auparavant. Les faibles concentrations obtenues pour les produits lors de la réaction catéchol + OH° peuvent s'expliquer par le fait qu'ils proviennent d'une réaction d'abstraction et que pour les composés aromatiques, le pourcentage de la voie d'abstraction lors d'une réaction avec les radicaux OH° dépassent rarement 10% *[Atkinson, 1994]*.

BIBLIOGRAPHIE

A.

Albaladejo J., Notario A., Cuevas C.A., Ballesteros B. and Martinez E., **2003, *J. Atmos. Chem.***, 45 (1), 35-50, *A pulsed laser photolysis-resonance fluorescence kinetic study of the atmospheric Cl atom-initiated oxidation of propene ans a series of 3-halopropenes at room temperature.*

Aloisio S. and Francisco J.S., **2000**, ***J. Phys. Chem. A***, 104, 3211-3224, *Complexes of hydroperoxy radical with formaldehyde, acetaldehyde and acetone.*

Anderson P.N. and Hites R.A., **1996**, ***Environ. Sci. Technol***., 30, 301-306, *System to measure relative rate constants of semivolatile organic compounds with hydroxyl radical.*

Appelman E.H. and Clyne M.A.A., **1975, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1***, 71, 2072-2084, *Reaction kinetics of ground state fluorine, F^2P, atoms.*

Arnold F., Schneider J., Gollinger K., Schlager H., Schulte P., Hagen D.E., Whitefield P.D. and Van Velthoven P., **1997**, ***Geophys. Res. Let***. , 24, 57-60, *Observation of upper tropospheric sulfur dioxide and acetone pollution: potential implications for hydroxyl radical and aerosol formation.*

Atkinson R. and Arey J., **2003, *Chem. Rev.***, 103 (12), 4605-4638, *Atmospheric degradation of volatile organic compounds.*

Atkinson R. and Aschmann, S.M., **1989, *Int. J. Chem. Kinet***., 21, 355-365, *Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of aromatic hydrocarbons at 296 +/- 2K.*

Atkinson R., **1994, *J. Phys. Chem. Ref. Data,*** Monograph 2, 47-48-57, *Gas-Phase tropospheric chemistry of organic compounds.*

Atkinson R., **2000, *Atmos. Environ.***, 34, 2063-2101, *Atmospheric chemistry of VOCs and NOx.*

Atkinson R., Aschmann S.M. and Arey J., **1992**, ***Environ. Sci. Technol***., 26, 1397-1403, *Reactions of OH and NO_3 Radicals with phenol, cresols, and 2-nitrophenol at 296 +/- 2K.*

Atkinson R., Baulch DL., Cox RA., Crowley JN., Hampson RF., Kerr JA., Rossi MJ. and Troe J., **2000, *J. Phys. Chem. Ref. Data,*** 29(2), 167-266, *Evaluated Kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement VIII, halogen species evaluation for atmospheric chemistry.*

B.

Ba M., Bouallala S., Desqueyroux H. and Kirchner S., **2002**, ***Institut français de l'environnement***, 77, 1-4, *Le benzène, à surveiller surtout à l'intérieur des locaux.*

Becker K.H., Hjorth J., Laverdet G., Millan M.M., Platt U., Toupance G. and Wildt J. **1996,** *Design and technical development of the european photoreactor and first experimental results.*

Bedjanian Y., Laverdet G. and LeBras G., **1998, *J. Phys. Chem. A.*,** 102, 953-959, *Low-pressure study of the reaction of Cl atoms with isoprene.*

Bejan I., Barnes I., Olariu RI., and Mocanu R., **2004, *18th International Symposium on gas kinetics Bristol,*** 7-12 août 2004**,** Book of abstract, *Kinetic investigation of the gas-phase reactions of the OH radical with a series of nitroaromatic compounds.*

Bejan I., Olariu RI., Barnes I., Benter T. and Wirtz K., **2002, *CMD-2002 Paris,*** 9-11 sept 2002**,** Proceedings, 37-42, *FT-IR Investigations on the gas-phase reaction of the NO3 and OH radicals with a series of benzenediol compounds.*

Berndt T. and Böge O., **2001**, ***Phys. Chem. Chem. Phys***., 3, 4946-4959, *Gas-phase reaction of the OH radicals with benzene : products and mechanism.*

Berndt T. and Böge O., **2003**, ***Phys. Chem. Chem. Phys***., 5, 342-350, *Gas-phase reaction of OH radicals with phenol.*

Besemer A.C. and Nieboer H., **1985**, ***Atmos. Environ.,*** 19, 507-513, *The wall as a source of hydroxyl radicals in smog chambers.*

Bierbach A., Barnes I., Becker K.H. and Wiesen E., **1994, *Environ. Sci. Technol.* ,** 28 (4), 715-729, *Atmospheric chemistry of unsaturated carbonyls : butenedial, 4-oxo-pentenal, 3-hexene-2,5-dione, maleic anhydride, 3H-furan-2-one, and 5-methyl-3H-furan-2-one.*

Bohn B. and Zetzsch C., **1999**, ***Phys. Chem. Chem. Phys*.,** 1,5097-5107, *Gas-phase reaction of the OH-benzene adduct with O_2: reversibility and secondary formation of HO_2.*

Bolzacchini E., Bruschi M., Hjorth J., Meinardi S., Orlandi M., Rindone B. and Rosenbohm E., **2001**, ***Environ. Sci. Technol.,*** 35, 1791-1797, *Gas-Phase Reaction of Phenol with NO_3..*

Borbon A., Locoge N.,Veillerot M., Galloo J.C. and Guillermo R., **2002**, ***Sci. Total Environ.***, 177-191, *Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere : overview of the main sources.*

Borraccino R., Kharoune M., Giot R., Agathos S.N., Nyns E.J., Naveau H.P. and Pauss A., **2001**, ***Wat. Res.,*** 35 (15), 3729-3737, *Abiotic transformation of catechol and 1-naphtol in aqueous solution – influence of environmental factors.*

Bourmada N., Lafage C. and Devolder P., **1987, *Chem. Phys. Let***., 136, 2, 209-214, *Absolute rate constants of the reactions of OH with cyclohexane and ethane at 298 ± 2 K by the discharge flow method.*

Brühl C., Pöschl U., Crutzen P.J. and Steil B., **2000**, ***Atmos. Environ.***, 34, 3931-3938, *Acetone and PAN in the upper troposphere : impact on ozone production from aircraft emissions.*

C.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J. and Yarwood G., **2002,** *The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons,* **Oxford University Press**, Inc, New-York, USA

Canosa-Mas C.E., Hutton-Squire H.K., King M.D., Stewart D.J., Thompson K.C. and Wayne R.P., **1999, *J. Atmos. Chem.,*** 34, 163-170, *Laboratory kinetic studies of the reactions of Cl atoms with species of biogenic organic : δ3-Carene, Isoprene, Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone.*

Cape J.N., Fowler D. and Davison A., **2003**, ***Environment International,* 29 (2-3)**, 201-211, *Ecological effects of sulfur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs.*

Christensen L.K., Ball J.C. and Wallington T.J., **2000**, ***J. Phys. Chem. A* , 104**, 345-351, *Atmospheric oxidation mechanism of methyl acetate.*

CITEPA : Emissions dans l'air en France. site internet : dernière mise à jour **22/06/2004** http://www.citepa.org/emissions/nationale/index.htm ,

fichier : http://www.citepa.org/emissions/France_objectifs/secten-2003.pdf

Cox R.A., Munk J., Nielsen O.J., Pagsberg P. and Ratajczak E., **1990**, ***Chem. Phys. Let.,*** 173 number 2,3 , 206-210, *Ultraviolet absorption spectra and kinetics of acetonyl and acetonylperoxy radicals.*

Crunaire S., *Rapport de DEA*, **2002**, Université de Lille1

D.

DeMore W.B, Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E. and Molina M.J., ***JPL Publication 97- 4***, **1997***, Chemical*

Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation number 12. 83

Do Ceu Silva M., Gaspar J., Duarte Silva I., Leav D. and Rueff J., **2003**, ***Mutation Research/ Genetic toxicology and environmental mutagenesis,*** 540 (1), 29-42, *Induction of chromosomal aberrations by phenolic compounds : possible role of reactive oxygen species.*

F.

Fantechi G., Jensen N.R., Saastad O., Hjorth J. and Peeters J., **1998, *J. Atmos. Chem.,*** 31, 247-267, *Reactions of Cl atoms with selected VOCs : kinetics products and mechanisms.*

Finlayson-Pitts B.J., Kroshian C.J., Buehler B. and Ezell A.A., **1999, *Int. J. Chem. Kinet.*,** 31, 491-499, *Kinetics of reaction of Chlorine atoms with some biogenic organics.*

Finlaysson- Pitts B.J. and Pitts J.N., **2000**, *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press.

Folkins I. and Chatfield R., **2000**, ***J. Geophys. Res.***, 105 (D9), 11585-11599, *Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposphere at high NOx.*

Fu Y., Baba T. and Ono Y., **1999, *Applied Catalysis A :General,*** 178 (2), 219-223, *Vapor-phase reactions of catechol with dimethylcarbonate. Part IV : Synthesis of catechol carbonate over aluminiua loaded with cesium hydroxide.*

G.

Garcia J.P., Bene-Masclet S. and Mouvier G., **1992**, ***Atmos. Environ.***, 26A (9), 1589-1597, *Emisssions of volatile organic compounds by coal-fired power stations.*

Geyer A., Ackermann R., Dubois R., Lohrmann B., Muller T and Platt U., **2001, *Atmos. Environ.***, 35 (21), 3619-3631, *Long-term observation of nitrate radicals in the continental boundary layer near Berlin.*

Gierczak T., Burkholder J.B., Bauerle S. and Ravinshankara A.R., **1998, *Chem. Phys.,*** 231, 229-244, *Photochemistry of acetone under tropospheric conditions.*

Gierczak T., Gilles M.K., Bauerle S. and Ravishankara A.R., **2003, *J. Phys. Chem. A.,*** 107 (25), 5014-5020, *Reaction of Hydroxyl radical with acetone : 1- Kinetics of the reactions of OH, OD, and 18OH with acetone and acetone d-6 .*

Goldstein A.H. and Schade G.W., **2000, *Atmos. Environ.,*** 34, 4997-5006, *Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment.*

Grosjean D. and Williams E.L., II, **1992**, ***Atmos. Environ. Part A***, 26, 1395 – 1405, *Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics.*

Grosjean D., **1985**, ***Environ. Sci. Technol.,*** 19 (11), 1059-1065, *Wall loss of gaseous pollutants in outdoor teflon chambers.*

Grosjean D., **1991**, ***Sci. Total Environ.,*** 100, 367 – 414, *Atmospheric fate of toxic aromatic compounds.*

Gueguen C., *Rapport de DEA,* **1999**, UTC Compiègne

H.

Hagopian, A.K.E.; Knox, J.H. and Thompson, E.A., **1962**, ***Bull. Soc. Chim. Belg***., 71, 764 – 771, *The competitive chlorination of propane and olefins.*

Henon. E., Canneaux S., Bohr F. and Dobe S., **2003**, ***Phys. Chem. Chem. Phys.***, 5, 333-341, *Features of the potential energy surface for the reaction of OH radical with acetone.*

Hermans I., Nguyen T.L., Jacobs P.A., and Peeters J., **2004, *18th International symposium on gas kinetics Bristol,*** 7-12 août 2004**,** Book of abstract, B51, *Tropopause chemistry revisited: HO2°- initiated oxidation as a major acetone sink.*

Houweling S., Dentener F and Lelieveld J., **1998**, ***J. Geophys. Res.***, 103, 10, 673-10 – 696, *The Impact of non-Methane Hydrocarbon Compounds on Tropospheric Photochemistry.*

Hurley M.D., Sokolov O., Wallington T.J., Takekawa H., Karasawa M., Klotz B., Barnes I. and Becker K.H., **2001**, ***Environ. Sci. Technol.,*** 35(7), 1358-1366, *Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene.*

I.

INRS fiche toxicologique N°15, *Phénol*, **Edition 1997**, 1-4

INRS fiche toxicologique N°24, *Acide acétique*, **Edition 1997**, 1-4

INRS fiche toxicologique N°3, *Acétone*, **Edition 2003**, 1-4

INRS fiche toxicologique N°49, *Benzène*, **Edition 1997**, 1-6

IPCC, 2001: Houghton, J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguer M., van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., and Johnson C.A., *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, **Cambridge University Press**, United Kingdom and New York, USA, 881pp.

IARC, site internet, dernière modification le 12 avril 1999, http://www.iarc.fr, recherche : catechol

IUPAC, site internet, dernière modification le 7 septembre 2004, http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk, fichier : datasheet_HOx+VOC ; datasheet halogens + VOC ; Summary table of kinetic data: July 2004

J.

Jacob D.J., **2000**, ***Atmos. Environ.,*** 34 (12-14), 2131-2159, *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone.*

Jacob D.J., Field B.D., Jin E.M., Bey I., Li Q., Logan J.A., Yantosca R.M. and Singh H.B., **2002**, ***J. Geophys. Res. Atm.,*** 107 (10), 5.1-5.19, *Atmospheric Budget of Acetone.*

K.

Kelly N.A., **1982, *Environ. Sci. Technol.***, 16, 763-770, *Characterization of Fluorocarbon-Film bags as Smog Chambers.*

Killus J.P. and Whitten G.Z. , **1990, *Int. J. Chem. Kinet.***, 22, 547-575, *Background Reactivity in Smog Chambers.*

Kleindienst T.E., Smith D.F., Li W., Edney E.O., Driscoll D.J., Speer R.E. and Weathers W.S., **1999, *Atmos. Environ.,*** 33, 3669-3681, *Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol.*

Knispel R., Koch R., Siese M. and Zetzsch C., **1990, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. ,*** 94, 1375-1379, *Adduct formation of OH radicals with benzene, toluene, phenol and consecutive reaction of the adduct with NO_x and O_2.*

Krupa S.V., Nosal M. and Legge A.H., **1994, *Environmental Pollution,*** 83, 269-276, *Ambiant ozone and crop loss : etablishing a cause-effect relationship.*

L.

Le Calvé S., Hitier D., Le Bras G. and Mellouki A., **1998**, ***J. Phys. Chem. A***, 102,4579-4584, *Kinetic Studies of OH Reactions with a Series of Ketones.*

Le Cloirec P., **1998**, ***Technique et documentation***, *«les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement ».*

Lewis A.C. , Carslaw N., Marriott P.J., Kinghorn R.M., Morrison P., Lee A.L., Bartle K.D., and Pilling M.J., **2000**, ***Nature***, 405, 778-781, *A Larger Pool of Ozone-Forming Carbon Compounds in Urban Atmospheres.*

Li L., Zhu W., Zhang P., Chen Z., and Han W., **2003**, ***Wat. Res.,*** 37(15), 3646-3651, *Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modofied nano-TiO_2 thin films supported on Al sheet.*

Li Q., Aubrey M.T., Christian T. and Freed B.M., **1997**, ***Fundamental and applied toxicology,*** 38, 696-702, *Differential inhibition of DNA synthesis in human T-cells by the cigarette tar components hydroquinone and catechol.*

M.

Magneron I., *thèse de doctorat : Cinétiques et mécanismes de photooxidation atmosphérique de composés oxygénés (aldéhydes insaturés, hydroxyaldéhyde, diol, hydroxyacétone et alcool aromatique),* **2001**, Université d'Orléans

Martinez E., Aranda A., Diaz-de-mera Y., Rodriguez A., Rodriguez D. and Notario A., **2004, *J. Atmos. Chem.,*** in press, 1-17, *Mechanistic and kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with cyclohexanone using an absolute and a relative technique; influence of temperature.*

Masgrau L., Gonzales-Lafont A. and M.Lluch J , **2002**, ***J. Phys. Chem. A.*** , 106, 48, 11760-11770, *Variational Tansition-Sate Theory Rate Constant Calculations with Multidimensional Tunneling Corrections of the Reaction of Acetone with OH.*

Mégie G., Bonte J., Carlier P., Chavaudra J., Dizengremel P., Feugier A., Granier C., Hauglustaine D., Kanakidou M., Le Bras G., Marenco A., Mouvier G., Tissot B., Toupance G. and Truhau R., **1994**, ***Revue de l'institut français du pétrole*** , 49 (1), 83-104, *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère.*

Mellouki A., Le Bras G. and Sidebottom H., **2003, *Chemical Reviews,*** 103 (12), 5077-5096, *Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase.*

N.

Nielsen O.J., Johnson M.S., Wallington T.J., Christensen L.K. and Platz J., **2002**, ***Int. J. Chem. Kinet***, 34, 283-291, *UV absorption Spectra of HO_2, CH_3O_2, $C_2H_5O_2$ and $CH_3C(O)CH_2O_2$ Radicals and Mechanism of the reactions of F and Cl atoms with $CH_3C(O)CH_3$.*

Notario A, Mellouki W., LeBras G., **2000**, ***Int. J. Chem. Kinet***, 32, 62-66, *Rate constants for the gas-phase reactions of chlorine atoms with a series of ketones.*

NIST Chemistry Webbook, site internet, dernière modification en mars 2003, http://webbook.nist.gov

O.

Olariu R.I., Barnes I., Becker K.H. and Klotz B., **2000**, ***Inter. J. Chem. Kinet.***., 32, 696-702, *Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with selected dihydroxybenzenes and benzoquinones.*

Olariu R.I., Klotz B., Barnes I., Becker K.H. and Mocanu R., **2002**, ***Atmos. Environ.***, 36, 3685-3697, *FT-IR study of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, o-,m-, and p-cresol.*

Olsson B.E.R.**,** Hallquist M., Ljungstrom E. and Davidsson I., **1997, *Int. J. Chem. Kinet.***, 29, 195-201, *A kinetic study of chlorine radical reactions with ketones by laser photolysis technique.*

Orlando J.J, Tyndall G.S. and Wallington T.J., **2003, *Chem. Rev,*** 103(12), 4657-4690, *The Atmospheric Chemistry of Alkoxy Radicals.*

Orlando J.J, Tyndall G.S., Vereecken L. and Peeters J., **2000, *J. Phys. Chem A,*** 104, 11578-11588, *The Atmospheric Chemistry of the Acetonoxy Radical.*

P.

Piccot, S. D., Watson J. J., and Jones J. W., **1992**, ***J. Geophys. Res.*,** 97, 9897-9912. *A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources.*

Picquet B., *thèse de doctorat : Etude cinétique et mécanistique de la photooxidation des acétates en atmosphère simulée,* **2000**, Université Paris 7

Platz J., Nielsen O.J., Wallington T.J., Ball J.C., Hurley M.D., Straccia A.M., Schneider W.F. and Sehested J., **1998, *J. Phys. Chem. A.,*** 102, 7964-7974, *Atmospheric chemistry of the phenoxy radical, C6H5O° : UV spectrum and kinetics of reactions with NO, NO_2 and O_2.*

Pont V., Fontan J. and Lopez A., **2003, *Atmospheric Research,*** 66, 83-105, *Variability of tropospheric ozone concentrations : comparaison of ground-level data with aircraft measurements during the "O_3 Reg" campaign (19-21 July 2000).*

Poirier M., Fournier M., Brousseau P. and Morin A., **2002, *Journal of toxicology and environmental health part A*,** 65 (19), 1437-1451**,** *Effects of volatile aromatics, aldehydes and phenols in tobaco smoke on viability and proliferation of mouse lymphocytes.*

Pszenny, A.A.P.**,** W.C. Keene, D.J. Jacob, S. Fan, J.R. Maben, M.P. Zetwo, M. Springer-Young, and J.N. Galloway, ***Geophys. Res. Lett.,*** **1993**, 20, 699-702, *Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air.*

R.

Ragains M.L. and Finlayson-Pitts B.J., **1997, *J. Phys. Chem. A.*,** 101, 1509-1517, *Kinetics and mechanism of the reaction of Cl atoms with 2-methyl-1,3-butadiène at 298K.*

Ragunathan N., Krock K.A., Klawun C., Sasaki T.A. and Wilkins C.L.., **1999, *J. Chromatogr. A***, 856, 349-397, *Gas Chromatography with spectroscopic detectors.*

Rinke M. and Zetzsch C., **1984**, ***Ber. Bunsenges. Phys. Chem.***, 88, 55-62, *Rate constants for the reactions of OH radicals with aromatics : benzene, phenol, aniline, and 1,2,4-trichlorobenzene.*

Royer J.F., Cariolle D., Chauvin F., Deque M., Douville H., Hu R.M., Planton S., Rascol A., Ricard J.L., Salas y Melia D., Sevault F., Simon P., Somot S., Tyteca S., Terray L. and Valcke S., **2002**, ***CR Géoscience,*** 334 (3), 147-154, *Simulation des changements climatiques au cours du XXI-e siecle incluant l'ozone stratospherique (Simulation of climate changes during the 21st century including stratospheric ozone).*

S.

Semadeni M., Stocker D.W and Kerr J.A., **1995**, ***Int. J. Chem. Kinet.***, 27, 287-304, *The temperature dependance of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions.*

Singh H., Kanakidou M., Crutzen P.J. and Jacob D.J.**,** **1995, *Nature,*** 378, 50-54, *High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere.*

Singh H., O'Hara D., Herlth D., Sachse W., Blake D.R., Bradshaw JD, Kanakidou M., and Crutzen P.J., ***J. Geophys. Res.,*** **1994,** 99 (D1), 1805-1819, A*cetone in the Atmosphere : Distribution, sources, and sinks.*

Sommariva R., *laureat thesis : La reattivita del fenolo con il radicale ossidrile* **2000**, Universita degli studi di Milano-Bicocca

Sorensen M., Hurley M.D., Wallington T.J., Dibble T.S. and Nielsen O.J., **2002**, ***Atmos. Environ.***, 36, 5947-5952, *Do aerosols act as catalysts in the OH radical initiated atmospheric oxidation of volatile organic compounds?*

Stangl H., Kotzias D., Van Eijk J., Nicollin B., Hjorth J. and Ottobrini G., **1987**, ***Chemosphere***, 16 (7), 1405-1417, *On the use of Teflon bags for photochemical experiments.*

Stohs S.J., Bagchi D. and Bagchi M., **1997**, ***Inhalation Toxicology***, 9 (9), 867-890, *Toxicity of trace elements in tobacco smoke.*

Stutz J., Ezell M.J., Ezell A.A. and Finlayson-Pitts B.J., **1998, *J. Phys. Chem. A.,*** 102, 8510-8519, *Rate constants and kinetic isotope effects in the reaction of atomic chlorine with n-butane and simple alkenes at room temperature.*

Sun and Huang, **1995**, ***Atmos. Environ.***, 29 (21), 2899-2904, *Detection of peroxy acetyl nitrate at phytotoxic level and its effects on vegetation in Taiwan.*

T.

Talukdar R.K., Gierczak T., Mc Cabe D.C. and Ravishankara A.R., **2003, *J. Phys. Chem. A.,*** 107 (25), 5021-5032, *Reaction of Hydroxyl radical with acetone : 2 - Products and reaction mechanism.*

Taylor W. D. , Allston T. D., Moscato M. J., Fazenkas G. B., Koslowski R. and Takacs G. A., **1980**, ***Int. J. Chem. Kinet***, 12, 231-240, *Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methylnitrite and methylnitrate*.

Tomas A., Olariu R.I., Barnes I. and Becker K.H., **2003**, ***Int. J. Chem. Kinet***, 35 (16), 223-230, *Kinetics of the reaction of O_3 with selected benzenediols.*

Tranchant J., **1982,** *Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse,* 3ème édition, Edition Masson, Paris France

Tsutsui T., Hayreshi N., Maizumi H., Huff J. and Barrett J.C., **1997**, ***Mutation Research /Fundamental and molecular mechanisms of mutagenesis*,** 373 (1), 113-123, *Benzene-, catechol-, hydroquinone- and phenol-induced cell transformation, gene mutations, chromosome aberrations, aneuploidy, sister chromatid exchanges and unscheduled DNA synthesis in Syrian hamster embryo cells.*

Tuazon E.C., Mac Leod H., Atkinson R. and Carter W.P.L, **1986**, ***Environ. Sci. Technol.*,** 20, 383-387, *α-dicarbonyl yields from the NO_x- air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air.*

Turpin E., Fittschen C., Tomas A. and Devolder P., **2003**, ***J. Atmos. Chem.*,** 46, 1-13, *Reaction of OH reaction with acetone : determination of the branching ratio for the abstraction pathway at 298 K and 1 Torr.*

Tyndall G.S, Orlando J.J. , Wallington T. J., Hurley M. D., Goto M. and Kawasaki M., **2002**, ***Phys. Chem. Chem. Phys.***, 4, 2189-2193, *Mechanism of the reaction of OH radicals with acetone and acetaldehyde at 251 and 296 K.*

V.

Van Ham J., **1978**, ***Chemosphere***, 4, 315-318, *Objections to the use of polyvinyl fluoride in smogchamber experiments.*

Vandenberk S., Vereecken L. and Peeters J., **2002**, ***Phys. Chem. Chem. Phys.***, 4, 461-466, *The acetic acid forming channel in the acetone + OH reaction : A combined experimental and theorical investigation.*

Vasvari G., Szilagyi I., Benscura A., Dobé S., Berces T., Henon E., Canneaux S. and Bohr F., **2001**, ***Phys. Chem. Chem. Phys.***, 3, 551-555, *Reaction and complex formation between OH radical and acetone.*

Volkamer R., Klotz B., Barnes I., Imamura T., Wirtz K., Washida N., Becker K.H. and Platt U., **2002**, ***Phys. Chem. Chem. Phys.***, 4, 1598-1610, *OH-initiated oxidation of benzene Part 1 : Phenol formation under atmospheric conditions.*

W.

Wallington T.J. and Kurylo M.J, **1987**, ***J. Phys. Chem.***, 91, 5050-5054*, Flash Photolysis Resonance Fluorescence Investigation of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with a Series of Aliphatic Ketones over the Temperature Range 240-440K.*

Wallington T.J., Andino J.M., Ball J.C. and Japar, S.M., **1990**, ***J. Atmos. Chem.***, 10, 301-*, Fourier transform infrared studies of the reaction of Cl atoms with PAN, PPN, CH_3OOH, HCOOH, CH_3COCH_3 and $CH_3COC_2H_5$ at 295 ± 2K.*

Wayne, **2000**, *Chemistry of atmospheres*, Oxford University Press Inc.

Wollenhaupt M. and Crowley J.N., **2000**, ***J. Phys. Chem. A***, 104, 6429-6438, *Kinetic Studies of the Reactions $CH_3 + NO_2 \rightarrow$ Products, $CH_3O + NO_2 \rightarrow$ Products and OH + $CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_3C(O)OH + CH_3$, over a range of temperature and pressure.*

Wollenhaupt M.,.Carl S.A, Horowitz A. and Crowley J.N, **2000**, ***J. Phys. Chem. A***, 104, 2695-2705, *Rate Coefficients for Reaction of OH with Acetone between 202 and 395K.*

Y.

Yara Moreira dos Santos C., De Almeida Azevedo D. and Radler de Aquino Neto**, 2004, *Atmos. Environ.*,** 38, 1247-1257, *Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station.*

ANNEXES

ANNEXES **189**

ANNEXE 1 : PHOTOS DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL 191
ANNEXE 2 : PROCÉDURES D'UTILISATION DE LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE 193
Procédure de prélèvement en phase gazeuse d'échantillon *193*
Procédure d'injection d'acide acétique *193*
Procédure de nettoyage *193*
ANNEXE 3 : PUBLICATIONS ET PRÉSENTATIONS EFFECTUÉES PENDANT LA THÈSE 195
Pour présenter les résultats de l'étude acétone + OH° *195*
Pour présenter les résultats de l'étude catéchol + OH° *195*
ANNEXE 4 : SYNTHÈSE DU MÉTHYLNITRITE 219
ANNEXE 5 : SYNTHÈSE DE HONO 221
ANNEXE 6 : CALCUL D'INCERTITUDE 223
ANNEXE 7 : ETALONNAGE ET LIMITE DE DÉTECTION DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE 225
ANNEXE 8 : TABLEAU DE SIMULATION UTILISÉ LORS DE LA RÉACTION PHÉNOL + OH. 227

ANNEXE 1 : PHOTOS DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

A

B

C

D

Photos du système analytique :

A : GC ; B : IRTF ; C : système d'acquisition ; D : chambre de simulation atmosphérique

ANNEXE 2 : PROCÉDURES D'UTILISATION DE LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE

PROCÉDURE DE PRÉLÈVEMENT EN PHASE GAZEUSE D'ÉCHANTILLON

1- Faire un test appareillage : réaliser une analyse sans avoir introduit d'échantillon dans l'injecteur, pour vérifier que le matériel principalement la colonne ne contient pas de résidus de la journée précédente.
2- Faire un blanc du sac téflon, pour vérifier que toutes les impuretés ne sont plus décelables.
3- Procédure de remplissage du sac avec de l'acide acétique
4- Attente d'homogénéisation du sac pendant environ ½ heure.
5- Prélèvement par système de boucle à gaz/TCT d'une quantité homogène du sac.

PROCÉDURE D'INJECTION D'ACIDE ACÉTIQUE

1. Nettoyer la ligne d'injection pendant 2 minutes à 16,1 L/min
2. Remplir le sac pendant 5 minutes à 16,1 L/min
3. 2 bis – Introduire la quantité voulue d'acide acétique dans la chambre d'introduction chauffée et sous-vide
4. Mettre le circuit chambre d'introduction et entrée principale de remplissage du sac en parallèle pendant 2 minutes
5. Fermer le circuit principal de remplissage et laisser uniquement le circuit chambre d'introduction afin d'envoyer toute la quantité d'acide acétique dans la chambre de simulation atmosphérique pendant 2 minutes à 16,1 L/min
6. Fermer la chambre d'introduction et ouvrir le circuit principal de remplissage de la chambre de simulation atmosphérique
7. Continuer à remplir jusqu'à ce que le sac ait atteint sa contenance maximum, noter le temps pour savoir le volume de remplissage du sac

PROCÉDURE DE NETTOYAGE

1. Vider le sac grâce au circuit de vidage du sac
2. Remplir le sac à son maximum
3. Répéter cette opération deux fois
4. Pendant le remplissage ouvrir en même temps le circuit de prélèvement vers la boucle en position remplissage afin de nettoyer la ligne de prélèvement avec l'air « zéro »

ANNEXE 3 : PUBLICATIONS ET PRÉSENTATIONS EFFECTUÉES PENDANT LA THÈSE

POUR PRÉSENTER LES RÉSULTATS DE L'ÉTUDE ACÉTONE + OH°

A – Publication dans *Journal of atmospheric chemistry*

B – Résumé de la présentation effectuée lors du Workshop EUROTRAC – 2

C – Résumé de la présentation effectuée lors de la 18ème réunion annuelle du groupe de cinétique et photochimie

POUR PRÉSENTER LES RÉSULTATS DE L'ÉTUDE CATÉCHOL + OH°

D – Résumé du poster effectué pour le 18th symposium on gas kinetics

E – Résumé du poster effectué pour la 19ème réunion annuelle du groupe cinétique et photochimie

A

Journal of Atmospheric Chemistry **46:** 1–13, 2003.
© 2003 *Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.*

Reaction of OH Radicals with Acetone: Determination of the Branching Ratio for the Abstraction Pathway at 298 K and 1 Torr

ESTELLE TURPIN[1], CHRISTA FITTSCHEN[1], ALEXANDRE TOMAS[2] and PASCAL DEVOLDER[1]

[1]*Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522 and Fédération de Recherche CERLA CNRS FR 2416, Université de Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, e-mail: christa.fittschen<@univ-lille1.fr*
[2]*École des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement 941, rue Charles Bourseul –B.P. 838, 59508 DOUAI Cedex, France*

(Received: 8 August 2002; accepted: 28 February 2003)

Abstract. We have determined the 2-oxo-propyl $CH_3C(O)CH_2$ (sometimes called 1-methylvinoxy or acetonyl) radical yield for the reaction of acetone with OH radical relative to the 2-oxo-propyl yields for the reactions of F- and Cl atoms with acetone using the Discharge Flow technique. The 2-oxo-propyl radical has been monitored by Laser Induced Fluorescence LIF at short reaction times in the systems: OH + acetone (R1), F + acetone (R2), and Cl + acetone (R3). From these measurements we have deduced the branching ratio for the 2-oxo-propyl radical formation in the title reaction to be in the range 0.8 7 R 7 1.

Key words: acetone, Discharge Flow/LIF technique, OH radical, 1-methyl vinoxy, Upper Troposphere Lower Stratosphere (UTLS).

1. Introduction

Recent results (Folkins and Chatfield, 2000) have highlighted the importance of various oxygenated VOC (**V**olatile **O**rganic **C**ompounds) including acetone, formic and acetic acids for the mixing ratio of OH + HO_2 in the **U**pper **T**roposphere/**L**ower **S**tratosphere (UTLS). Concerning the fate of acetone, two main sinks are involved: solar photolysis and reaction with OH. Until recently, the role of OH reaction was believed negligible for acetone degradation at UTLS temperatures since available data above room temperature indicated that its rate constant was decreasing monotonically with temperature; however, two recent series of observations have increased the expected importance of this reaction for two reasons:

(i) its rate constant with OH exhibits a curved Arrhenius behavior below 298 K with a possible negative temperature coefficient below 250 K (i.e., the rate constant increases with decreasing temperature) (Wollenhaupt *et al.*, 2000; Gierczak and Ravishankara, 2000).

(ii) Two experimental studies (Vasvari *et al.*, 2001; Wollenhaupt and Crowley, 2000) concluded that the reaction proceeds at room temperature via two different pathways of equal importance:

Abstraction: $OH + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_3C(O)CH_2 + H_2O$ $\quad k_{1a}$
Addition-elimination: $OH + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow HOC(CH_3)_2O \rightarrow$
$CH_3 + CH_3C(O)OH$ $\quad k_{1b}$.

Both observations (negative temperature coefficient and opening of another channel) have been tentatively assigned to a change in the reaction mechanism though calculations by the same authors. Vasvari *et al.* (2001) and Vandenberk *et al.* (2002) show that the barrier for the abstraction pathway is much lower than the addition-elimination one. On the other hand, the importance of pathway (*R*1*b*) has been questioned in two very recent experimental studies by Tyndall *et al.* (2002) and Vandenberk *et al.* (2002), which failed to detect any acetic acid. Furthermore, the observation of

a large primary isotope effect (Smith and Ravishankara, 2002) is in better agreement with a major, if not unique contribution of pathway (1a). Finally, a negative temperature coefficient has been associated with the formation of H-bonded complexes in the entrance channel (Vasvari *et al.*, 2001; Smith and Ravishankara, 2002; Henon *et al.*, 2003).

We have thus decided to investigate this reaction and determine the branching ratio by the fast flow technique coupled to a detection of 2-oxo-propyl radicals by LIF.

2. Experiment

Experiments have been performed using two different configurations of the discharge flow technique coupled to a detection of 2-oxo-propyl radicals (noted OP in the following) by LIF. The LIF detection scheme is similar to that adopted in our recent publication devoted to measurement of the rate constants of 2-oxoethyl (CH2CH(O)) and 2-oxo-propyl with NO (Delbos *et al.*, 2002): the excitation wavelength is $\lambda = 342.9$ nm, the fluorescence is detected by a photomultiplier (Hamamatsu R928) through a cut-off filter at $\lambda > 360$ nm. The discharge flow reactor and the associated protocol of data derivation have also been described elsewhere (Caralp *et al.*, 1997), only a few elements which are specific to the present study are detailed. The pressure in the flow tube is measured (0–10 Torr capacitive gauge) at the center of the LIF detection cell and from this an average 'corrected' pressure is calculated using the Poiseuille law in the middle of the reaction distance *zg*, i.e., between the injector tip and the LIF detection cell. In a typical experiment (reaction distance 10 cm, flow velocity 5000 cm s^{-1}) the corrected pressure was 0.92 Torr for a measured pressure of 0.89 Torr. Accounting for the pressure gradient is necessary since it influences the calculated reaction time (see below). The flow velocity *vc* is obtained from the corrected pressure and the total flow rate and was typically around 5000 cm s^{-1}. The geometrical reaction time t_g is simply calculated from the reaction distance z_g and the flow velocity *vc* : $t_g = z_g/v_c$; it is worth noting that t_g represents an upper limit for the effective reaction time t_r since there is a poorly defined mixing time t_m of reactants (i.e., acetone with either F, OH or Cl in He): $t_g = t_m + t_r$. All experiments have been performed at low pressure ($p < 1$ Torr) to enhance diffusion and thus minimizing t_m. Since our method relies on the knowledge of $t_r = t_g - t_m$, (see below) an estimation of t_m had to be achieved. Due to the size of the probing laser beam, the uncertainty for t_r is roughly 0.12 ms in our experimental conditions. Acetone is directly pumped from degassed liquid immersed in a thermostated bath; its flowrate is regulated by a needle valve and measured by diverting the flow to a calibrated volume and measuring the rate of pressure increase. All other flows (CF_4/He mixture, He as bath gas) are measured with mass flow controllers.

OP radicals have been generated by either one of the following reactions:

(R1a) $OH + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_2C(O)CH_3 + H_2O$ k_{1a}
(R2) $F + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_2C(O)CH_3 + HF$ k_2
(R3) $Cl + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_2C(O)CH_3 + HCl$ k_3 .

F atoms are generated by a microwave discharge in the CF_4/He mixtures; for generation of OH radicals or Cl atoms the following fast titration reactions have been employed:

(R4) $F + H_2O \rightarrow OH + FH$ k_4
(R5) $F + Cl_2 \rightarrow FCl + Cl$ k_5.

Rate constants for these reactions are $k_4 = 1.3 \times 10^{-11}$ cm^3 s^{-1} (Frost *et al.*, 1986) and $k_5 = 1.6 \times 10^{-10}$ cm^3 s^{-1} (Appelman and Clyne, 1975). Other reactive fragments CF_x formed in the discharge are probably scavenged by acetone or H_2O, present in large excess. To estimate the influence of the mixing time between acetone and reactive species (F or OH), we have used two different configurations (Figure 1):

(i) fixed discharge: the microwave discharge is fixed to the main flow tube, which contains a movable double injector fitted with a smaller central injector 10 cm longer than the main injector: Cl_2/He or H_2O flows run within the main injector, while acetone is added downstream through the longer central one. In this configuration, the small flow of acetone exits along the central axis while the large F/He flow is concentric.

(ii) movable discharge: the microwave discharge is fixed to a movable main injector (external diameter 16 mm) in which was inserted a second smaller injector (external diameter 6 mm), ending 10 cm before the main injector. F-atoms are generated in the discharge, traveling along the main injector. Cl_2/He or water vapor is added through the small inner central injector, allowing (R4) or (R5) to take place along the last 10 cm of the main injector before mixing with acetone which was flowed in the main flow tube. Since in that configuration the entire He bath gas is flowed inside the main injector, mixing occurs between a large central flow of F (or OH or Cl)/He mixture with a small concentric slow flow of acetone.

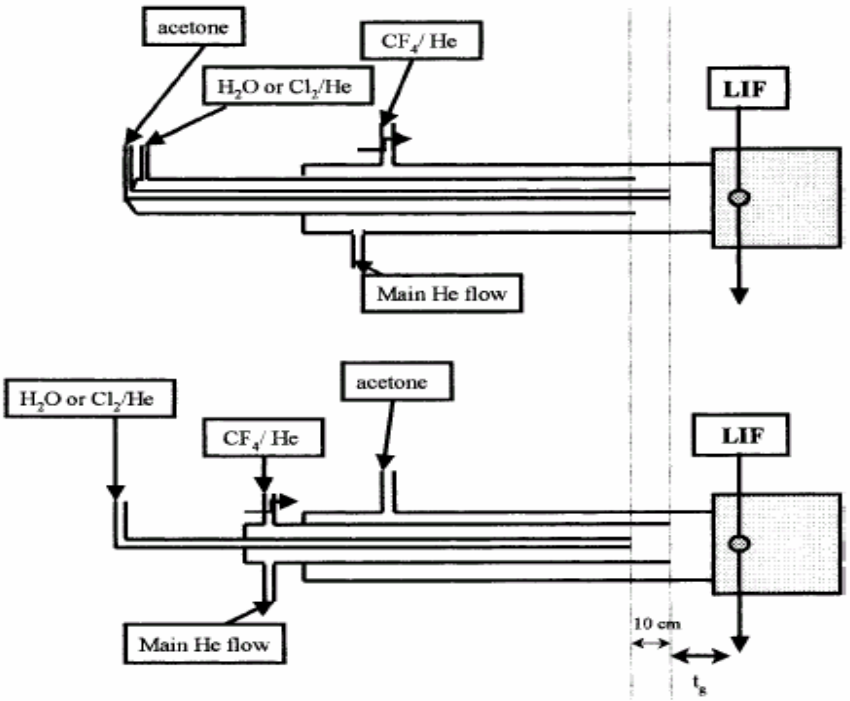


Figure 1. Schematic diagram of the two configurations of the experimental set-up. Upper part: fixed discharge. Lower part: movable discharge.

Like for acetone, the flow rates of either H_2O or Cl_2/He mixtures may be measured by diverting their flow to the calibrated volume. Acetone concentrations have been varied typically in the range 1.6–50 $\times 10^{14}$ cm^{-3} for a reaction time of 1 ms and in the range 0.5–30 $\times$ 10^{14} cm^{-3} for a reaction time of 5 ms.

3. Principle of the Method

As in their flow reactor measurements (Vasvari *et al.*, 2001), our method for determination of the branching ratio R:

$$R = k_{1a}/(k_{1a} + k_{1b})$$

is based on the measurements of the ratio r of two OP signals at the same fixed reaction time and generated by two equal concentrations of respectively OH and F:

$$r = [OP_{OH}]/[OP_F].$$

However, in contrast to Vasvari *et al.* (2001), who employed experimental conditions such that reaction (R1) is gone to completion, we have worked at much shorter reaction times. Under these conditions, (R1) is not yet to completion and the OP concentration depends on both acetone concentration [Ac] and reaction time t_r . As a consequence, our data derivation protocol, which is detailed in the following paragraph, is not so straightforward as in classical flow tube studies. The advantage is that the importance of possible secondary reactions, i.e., radical-radical, is reduced. In

addition to our main objective, the measurement of R, we have also determined the ratio of the OP yield of (R2) relative to that of (R3).

4. Establishment of the Basic Relationships

With the injector in a fixed position, i.e., fixed reaction time t_r , and constant acetone concentration [Ac], OP is generated by either (R1a) (with excess H2O added) or (R2) (no H_2O) and the resulting LIF intensities are alternatively measured. Since acetone is in large excess (pseudo-first order conditions), these fluorescence intensities are proportional to the respective OP concentrations at t_r :

$$[OP_{OH}]t_r = R[OH]_0 (1 - \exp(-k_1[Ac]t_r)) \quad (1)$$
$$[OP_F]t_r = R_F[F]_0 (1 - \exp(-(k_2[Ac]t_r)). \quad (2)$$

$[F]_0$ and $[OH]_0$ are the initial concentrations of F atoms and OH radicals, respectively.

Since (R2) is very fast ($k2 \approx 10^{-10}$ cm^3 s^{-1}, (Smith *et al.*, 1977), it can be considered as completed under our experimental conditions: ([Ac] > 5 × 10^{13} molecule cm^{-3}, $t_r \geq 1$ ms)); it is also easily checked that $[OP_F]$ is indeed on a plateau by varying the reaction distance in preliminary experiments. Provided moreover that the titration reaction is stoechiometric, one obtains

$$[OH]_0 = [F]_0 \text{ and } [OP_F] = R_F \times [F]_0$$

and thus:

$$[OP_{OH}]t_r/[OP_F] = R/R_F \times (1 - \exp(-k_1[Ac]t_r)) \quad (3)$$
$$r = R/R_F \times (1 - \exp(-k_1[Ac]t_r)) \quad (4)$$

with $r = [OP_{OH}]t_r/[OP_F]$.

Since k_1 is well known and both [Ac] and t_r are known from measured experimental parameters, Equation (3) allows the determination of R/R_F from a simple ratio r of two signals: by varying [Ac] at a fixed reaction time, $[OP_{OH}]t_r$, and thus r, should increase linearly with $(1 - \exp(-k_1[Ac]t_r)$, the slope being the ratio R/R_F. This value corresponds to a lower limit of the branching ratio for (R1a), since an OP yield in (R2) slightly below 1 increases R. In order to reduce this source of incertitude we have decided to directly determine R_F in separate experiments. The value of k_1 has been measured several times, we have adopted for the interpretation of our experiments the average (k_1 = 1.8 × 10^{-13} cm^3 s^{-1}) of various recent room temperature determinations (Wollenhaupt *et al.*, 2000: 1.75 × 10^{-13} cm^3 s^{-1}), (Le Calvé *et al.*, 1998: (1.84 ± 0.24) × 10^{-13} cm^3 s^{-1}), (Vasvari *et al.*, 2001: 1.73 × 10^{-13} cm^3 s^{-1}) and the IUPAC recommendation (Atkinson *et al.*, 1999: (1.9 ± 0.28) × 10^{-13} cm^3 s^{-1}).

This is the basis of our method, which is illustrated by an example of a plot of Equation (3) in Figure 2. To estimate systematic errors, especially those linked to the reaction time and to possible radical-radical reactions, experiments have been performed at several reaction distances (4, 14, 24 and 34 cm). Before presenting and discussing our results, a few tests have been performed to demonstrate the validity of our approach.

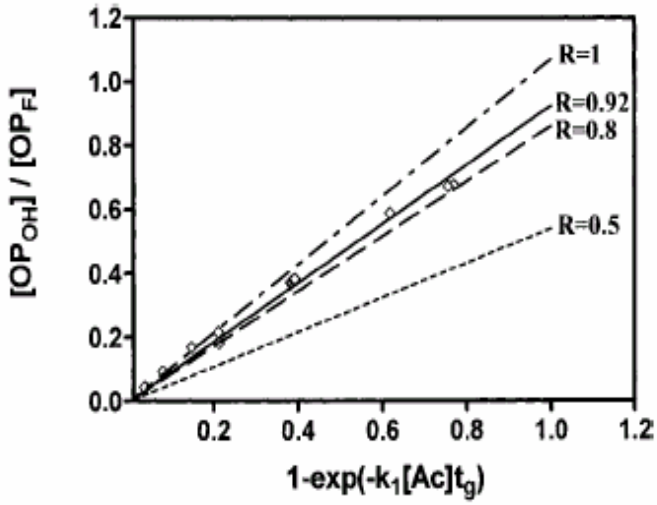


Figure 2. Example of a plot of the measured ratio $[OP_{OH}]t_r$ /$[OP_F]$ as a function of (1 - exp(-k1[Ac]t_g) obtained at different reaction distances, using the following experimental conditions: p_c = 1.06 Torr, v_c = 4340 cm s^{-1}, t_g = (0.9–5.6) × 10^{-3} s, [Ac] = 1.6–45 × 10^{14} cm^{-3}, $[CF_4]_0$ = 4.0 × 10^{13} cm^{-3}.

5. Determination of the Exact Reaction Time

It became quickly obvious that the most critical parameter of our methodology is the determination of an accurate reaction time t_r . One possible approach to estimate the deviation of t_r from the geometrical reaction time: $t_r = t_g - t_m$ is the following: since the kinetic of OP formation via (R2) is very fast, it is possible to deduce the mixing time by monitoring the OP build up at very short reaction times, typically at t_g 7 0.2 ms. Under these conditions the mixing time t_m is no longer negligible compared to t_r and the build up of OP is sensitive to the value of t_m:

$$[OP_F]t_g = R_F[F]_0(1 - \exp(-k_2[Ac](t_g - t_m)).$$

The mixing of reactants introduces an induction period before the stiff rise to the final plateau observed at $[OP_F] = R_F[F]_0$. By working at high flow velocities and moving the injector from as close as possible to the detection zone, we have estimated (under our experimental conditions: flow velocity, pressure) an upper limit for the mixing distance of 0.8 cm corresponding to t_m 7 0.16 ms.

On the other hand, our measurements at very different reaction distances (between 5 and 25 cm) are consistent when simply using the geometrical reaction time t_g for the analysis, suggesting that the 'real' reaction time is close to the geometrical reaction time, i.e., the mixing time relative to t_g is negligible under our conditions, even at very short reaction distances.

6. Impact of Secondary Reactions

Our analysis – as presented in the paragraph 'Establishment of the basic relationships' – neglects the following secondary reactions:

(R6)	OH + OH → Products	*k*6
(R7)	OH + OP → Products	*k*7
(R8)	OP + OP → Products	*k*8.

While (R6) is well known (Atkinson *et al.*, 1997: k_6 = 1.88 × 10^{-12} cm^3 s^{-1}), (R7) and (R8) are much less studied: no data could be found concerning (R7), and only one value has been published by Cox *et al.* (1990) for k_8 = 4.78 × 10^{-11} cm^3 s^{-1}. We thus estimate a similar rate constant for both reactions (R7) and (R8): k_7 — $k8$ = 1–4×10^{-11} cm^3 s^{-1}. Though we monitor OP after short reaction

times, the impact of these three reactions had to be assessed, especially with regard to the accuracy of Equation (3). We have not performed any direct determination of the initial concentration of F-atoms (and thus [OH] or [OP]), even though absolute concentration would be helpful to estimate the importance of radical-radical reactions. However, on the basis of the following observations we believe that radical concentrations are low enough *([F]* 7 1 × 10^{12} cm^{-3}) to allow a neglect of radical-radical reactions:

- first and foremost, as already mentioned above, we have observed a constant OP-LIF signal from the reaction F + acetone: no signal decrease has been observed within the experimental accuracy when changing the reaction time in a range of 5 ms ($[OP]_{5msec}$ 8 0.95 × $[OP]_0$). This can be translated into an upper limit for the 'pseudo-first-order' rate constant for (R8) of 10 s^{-1}. With the above estimated rate constant for k_9 this translates into an upper limit for the initial concentration range: 3 × 10^{11} cm^{-3} 7$[OP]_0$ 71 × 10^{12} cm^{-3}.
- we have recently studied the reactions of 2-oxo-ethyl and 2-oxo-propyl radicals with NO (Delbos *et al.*, 2002) by laser photolysis/laser induced fluorescence (LP/LIF) technique. In these experiments we have noticed that radical concentrations of a few 10^{10} cm^{-3} (inferred from precursor concentrations, absorption coefficient and laser fluence) could easily be detected, probably due to a large fluorescence quantum yield of these radicals. Compared to former studies involving different alkoxy radicals (Gomez *et al.*, 2001; Fittschen *et al.*, 2000, and references therein), detection of oxo-alkyl radicals proved to be muchmore sensitive. Since our LIF set-up for the present flow tube investigation is exactly the same than the one used for the LP/LIF experiments, we anticipate that an excellent sensitivity has also been achieved in the present experiments.
- Vasvari *et al.* (2001) use a similar experimental set-up and report radical concentrations of [OH]0 = 1.8–4.2 × 10^{11} cm^{-3}.

We have thereupon carried out numerical simulations of a chemical system including reactions (R1), (R6), (R7) and (R8), using typical experimental conditions ($k_7 = k_8 = 3 \times 10^{-11}$ cm^3 s^{-1}, [Ac] = 1 × 10^{15} cm^{-3}, t_r = 1 and 5 ms: *(*1-exp*(-*k_1[Ac]t_r *)* = 0.16 and 0.6) and initial radical concentrations of $[F]_0$ = 1– 10×10^{11} cm^{-3}. Using $[F]_0$ = 1×10^{11} cm^{-3}, the simulations show that Equation (3) overestimates the branching ratio by less than 2%, while an initial radical concentration of $[F]_0$ = 1 × 10^{12} cm^{-3} overestimates the branching ratio by 7 and 10% for 1 and 5 ms, respectively. Interestingly, the obtained branching ratio is slightly overestimated and not underestimated (i.e., for an input branching ratio of R = 1 at (1 - exp*(-*k_1[Ac]t_r *))* = 0.16 and $[F]_0$ = 1 × 10^{12} cm^{-3} the simulation returns $[OP_{OH}]t_r$ /$[OP_F]$ = 0.171 and thus R = 1.07), because the different radical-radical reactions induce similar trends on both $[OP_F]$ and $[OP_{OH}]t_r$: when calculating $[OP_F]$, (R8) decreases the concentration [OP] during t_r ($[OP_F] < [F]_0$) roughly by the same percentage than (R6), (R7) and (R8) together in the simulation of $[OP_{OH}]t_r$. Or in other words: the sum of radicals and thus the importance of secondary radical-radical reactions is more or less the same for $[OP_{OH}]t_r$ and for $[OP_F]$ and has therefor only little influence the ratio $[OP_{OH}]t_r$ /$[OP_F]$. The branching ratio is overestimated by the simulations, because (R6) is the most important radical-radical reaction when calculating $[OP_{OH}]t_r$ (at large *(*1 - exp*(-*k_1[Ac]t_r *))* (R7) gains in influence) and since (R6) is probably slower than (R7) and (R8), it consumes comparably less radicals than in the case of $[OP_F]$ where only the faster reaction (R8) has to be considered.

Since statistical and systematic uncertainties are clearly larger, we have decided to neglect possible radical-radical reactions in the interpretation of the experimental results.

Finally, we have also checked that quenching of the OP LIF signal by acetone or H2O is negligible in the concentration ranges used in our experiments. Since the value of $[OP_{OH}]t_r$ can be as small as a few per cent of $[OP_F]$ (see Figure 2), it was very important to be sure that all F atoms were indeed converted into OH before mixing with acetone, i.e., that the $[H_2O]$ excess was sufficient. Average H_2O concentrations have been 6 × 10^{14} cm^{-3}, largely sufficient to convert all F-atoms over the 10 cm reaction distance.

7. Determination of the Ratio RF /RCl

With a similar procedure to that used to measure R/R_F, i.e., monitoring the LIF signal of OP, we have determined the ratio R_F/R_{Cl}. Cl_2 /He mixtures have been added through the central injector instead of H_2O, converting stoechiometrically F-atoms into Cl-atoms via the fast reaction (R5): $[Cl]_0$

= $[F]_0$. After Cl_2 addition, we observed a small but reproducible increase of the OP LIF signal. A possible reaction of OP with excess Cl_2 was not observed: in the concentration range $[Cl_2]$ = 1–7 $\times 10^{14}$ cm^{-3} the OP-LIF signal did not change. The results of a series of experiments give for the ratio of the yields an average value of:

$$[OP_F]/[OP_{Cl}] = R_F/R_{Cl} = (0.93 \pm 0.02).$$

On the basis of a value of R_{Cl} _ 0.99, reported by Nielsen *et al.* (2002), our result coincides with the value of R_F = 0.92, measured in 1 bar SF_6 or 0.92 bar of air by the same authors. The result of Vasvari *et al.* (2001), obtained in a few mbar of He, (R_F/R_{Cl} = 0.97±0.07) is also within our uncertainty range. We have thus retained our value of R_F = 0.93 to derive R in all our measurements.

8. Measurement of the OP Yield Ratio in the OH Reaction Relative to the F Reaction

An example of a plot of r versus $(1 - \exp(-k_1[Ac]t_r))$ is displayed in Figure 2. Nine such experiments, covering reaction times between 1 to 5 ms and 7 to 12 different acetone concentrations, have been performed. The linear regression has been forced through zero since no LIF signal should be present at zero reaction time; this accounts implicitly for a higher weight factor for data at high conversion. Also displayed in this figure are the theoretical lines corresponding to branching ratios of R = 1, 0.8 and 0.5 (since R_F = 0.93, the line corresponding to R = 1 ends for $(1- \exp(-k_1[Ac]t_r) = 1$ at $[OP_{OH}]t_r/[OP_F]$ = 1.07 and not at 1, same for the others). The slope for the experiment displayed in Figure 2 is (1.04±0.02) and taking into account R_F = 0.93 we obtain R = 0.97 ± 0.02. The given uncertainty (±0.02) in this particular experiment is statistical only. The average value obtained by all 9 experiments is

$$R = (0.93 \pm 0.07).$$

The uncertainty ±0.07 is statistical only and it is difficult to infer the error due to systematic uncertainties like neglecting the mixing time (underestimates R), neglecting secondary radical-radical reactions (overestimates R) and uncertainty in R_F. As a consequence, we adopt a more conservative value of $R = (0.9 \pm 0.1)$.

As can be seen in Figure 2, a value of R = 0.5 can never be reconciled with our experimental data. And this is true for all our experiments, in the entire range of experimental conditions. This is rather puzzling since our experimental technique is the same than the one used by Vasvari *et al.* (2001) who certainly performed the measurements very carefully. The difference is that we worked at short reaction times (a few milliseconds), allowing the reaction to progress only partially, while Vasvari *et al.* (2001) measured the signal intensities after reaction is completed. They also performed kinetic experiments by monitoring the OH-consumption and OP-formation simultaneously and deduced the same low branching ratio from modeling these signals. Tyndall *et al.* (2002) and Vandenberck *et al.* (2002) suggested that secondary reactions (OP self reaction or with OH) could play a role, this is apparently supported by our results. We have not performed experiments in the conditions of Vasvari *et al.* (2001) to further check this hypothesis. Wollenhaupt and Crowley (2000) also deduced a value of $R = (0.5 \pm 0.1)$ for the abstraction pathway. These authors did not monitor OP, but one of the products of the addition-elimination pathway (R1b), the CH_3 radical. This radical has been detected indirectly by LIF monitoring of CH_3O after conversion via the fast titration reaction $CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3O + NO$. Though various checks have been performed by the authors, it is obvious that their chemical system is more complex and that their technique is not as straightforward as the present one.

8.1. FURTHER ESTIMATION OF THE BRANCHING RATIO

A few experiments have been performed to measure the ratio R_{Cl}/R in order to further confirm the results of the previous paragraph. The principle here is to measure the initial build up of the OP LIF signal (i.e., at very short reaction times) formed either in (R1) or (R3). It is easy to show that the derivative of [OP] at zero reaction time is as follows:

$$d[OP_{Cl}]_0/dt = R_{Cl}[Cl]_0 k_3[Ac]$$
$$d[OP_{OH}]_0/dt = R[OH]_0 k_1[Ac]$$

and thus

$$(d[OP_{Cl}]_0/dt)/(d[OP_{OH}]_0/dt) = R_{Cl}/R \times [Cl]_0/[OH]_0 \times k3/k1 \quad (5)$$

While k_1 (Vasvari *et al.*, 2000;Wollenhaupt *et al.*, 2000) is fairly well known (1.8×10^{-13} cm^3 s^{-1}), k_3 is also reasonably known (Wallington *et al.*, 1990): 2.37×10^{-12}, (Olsson *et al.*, 1997): 1.69×10^{-12}, (Christensen *et al.*, 2000): $(2.2\pm0.4)\times10^{-12}$, (Orlando *et al.*, 2000): 1.69×10^{-12} cm^3 s^{-1}). Adopting an average value of $k_3 = (2.3\pm0.2)\times10^{-12}$ cm^3 s^{-1} and under the assumption that $R_{Cl} = 1$, the relationship (5) becomes:

$$(d[OP_{Cl}]_0/dt)/(d[OP_{OH}]_0/dt) = (12–14) \times [Cl]_0/[OH]_0 \times 1/R.$$

With our experimental set-up it is easy to generate equal concentrations of OH radicals and Cl atoms via the fast reactions of F-atoms with either excess Cl2 or H2O. Also, thanks to the excellent sensitivity of our detection system, we have been able to work at low acetone concentration and very short reaction times (as low as 1 ms). Under these conditions it is anticipated that the ratio of the two signals $[OP_{Cl}]/[OP_{OH}]$ is a good approximation for the ratio of the derivatives at zero reaction time. From the measurements performed with this protocol and taking into account the uncertainty of k_3, we derive 0.75 7 R 7 0.85. Although we consider this method to be less reliable than the previous one, in particular due to the uncertainty of k_3, the results from this measurement are also in favor with a branching ratio R close to 1.

9. Conclusion

We have determined the branching ratio for the formation of 2-oxo-propyl in the reaction of OH radical with acetone at (298±3) K and a pressure of 1 Torr. Under the assumption of a branching ratio of 1 for OP radicals in the reaction Cl + acetone, the average of all our experiments gives R = 0.9 ± 0.1. The global uncertainty is the result of uncertainties for the reaction time t_r (the main source of error) and usual uncertainties in classical discharge flow kinetic measurements (pressure, flow rates). Our result is clearly in contradiction with the 'low' value of R ℵ 0.50 reported in Vasvari *et al.* (2001) and Wollenhaupt and Crowley (2000) and favors the 'high' value of R ℵ 1 determined in two recent studies (Vandenberk *et al.*, 2002; Tyndall *et al.*, 2002). It is worth reminding that the two other studies favoring value of R close to 1 were based on attempts to detect the expected product of the other pathway: acetic acid. From the absence of any signal, an upper limit for the yield of acetic acid has been proposed by these authors: R 7 0.05 (Vandenberk *et al.*, 2002), *R* 7 0.1 (Tyndall *et al.*, 2002). Our result is also in agreement with a very recent and detailed theoretical study of the title reaction (R1) by quantum chemical computation (Hénon *et al.*, 2003). In an effort to shed some light on the conflicting experimental results, Hénon et al have refined their preliminary investigation (Vasvari *et al.*, 2001) of the Potential Energy Surface (PES) of (R1). Even though they were able to characterize many hydrogen-bonded complexes on the PES, they concluded again that (R1a) should be by far the most important channel for (R1). Furthermore, they notice that the barrier for abstraction (about 17 kJ mol^{-1}) is difficult to reconcile with the negative temperature coefficient of k_1 below 250 K.

Acknowledgements

The laboratory 'Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère' PC2A is 'Unité Mixte de Recherche de l'Université de Lille1 et du CNRS'. The Centre d'Etude et de Recherches Lasers et Applications (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas-de-Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions (FEDER).

References

Appelman, E. H. and Clyne, M. A. A., 1975: Reaction kinetics of ground state fluorine, F(2 *P*), atoms, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **71**, 2072–2085.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., and Troe, J., 1997: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI (O_x,HO*x*, NO*x*, SO*x*), *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 1329–1499.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., and Troe, J., 1999: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplemnt VII (organics), *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 229.

Caralp, F., Rayez, M.-T., Forst,W., Bourbon, C., Brioukov, M., and Devolder, P., 1997: Kinetic study of the pressure dependence of the reaction CF3O+NO2 at 298 K. Rate constant measurements (P = 0.5–9 Torr) and competition between association (CF3ONO2) and disproportionation (CF_2O + FNO_2) channels, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **93**, 3751–3756.

Christensen, L. K., Ball, J. C., and Wallington, T. J., 2000: Atmospheric oxidation mechanism of methyl acetate, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 345–351.

Cox, R. A., Munk, J., Nielsen, O. J., Pagsberg, P., and Ratajczak, E., 1990: Ultraviolet absorption spectra and kinetics of acetonyl and acetonylperoxy radicals, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 206–210.

Delbos, E., Devolder, P., ElMaimouni, L., Fittschen, C., Brudnik, K, Jodkowski, T. J., and Ratajczak, E., 2002: Pressure and temperature dependence of the rate constants for the association reactions of vinoxy and 1-methylvinoxy radicals with nitric oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2941–2949.

Fittschen C., Hippler H., and Viskolcz, B., 2000: The β C–C bond scission on alkoxy radicals: Thermal unimolecular decomposition of t-butoxy radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1677– 1683.

Folkins, I. and Chatfield, R., 2000: Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposhere at high NO*x* , *J. Geophys. Res.* **105** (D9), 11585–11599.

Frost, R. J., Green, D. S., Osborn, M. K., and Smith, I. W.M, 1986: Time-resolved vibrational chemiluminescence: Rate constants for the reactions of F atoms with H_2O and HCN, and for the relaxation of HF(v = 1) by H_2O and HCN, *Int. J. Chem. Kinet.* **18**, 885.

Gierczak, T. and Ravishankara, A. R., 2000: Kinetics of the reaction of hydroxyl radicals with acetone, 16th International Symposium on Gas Kinetics, Poster PB13, July 23–27, Cambridge, U.K.

Gomez N., Hénon, E., Bohr, F., and Devolder, P., 2001: Rate constants for the reactions of CH3O with cyclohexane, cyclohexene and 1,4-cyclohexadiene: Variable temperature experiments and theoretical comparison of addition and H-abstraction channels, *J. Phys. Chem. A* **105**, 11204.

Henon E., Canneaux S., Bohr F., and Dóbé S., 2003: Features of the PES for the reaction of OH + acetone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 333–341.

Le Calvé, S., Hitier, D., Le Bras G., and Mellouki, A., 1998: Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4579–4584.

Nielsen, O. J., Johnson, M. S., Wallington, T. J., Christensen, L. K., and Platz, J., 2002: UV absorption spectrum 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.* **34**, 283–291.

Olsson, B. E.R., Hallquist, M., Ljungstrom, E., and Davidsson, I., 1997: A kinetic study of chlorine radical reactions with ketones by laser photolysis technique, *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 195–201.

Orlando J. J., Tyndall G. S., Vereechen L., and Peeters J., 2000: The atmospheric chemistry of the acetonoxy radical, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11578.

Smith, D. J., Setser, D. W., Kim, K. C., and Bogan, D. J., 1977: HF infrared chemiluminescence. Relative rate constants for hydrogen abstraction from hydrocarbons, substituted methanes, and inorganic hydrides, *J. Phys. Chem.* **81**, 898.

Smith I. W. M. and Ravishankara, A. R., 2002: Role of hydrogen-bonded intermediates in the bimolecular reactions of the hydroxyl radical, *J.Phys. Chem. A* **106**, 4798–4807.

Tyndall, G. S., Orlando, J. J., Wallington, T. J., Hurley, M. D., Goto, M., and Kawasaki, M., 2002: Mechanism of the reaction of OH radicals with acetone and acetaldehyde at 251 and 296K, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2189–2193.

Vandenberk, S., Vereecken, L., and Peeters, J., 2002: The acetic acid forming channel in the acetone + OH reaction: A combined experimental and theoretical investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys* **4**, 461–466.

Vasvari, G., Szilagyi, I., Bencsura, A., Dobè, S., Berces, T., Henon, E., Canneaux S., and Bohr, F., 2001: Reaction and complex formation between OH radical and acetone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 551–555.

Wallington, T. J. and Kurylo, M. J., 1987: 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.* **91**, 5050–5054.

Wallington, T. J., Andino, J. M., Ball, J. C., and Japar, S. M., 1990: Fourier transform infrared studies of the reaction of Cl atoms with PAN, PPN, CH3OOH, HCOOH, CH3COCH3 and CH3COC2H5 at 295±2 K, *J. Atmos. Chem.* **10**, 301.

Wollenhaupt, M. and Crowley, J. N., 2000: Kinetic study of the reactions CH3+NO2 □¨ Products, CH3O+NO2 □¨ products and OH + CH3C(O)CH3 □¨ CH3C(O)OH + CH3, over a range of temperature and pressure, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6429–6438.

Wollenhaupt, M., Carl, S. A., Horowitz, A., and Crowley J. N., 2000: Rate coefficients for the reaction of OH with acetone between 202 and 395K, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2698–2705.

B

CMD-2002 Paris, 9-11 September 2002 – Proceedings 43

Reaction of OH + acetone: direct time resolved determination of the branching at 298K (GPP3)

Estelle Turpin, Eric Delbos, Christa Fittschen, and Pascal Devolder
Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A),
UMR CNRS 8522 and Fédération de Recherche CERLA CNRS FR 2416
Université de Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Abstract

We have determined the 1-methylvinoxy ($CH_3C(O)CH_2$) radical yield for the reaction of acetone with OH radical relative to the 1-methylvinoxy yields for the reactions of F- and Cl atoms with acetone using the Discharge Flow technique. The 1-methylvinoxy radical has been monitored by LIF at short reaction times in the systems: OH + acetone (R1), F + acetone (R2), and Cl + acetone (R3). From these measurements we have deduced the branching ratio for the 1-methyl vinoxy radical formation in the title reaction to be in the range $0.85 \leq R \leq 1$.

Introduction

Recent results (Folkins and Chatfield, 2000) have highlighted the importance of various oxygenated COV (including acetone, formic and acetic acids) for the mixing ratio of OH + HO2 in the upper troposphere / lower stratosphere (UTLS). Concerning the fate of acetone, two main sinks are involved: solar photolysis and reaction with OH. Until recently, the role of OH reaction was believed negligible for acetone degradation at UTLS temperatures since available data above room temperature indicated that its rate constant was decreasing monotonically with temperature; however, two recent series of observations have increased the expected importance of this reaction for two reasons:
(i) its rate constant with OH exhibits a negative temperature coefficient below 298K, with a possible increase below 250K [Wollenhaupt et al, 2000], [Gierczak and Ravishankara, 2000].
(ii) two experimental studies [Vasvari et al, 2001], [Wollenhaupt and Crowley, 2000] concluded that the reaction proceeds at room temperature via two different pathways of equal importance:

Abstraction: $OH + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_3C(O)CH_2 + H_2O$ $\mathbf{k_{1a}}$

Addition-elimination: $OH+CH_3C(O)CH_3 \rightarrow HOC(CH_3)_2O^\circ \rightarrow CH_3+CH_3C(O)OH$ $\mathbf{k_{1b}}$

Both observations have been tentatively assigned to a change in the reaction mechanism though calculations by the same authors [Vasvari et al, 2001] and by [Vandenberk et al, 2002] show that the barrier for the abstraction pathway is much lower than the addition-elimination one. On the other hand, the importance of pathway (R1b) has been questioned in two very recent experimental studies by [Tyndall et al, 2002] and [Vandenberk et al, 2002], which failed to detect any acetic acid.

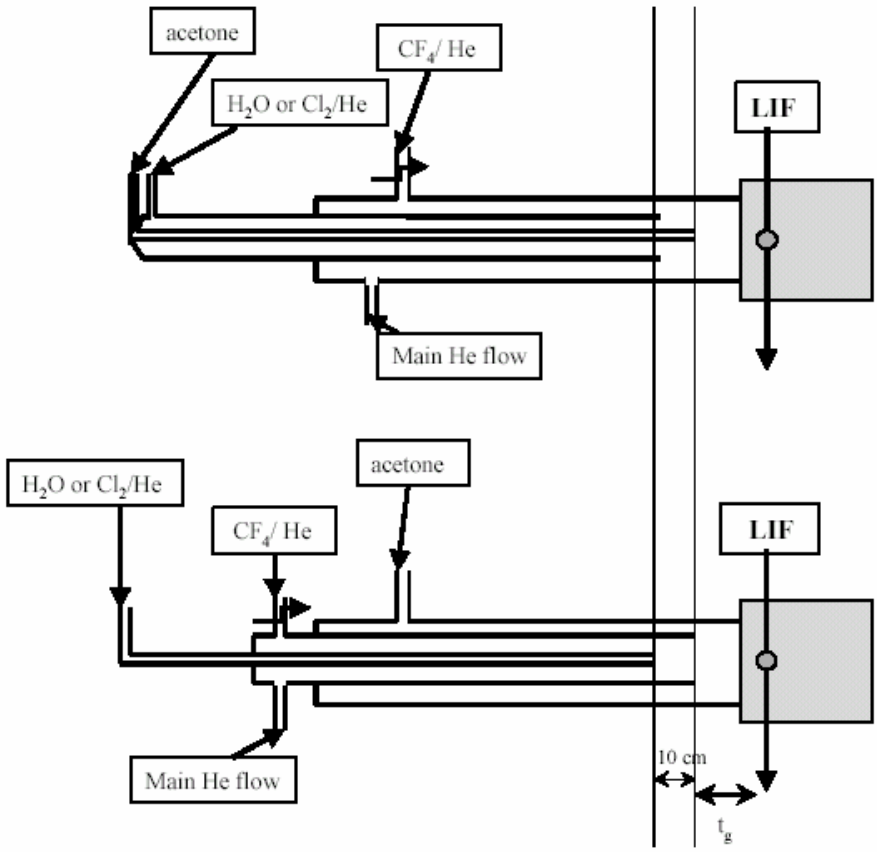
Furthermore, the observation of a large primary isotope effect [Smith and Ravishankara, 2002] is in better agreement with a major, if not unique contribution of pathway (1a). At last, a negative temperature coefficient has been associated with the formation of H-bonded complexes in the entrance channel [Vasvari et al, 2001], [Smith and Ravishankara, 2002].

We have thus decided to investigate this reaction and determine the branching ratio by the fast flow technique coupled to a detection of 1-methylvinoxy radicals by Laser Induced Fluorescence (LIF).

Experiment

Experiments have been performed using two different configurations of the discharge flow
technique (figure 1):

- coupled to a detection of 1-methylvinoxy radicals (noted MV in the following) by laser induced fluorescence LIF (λ_{exc}=342.9nm, λ_{det}>360nm). The pressure in the flow tube is measured at the LIF detection cell and an average "corrected" pressure is calculated using the Poiseuille law in the middle of the reaction distance zg. The flow velocity vc was typically around 5000 cm s $^{-1}$. Acetone is directly pumped from degassed liquid immersed in a thermostated bath and its flowrate is regulated by a needle valve. Flow rates for Acetone, H2O and Cl2/He mixtures are determined by diverting the flow to a calibrated volume and measuring the rate of pressure increase. All other flows (CF4/ He mixture, He as bath gas) are measured with mass flow controllers.



MV radicals have been generated by either one of the following reactions :

(R1a) $OH + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow {}^{\circ}CH_2C(O)CH_3 + H_2O$ k_{1a}

(R2) $F + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow {}^{\circ}CH_2C(O)CH_3 + HF$ k_2

(R3) $Cl + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow {}^{\circ}CH_2C(O)CH_3 + HCl$ k_3

F atoms are generated by a microwave discharge in the CF_4 / He mixtures; for generation of OH radicals or Cl atoms the following fast titration reactions have been employed:

(R4) $F + H_2O \rightarrow OH + FH$ k4

(R5) $F + Cl_2 \rightarrow FCl + Cl$ k5

Rate constants for these reactions are $k_4=1.3\times10^{-11}$ cm^3s^{-1} [Frost et al, 1986] and $k_5=1.6\times10^{-10}$ cm^3s^{-1} [Appelman and Clyne, 1975]. To estimate the influence of the mixing time between acetone and reactive species (F or OH), we have used two different configurations (figure 1):

(i) fixed discharge: the microwave discharge is fixed to the main flow tube, which contains a movable double injector fitted with a smaller central injector 10 cm longer than the main injector: Cl2/He or H2O flows run within the main injector, while acetone is added downstream through the longer central one. In this configuration, the small flow of acetone exits along the central axis while the large F/He flow is concentric.

(ii) movable discharge: the microwave discharge is fixed to a movable main injector (external diameter 16 mm) in which was inserted a second smaller injector (external diameter 6mm), ending 10 cm before the main injector. F-atoms are generated in the discharge, traveling along the main injector. Cl_2/He or water vapor is added through the small central injector, allowing (R4) or (R5) to take place along the last 10cm of the main injector before mixing with acetone which was flown in the main flow tube. Since the entire He bath gas is flown inside the main injector, mixing occurs between a large central flow of F (or OH or Cl)/He mixture with a small concentric slow flow of acetone.

Principle of the method

The determination of the branching ratio R:

$$R = k_{1a} / (k_{1a}+k_{1b})$$

is based on the measurements of the ratio r of two MV signals at the same fixed reaction time and generated by two equal concentrations of respectively OH and F:

$$r = [MV_{OH}] / [MV_F].$$

Experimental conditions are such that (R1) is not completed and [MV] depends on both acetone concentration [Ac] and reaction time tr. As a consequence, our data derivation protocol, which is detailed in the following paragraph, is not so straightforward as in classical flow tube studies. The advantage is that the importance of possible secondary reactions, i.e. radical-radical, is reduced.

Establishment of the basic relationships

With the injector in a fixed position, i.e. fixed reaction time t_r, and constant acetone concentration [Ac], MV is generated by either (R1a) (with excess H_2O added) or (R2) (no H_2O) and the resulting LIF intensities are alternatively measured. Since acetone is in large excess (pseudo-first order conditions), these fluorescence intensities are proportional to the respective MV concentrations at t_r:

$$[MV_{OH}]t_r = R\,[OH]_0\,(1-\exp(-k_1[Ac]\,t_r)) \quad (1)$$

$$[MV_F]t_r = R_F\,[F]_0\,(1-\exp(-(k_2[Ac]t_r)) \quad (2)$$

$[F]_0$ and $[OH]_0$ are the initial concentrations of F atoms and OH radicals, respectively.
Since (R2) is very fast ($k_2\approx10^{-10}$ cm^3s^{-1}, [Smith et al, 1977]), it can be considered as completed under our experimental conditions: ($[Ac]>5\times10^{13}$ molecule cm^{-3}, $t_r \geq 1$ ms)); it is also easily checked that $[MV_F]$ is indeed on a plateau by varying the reaction distance in preliminary experiments. Provided moreover that the titration reaction is stoechiometric, one obtains $[OH]_0 = [F]_0$ and $[MV_F] = R_F \times [F]_0$

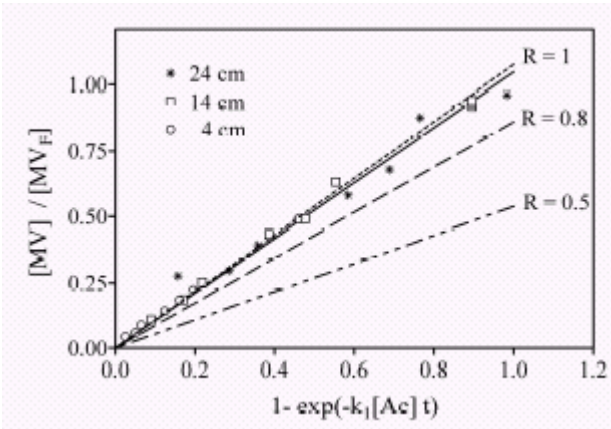
and thus :

$$[MV_{OH}]t_r / [MV_F] = R/R_F \times (1-\exp(-k_1[Ac]t_r)) \quad (3)$$

$$r = R/R_F \times (1-\exp(-k_1[Ac]t_r)) \quad (3)$$

with $r = [MV_{OH}]t_r / [MV_F]$

Since k_1 is well known and both [Ac] and t_r are measured, equation *(3)* allows the determination of R/R_F from a simple ratio r of two signals: by varying [Ac] at a fixed reaction time, $[MV_{OH}]t_r$, and thus r, should increase linearly with $(1-\exp(-k_1[Ac]t_r)$, the slope being the ratio R/R_F. This value corresponds to a lower limit of the branching ratio for (R1a), since a MV yield in (R2) of R_F=0.93 increases R. The value of k_1 has been measured several times, we have adopted for the interpretation of our experiments the average of various recent room temperature determinations [Wollenhaupt et al, 2000], [Le Calvé et.al., 1998], [Vasvari et.al., 2001]]: $k_1 = 1.8 \times 10^{-13}$ cm^3 s^{-1}.



This is the basis of our method, which is illustrated by an example of a plot of equation *(3)* in figure 2. To estimate systematic errors, especially those linked to the reaction time and to possible radical radical reactions, experiments have been performed at several reaction distances (4, 14, 24 and 34cm). Before presenting and discussing our results, a few tests have been performed to demonstrate the validity of our approach.

In the example (figure 2) the linear regression has been forced through zero since no LIF signal should be present at zero reaction time. Also displayed in this figure are the theoretical lines corresponding to branching ratios of R = 1, 0.8 and 0.5 (since R_F = 0.93, the line corresponding to R=1 ends for $(1-\exp(-k_1[Ac]t_r)$ = 1 at $[MV_{OH}]t_r/[MV_F]$ = 1.07 and not at 1, same for the others). The slope for the experiment displayed in figure 2 is (1.04 ± 0.02) and taking into account R_F=0.93 we obtain R = 0.97±0.02. The given uncertainty is statistical only, an estimation of the other classical uncertainties usually admitted in flow tube experiments, in this case mainly deduction of the absolute reaction time, induces an uncertainty range of ±0.07. The average value obtained by all our experiments is R = (0.93±0.07).

As can be seen in figure *2*, a value of R = 0.5 can never be reconciled with our experimental data. And this is true for all our experiments, in the entire range of experimental conditions. This is rather puzzling since our experimental technique is the same than the one used by [Vasvari et al, 2001] who certainly performed the measurements very carefully. The difference is that we worked at short reaction times (a few milliseconds), allowing the reaction to progress only partially, while [Vasvari et al, 2001] measured the signal intensities after reaction is completed. They also performed kinetic experiments and observed the OH-consumption and MV-formation simultaneously and deduced the same low branching ratio from modeling these signals. [Tyndall et al, 2002] and [Vandenberck et al, 2002] suggested that secondary reactions (MV self reaction or with OH) could play a role, this is apparently supported by our results. We have not performed experiments in the conditions of [Vasvari et al, 2001] to further check this hypothesis. [Wollenhaupt and Crowley 2000] also deduced a value of R=(0.5±0.1) for the abstraction pathway. These authors did not monitor MV, but one of the products of the addition-elimination pathway

(R1b), CH_3 radical. This radical has been detected indirectly by LIF monitoring of CH_3O after transformation through the fast titration reaction $CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3O + NO$. Though various checks have been performed by the authors, it is obvious that their chemical system is more complex and that their technique is not as straightforward as the present one.

Conclusion

We have determined the branching ratio for the formation of MV in the reaction of OH radical with acetone at (298±3) K and a pressure of 1 Torr. Under the assumption of a branching ratio of 1 (for the same radical) for the reaction Cl + acetone, the average of all our experiments gives R = 0.93±0.07. The global uncertainty is the result of uncertainties for the reaction time t_r (the main source of error) and usual uncertainties in classical discharge flow kinetic measurements (pressure, flow rates). Our result is clearly in contradiction with the "low" value of R≈0.50 reported in [Vasvari et.al., 2001] and [Wollenhaupt and Crowley, 2000] and favors the "high" value of R≈1 determined in two recent studies [Vandenberk et.al. 2002], [Tyndall et.al., 2002]. It is worth reminding that the two studies favoring a value of R close to 1 are indirect since based on measuring the yield of the expected product of the other pathway: acetic acid. From the absence of any signal, an upper limit for the yield of acetic acid has been proposed by these authors: R_0.05 [Vandenberk et.al. 2002], R_0.1 [Tyndall et.al., 2002].

References

Appelman, E.H. and Clyne, M.A.A., *J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1*, **71**, 2072-2085 (1975)
Folkins, I. and Chatfield, R., *J. Geophys. Res*., **105**, D9, 11585-11599 (2000)
Frost, R.J., Green, D.S., Osborn, M.K., Smith, I.W.M, *Int.J.Chem.Kinet*, **18**, 885 (1986)
Gierczak, T. and Ravishankara, A.R., *16th International Symposium on Gas Kinetics*, Poster PB13, July 23rd-
27th, Cambridge (UK) (2000)
Le Calvé, S., Hitier, D., Le Bras G., Mellouki, A., *J.Phys. Chem. A, 102*, 4579-4584 (1998)
Nielsen, O.J., Johnson, M.S., Wallington, T.J., Christensen, L.K., Platz, J., *Int.J.Chem.Kinet*., **34**, 283-291
(2002)
Olsson,B.E.R., Hallquist,M., Ljungstrom,E., Davidsson,I., *Int. J. Chem. Kinet*. **29**, 195-201 (1997)
Smith,D.J., Setser,D.W., Kim,K.C., Bogan,D.J., *J. Phys. Chem*. **81**, 898 (1977)
Smith I.W.M. and Ravishankara, A.R., *J.Phys. Chem. A*., **106**, 4798-4807 (2002)
Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Wallington, T.J., Hurley, M.D., Goto, M. and Kawasaki, M
Phys.Chem.Chem.Phys., **4**, 2189-2193 (2002)
Vandenberk, S., Vereecken, L. and Peeters, J., :*Phys.Chem.Chem.Phys*, **4**, 461-466 (2002)
Vasvari, G., Szilayi, I., Bencsura, A., Dobè, S., Berces, T., Henon, E., Canneaux S. and Bohr, F., *Phys.Chem.Chem.Phys*, **3**, 551-555 (2001)
Wallington, T.J., Kurylo, M.J., *J.Phys. Chem*., **91**, 5050-5054 (1987)
Wallington,T.J., Andino,J.M., Ball,J.C., Japar,S.M., *J. Atmos. Chem*, **10**, 301 (1990)
Wollenhaupt, M. Crowley, J.N., *J.Phys. Chem. A,* **104**, 6429-6438 (2000)
Wollenhaupt, M., Carl, S.A., Horowitz, A. Crowley J.N., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2698-2705 (2000)

C

18ème réunion annuelle du groupe de cinétique et photochimie, 2et 3 Juin 2003, Orléans

DÉTERMINATION DU RAPPORT DE BRANCHEMENT DE LA RÉACTION ENTRE L'ACETONE ET LES RADICAUX HYDROXYLES.

Estelle TURPIN[1,2], Christa FITTSCHEN[1], Alexandre TOMAS[2], Pascal DEVOLDER[1]

[1] Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère
UMR CNRS 8522 , USTL
59650 Villeneuve d'Ascq
[2] Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement,
941 rue Charles Bourseul,
59500 Douai
turpin@ensm-douai.fr

Des mesures récentes [1] ont montré des concentrations assez élevées en acétone dans l'atmosphère (≈ 1 ppbv). Les deux principales voies de dégradation de l'acétone sont sa photo-décomposition et sa réaction avec le radical OH°[2]. A température ambiante et dans la basse troposphère, la réaction entre l'acétone et les radicaux OH° devient la voie majoritaire de dégradation dans l'atmosphère. La dégradation finale de l'acétone engendre la production d'ozone [3].

L'étude de la réaction entre l'acétone et les radicaux hydroxyles a déjà fait l'objet de nombreuses publications dont certaines très récentes.

acétone + OH° → produits (réaction 1)

La constante de vitesse à température ambiante de la réaction (1) est bien connue et vaut $1{,}8 \times 10^{-13}$ $cm^3\ s^{-1}$. Il a été montré récemment que cette constante de vitesse présentait un comportement non-Arrhénius à basse température [4]. Cette observation implique que la réaction d'abstraction n'est plus l'unique voie de dégradation de l'acétone par les radicaux OH°. Une seconde voie de dégradation menant à la formation d'acide acétique a donc été recherchée [5], et la voie d'addition–élimination a été proposée.

Abstraction **OH° + acétone → $CH_3C(O)CH_2°$ + H_2O** **(k_{1a})**
Addition-élimination **→ …→ CH_3 + acide acétique** **(k_{1b})**

Dans ce travail, la détermination du rapport de branchement $k_{1a}/(k_{1a}+k_{1b})$ a été effectuée, en utilisant la technique du tube à écoulement rapide et en mesurant la quantité de $CH_3C(O)CH_2°$ produit par la voie 1a par FIL. La méthode d'analyse consiste à comparer les signaux de fluorescence du $CH_3C(O)CH_2°$ produits par la réaction avec le fluor (100% d'abstraction) et ceux produits par la réaction (1). En moyennant la totalité des rapports de branchement déterminés dans des conditions similaires, un rapport de branchement moyen de 0,9 ± 0,1 est obtenu pour la réaction OH° + acétone → $CH_3C(O)CH_2°$ + H_2O.

D'autre part, une étude en chambre de simulation atmosphérique a été entreprise afin de déterminer la quantité d'acide acétique produit par la voie 1b. L'enceinte réactionnelle est constituée d'un sac téflon de contenance égale à 270 L couplée à un GC-IRTF-FID. Une reconnaissance puis une quantification des produits formés lors de la réaction acétone + OH°

sont effectuées. Cette étude est la première à être réalisée en chambre souple (téflon). Une quantification précise de la concentration en acide acétique, permet de calculer le rapport de branchement de la réaction (1). Ce rapport de branchement a pour expression :

r = [concentration en acide acétique formé] / [concentration en acétone consommé]

Les résultats préliminaires de ces expériences montrent que de l'acide acétique est formé. C'est la première fois qu'une observation directe de la formation d'acide acétique est réalisée lors de la réaction acétone + OH°. La suite de cette étude vise à mieux comprendre le mécanisme de formation de l'acide acétique.

[1] : Jacob DJ et al, *J. Geophys. Res. Atm.,* **2002**, 107,10,694
[2] : Gierczak T et al, *Chemical Physics,* **1998**, 231, 229-244
[3] : Folkins I et al, *J. Geophys. Res.,* **2000,** 105, D9, 11585-11599
[4] : Wollenhaupt M et al, *J.Phys.Chem.A.,* **2000**, 104, 2695-2705
[5] : Vasvari G et al, *Phys.Chem.Chem.Phys.,* **2001**, 3, 551-555

D

Gas-Phase Reactions of the OH Radicals with Catechol

Estelle Turpin [1,2], Alexandre Tomas [1], Christa Fittschen [2], Nadine Locoge [1], Pascal Devolder [2]

[1] Ecole des Mines de Douai, département Chimie-Environnement, 941, rue Charles Bourseul, 59500 Douai, France
[2] Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, USTL, CNRS UMR 8522 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Catechol or 1,2-dihydroxybenzene is a strong mutagenic and carcinogenic aromatic compound like benzene and has many sources. As primary emission sources, one can mention the chemical industry, in which catechol is used as antioxidant in many applications, as well as the photographic and cosmetic industries. It was also found in cigarette smoke. Yet, secondary emissions represent a major source, as the catechol is the major degradation product in the reaction of phenol with OH radicals (Olariu et al., 2002; Berndt et Böge, 2003). Because it is now recognised that phenol is the main primary degradation product in the benzene + OH reaction (Berndt et Böge, 2001; Volkamer et al., 2002), it follows that catechol is one of the most important ring-retaining product in the benzene OH-oxidation. As available literature data on the catechol atmospheric chemistry are very scarce (Olariu et al., 2000; Tomas et al., 2003), supplementary laboratory investigations on the atmospheric chemistry of this compound are needed in order to evaluate its environmental impact.

Reaction kinetics of catechol with OH radicals and Cl atoms were first investigated using a flexible Teflon smog chamber of about 300 L. OH radicals and Cl atoms were generated by the photolysis of CH_3ONO and Cl_2, respectively. Relative rate method was used to determine room temperature rate coefficients. Gas-phase reactants were sampled on activated charcoal cartridges and analysed by GC - FTIR technique. Rate coefficient values obtained (in units of cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}) at (298 ± 2) K are $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ for the OH reaction and $(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-10}$ for the Cl reaction. In a second part, experiments intending to identify the reaction products for both reactions were performed using the same setup as for the kinetic experiments. These two types of experiments aimed at differentiating the abstraction and the addition pathways in the first oxidation step. Preliminary results are presented and a mechanism for the reaction of OH with catechol is tentatively proposed.

References

Berndt T., Böge O. (2001), Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 4946-4959
Berndt T., Böge O. (2003), Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 342-350
Olariu R.I., Barnes I., Becker K.H., Klotz B. (2000) Int. J. Chem. Kin. 32, 696-702
Olariu R.I., Klotz B., Barnes I., Becker K.H., Mocanu R. (2002) Atmos. Environ. 36, 3685-3697
Tomas A., Olariu R.I., Barnes I., Becker K.H. (2003) Int. J. Chem. Kin. 35, 223-230
Volkamer R., Klotz B., Barnes I., Imamura T., Wirtz K., Washida N., Becker K.H., Platt U. (2002) Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1598-1610

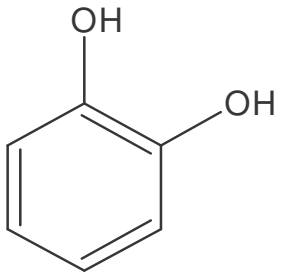
E

Réaction en phase gazeuse du catéchol avec les radicaux OH

Estelle Turpin [1,2], Alexandre Tomas [1], Christa Fittschen [2], Nadine Locoge [1], Pascal Devolder [2]

1 Ecole des Mines de Douai, département Chimie-Environnement, 941, rue Charles Bourseul, 59500 Douai, France
2 Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, USTL, CNRS UMR 8522 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Le catéchol (ou 1,2-dihydroxybenzène) est un composé aromatique oxygéné cancérigène et mutagène.



catéchol

Ce composé a comme sources d'émission primaires les industries chimiques (photographie, cosmétique). Les sources secondaires principales du catechol sont les dégradations de composés émis par les échappements automobiles. En effet, le catéchol est le produit majoritaire de la dégradation du phénol par les radicaux OH *(Berndt et Böge, 2003 ; Olariu et al., 2002)*. De plus, il est reconnu que le phénol est le produit majoritaire de la dégradation du benzène avec ces même radicaux *(Berndt et Böge, 2001 ; Volkamer et al., 2002)*. Donc le catéchol est le plus important produit de la dégradation du benzène par les radicaux OH.

Les données des cinétiques et mécanismes de dégradation du catéchol dans l'atmosphère sont peu nombreuses et récentes *(Olariu et al, 2000 ; Tomas et al, 2003)*. Des informations supplémentaires pour évaluer son impact environnemental sont nécessaires.

Dans un premier temps, les cinétiques de réactions du catechol avec les radicaux OH et les atomes de chlore ont été étudiées en chambre de simulation atmosphérique en téflon. Les radicaux OH et les atomes de chlore sont produits par photolyse respectivement de CH_3ONO et de Cl_2. La méthode de cinétique relative a été employée pour déterminer les constantes de vitesse à température ambiante. Les prélèvements des échantillons gazeux s'effectuent sur cartouches de charbon actif. Ces cartouches sont analysées par l'intermédiaire d'un thermodésorbeur couplé à un GC-IRTF. Les constantes de vitesse obtenues à température ambiante (en cm^3 $molécules^{-1}$ s^{-1}) sont : $k_{(OH+catechol)} = (1,1 \pm 0,2)\ 10^{-10}$ et $k_{(Cl+catechol)} = (3,8 \pm 0,4)\ 10^{-10}$.
Dans un second temps, l'étude des produits de réaction a été abordée. Les premiers résultats concernant leur identification par GC- IRTF et GC- MS seront présentés.

Références

Berndt T., Böge O. (2001), Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 4946-4959
Berndt T., Böge O. (2003), Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 342-350
Olariu R.I., Barnes I., Becker K.H., Klotz B. (2000) Int. J. Chem. Kin. 32, 696-702
Olariu R.I., Klotz B., Barnes I., Becker K.H., Mocanu R. (2002) Atmos. Environ. 36, 3685-3697
Tomas A., Olariu R.I., Barnes I., Becker K.H. (2003) Int. J. Chem. Kin. 35, 223-230
Volkamer R., Klotz B., Barnes I., Imamura T., Wirtz K., Washida N., Becker K.H., Platt U. (2002) Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1598-1610

ANNEXE 4 : SYNTHÈSE DU MÉTHYLNITRITE

On introduit dans un premier temps 14 g de $NaNO_2$ dans un ballon en verre, on dissout ce sel dans 40 mL d'un mélange eau / méthanol à 1 : 1. Puis on ajoute au goutte à goutte 20 mL d'un second mélange acide sulfurique (95%) / eau à 1 : 1. Le ballon est refroidi dans un bain eau – glace de façon à absorber la chaleur de la réaction exothermique entre la phase aqueuse et l'acide sulfurique.

Le méthylnitrite gazeux formé est transporté par un courant d'Hélium (30 mL/min) à travers un piège de chlorure de calcium afin de déshydrater ce flux gazeux, puis il est condensé à environ – 50°C grâce à l'utilisation d'un mélange éthanol / N_2 liquide.

Lors de la réaction tout le montage est recouvert de papier aluminium afin d'éviter la photolyse du méthylnitrite par la lumière extérieure.

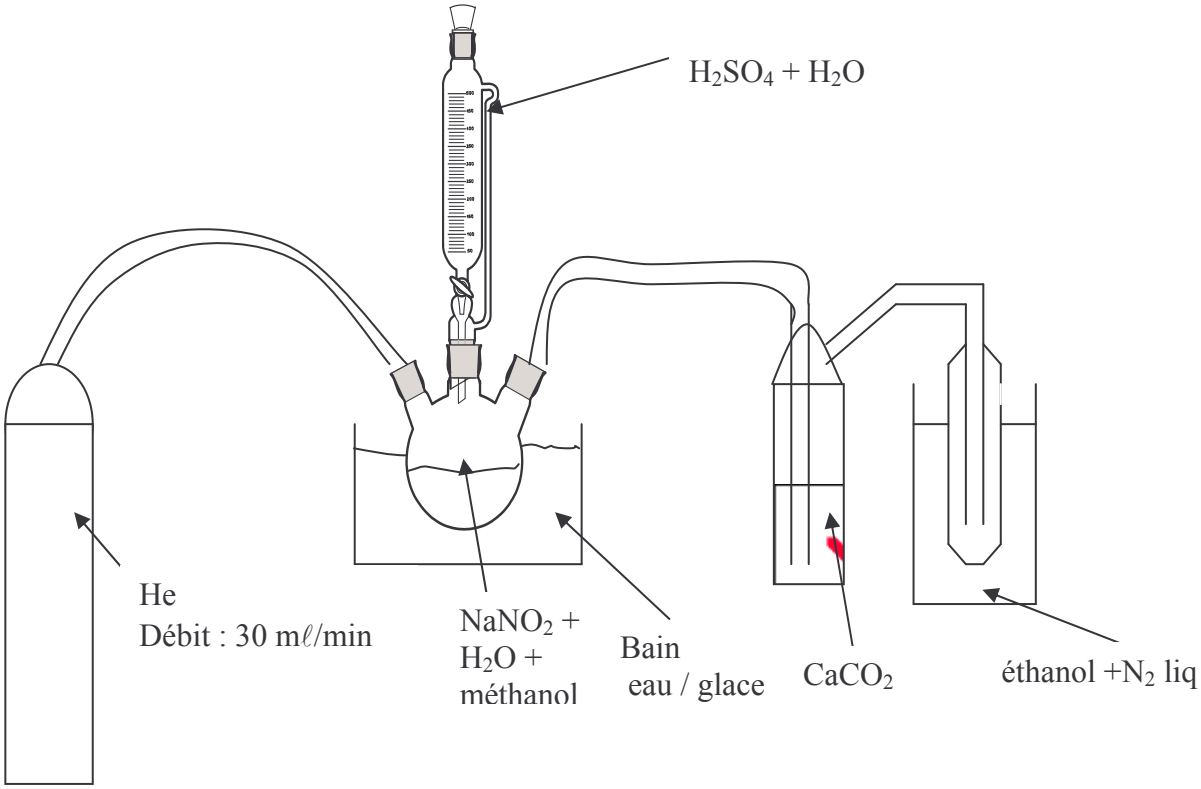


Schéma du montage pour la synthèse de méthylnitrite

ANNEXE 5 : SYNTHÈSE DE HONO

On introduit dans un premier temps 1 g de $NaNO_2$ dans un ballon en verre, on dissout ce sel dans 10 mL eau. Puis on ajoute au goutte à goutte 20 mL d'un second mélange acide sulfurique (95%) / eau à 1 : 9. Le ballon est refroidi dans un bain eau – glace de façon à absorber la chaleur de la réaction exothermique entre la phase aqueuse et l'acide sulfurique.

Le HONO gazeux formé est transporté par un courant d'Hélium (30 mL/min) à travers un piège de chlorure de calcium afin de déshydrater ce flux gazeux, puis il est envoyé directement dans l'enceinte réactionnelle.

Lors de la réaction tout le montage est recouvert de papier aluminium afin d'éviter la photolyse du HONO par la lumière extérieure.

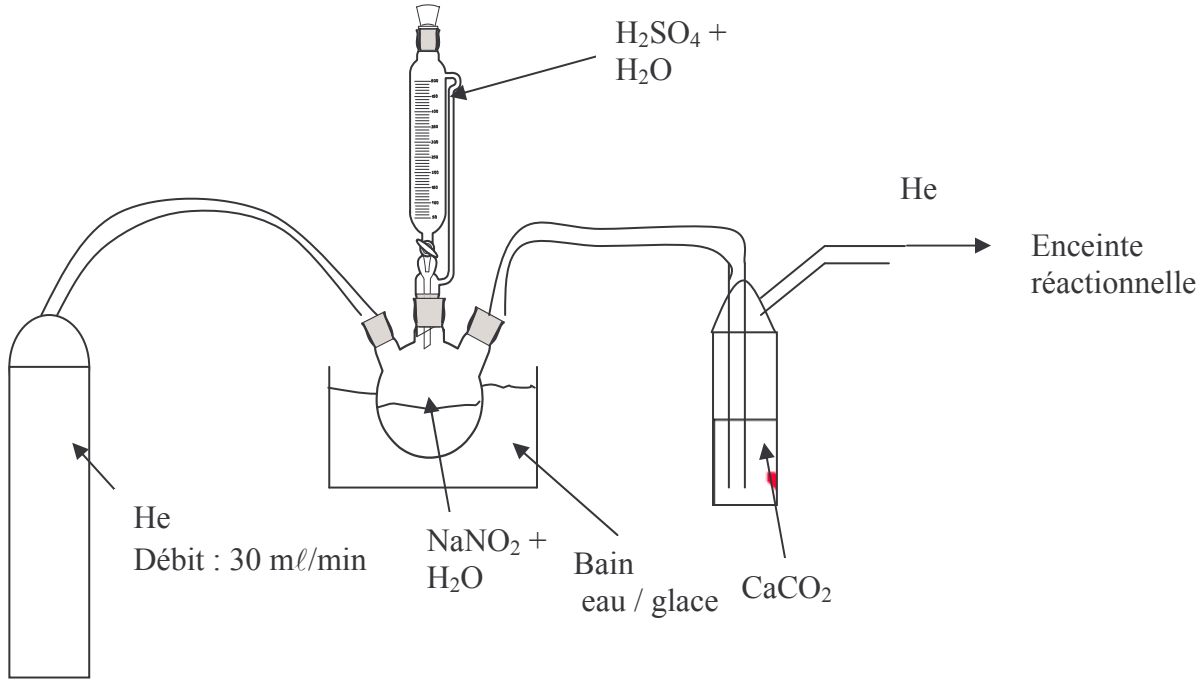


Schéma du montage pour la synthèse de HONO

ANNEXE 6 : CALCUL D'INCERTITUDE

L'incertitude globale sur les constantes de vitesse calculée dépend de deux autres incertitudes : **l'incertitude statistique et l'incertitude systématique**.

Elle est calculée suivant la méthode des propagations d'erreurs :

Incertitude globale = $\sqrt{\sum(\text{incertitude})^2}$

L'incertitude statistique est calculée comme étant l'incertitude égale à deux l'erreur-type sur le coefficient de la régression linéaire. L'erreur-type est donnée pour un intervalle de confiance de 95%.

Elle est calculée de la façon suivante :

Incertitude statistique = $\dfrac{2 \times \text{erreur} - \text{type}}{\text{coefficient de la pente}} \times 100$

- **Réaction phénol + OH° :**

coefficient de la pente : 0,4829 ; erreur-type à 95% sur le coefficient de la pente : 0,018

➔ 7,5 % d'incertitude sur le coefficient de la pente pour un intervalle de confiance de 95%.

- **Réaction catéchol + OH° sans NO :**

Coefficient de la pente : 1,3858 ; erreur-type à 95% sur le coefficient de la pente : 0,038

➔ 5,5 % d'incertitude sur le coefficient de la pente pour un intervalle de confiance de 95%.

- **Réaction catéchol + OH° avec NO :**

Coefficient de la pente : 1,1032; erreur-type à 95% sur le coefficient de la pente : 0,047

➔ 8,5 % d'incertitude sur le coefficient de la pente pour un intervalle de confiance de 95%.

- **Réaction catéchol + Cl :**

Coefficient de la pente : 1,3662 ; erreur-type à 95% sur le coefficient de la pente : 0,057

➔ 8,3 % d'incertitude sur le coefficient de la pente pour un intervalle de confiance de 95%.

L'incertitude systématique est calculée suivant la méthode des propagations d'erreur et dépend de l'incertitude sur les constantes de vitesse de référence et de l'incertitude sur la valeur des concentrations.

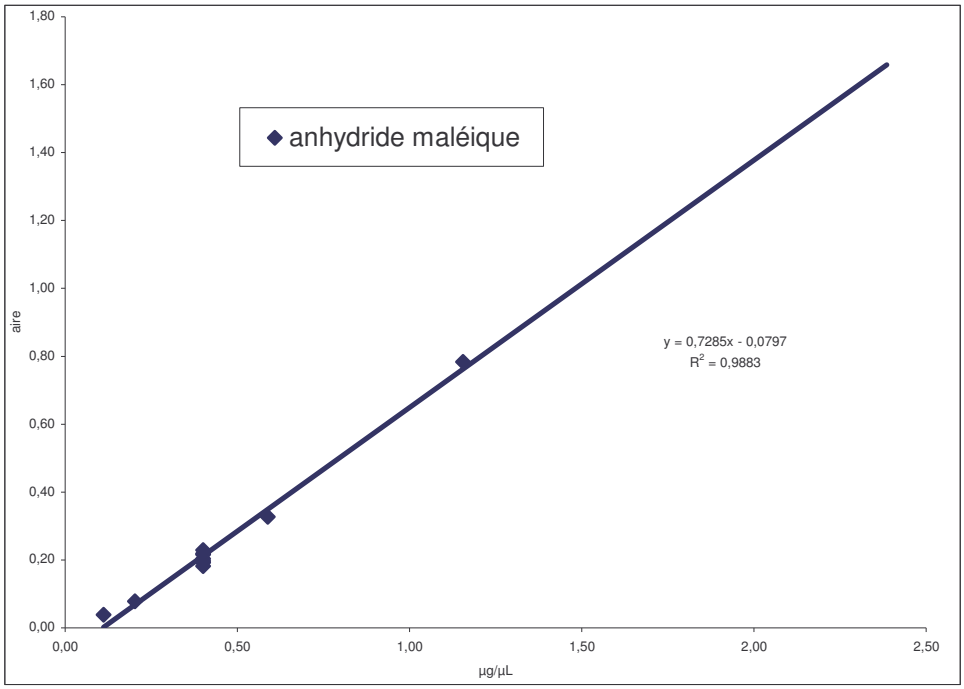
L'incertitude sur les constantes de vitesse est calculée de la façon suivante :

Soit une constante de vitesse $k_x = a \pm b$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$, l'incertitude sur cette constante de vitesse sera $\frac{b}{a} \times 100$.

L'incertitude sur les concentrations est de 10%, elle est calculée suivant la méthode des propagations d'erreur en tenant compte de la mesure de la répétabilité de l'aire (7%) et de la répétabilité au niveau du prélèvement et de l'analyse (7%).

ANNEXE 7 : ETALONNAGE ET LIMITE DE DÉTECTION DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE

AM	pour des injections de 400 µg/µL
moyenne	0,20557143
ecartype	0,01660178
LD (aire)	0,04067436
LD (µg)	0,16523591
LD (ppmv)	0,06846521



La droite d'étalonnage de l'anhydride maléique est linéaire et permet donc sa quantification. La limite de détection de l'anhydride maléique pour 7 injections successives d'une solution à 400 µg.µL-1 est de 0,165 µg au détecteur.

ANNEXE 8 : TABLEAU DE SIMULATION UTILISÉ LORS DE LA RÉACTION PHÉNOL + OH.

$[phénol]_0$	7,65E+14	k(phOH+ OH)	2,7E-11	calvert et al, 2002
		k(2nitrophOH + OH)	2,80E-05	**3,00%**
$[OH°]_0$	2,55 10^{7}	k(catechol + OH)	1,04E-10	olariu et al, 2000
		k(p-benzoquinone + OH)	1,80E-05	**3,00%**

tps en s	tps en min	d[phOH]/dt	[phOH]	d[p-benzo] / dt	[p-benzo]	d[2NO2phOH] /dt	[2-NO2phOH]	d[catechol]/dt	[catechol]
0	0	-5,95 10^{11}	7,65 10^{14}	1,61 10^{10}	0,00 10 00	1,61 10^{10}	0,00 10 00	6,44 10^{10}	0
60	1	-5,68 10^{11}	7,30 10^{14}	1,52 10^{10}	1,07 10^{12}	1,53 10^{10}	1,05 10^{12}	5,20 10^{10}	3,35 10^{12}
120	2	-5,42 10^{11}	6,97 10^{14}	1,44 10^{10}	2,07 10^{12}	1,46 10^{10}	2,05 10^{12}	4,17 10^{10}	6,02 10^{12}
180	3	-5,17 10^{11}	6,65 10^{14}	1,36 10^{10}	3,03 10^{12}	1,38 10^{10}	3,01 10^{12}	3,31 10^{10}	8,13 10^{12}
240	4	-4,93 10^{11}	6,35 10^{14}	1,28 10^{10}	3,93 10^{12}	1,32 10^{10}	3,91 10^{12}	2,56 10^{10}	9,91 10^{12}
300	5	-4,71 10^{11}	6,06 10^{14}	1,21 10^{10}	4,78 10^{12}	1,25 10^{10}	4,77 10^{12}	1,93 10^{10}	1,13 10^{13}
360	6	-4,49 10^{11}	5,78 10^{14}	1,14 10^{10}	5,59 10^{12}	1,19 10^{10}	5,59 10^{12}	1,42 10^{10}	1,23 10^{13}
420	7	-4,29 10^{11}	5,52 10^{14}	1,08 10^{10}	6,35 10^{12}	1,13 10^{10}	6,37 10^{12}	9,90 10^{9}	1,30 10^{13}
480	8	-4,09 10^{11}	5,27 10^{14}	1,01 10^{10}	7,07 10^{12}	1,07 10^{10}	7,11 10^{12}	6,39 10^{9}	1,35 10^{13}
540	9	-3,91 10^{11}	5,03 10^{14}	9,53 10^{9}	7,74 10^{12}	1,02 10^{10}	7,81 10^{12}	3,52 10^{9}	1,38 10^{13}
600	10	-3,73 10^{11}	4,80 10^{14}	8,96 10^{9}	8,38 10^{12}	9,66 10^{9}	8,48 10^{12}	1,19 10^{9}	1,39 10^{13}
660	11	-3,56 10^{11}	4,58 10^{14}	8,42 10^{9}	8,98 10^{12}	9,17 10^{9}	9,11 10^{12}	-7,01 10^{8}	1,40 10^{13}
720	12	-3,40 10^{11}	4,37 10^{14}	7,91 10^{9}	9,55 10^{12}	8,70 10^{9}	9,72 10^{12}	-2,22 10^{9}	1,39 10^{13}
780	13	-3,24 10^{11}	4,17 10^{14}	7,41 10^{9}	1,01 10^{13}	8,25 10^{9}	1,03 10^{13}	-3,42 10^{9}	1,37 10^{13}
840	14	-3,09 10^{11}	3,98 10^{14}	6,95 10^{9}	1,06 10^{13}	7,83 10^{9}	1,08 10^{13}	-4,37 10^{9}	1,35 10^{13}
900	15	-2,95 10^{11}	3,80 10^{14}	6,50 10^{9}	1,11 10^{13}	7,42 10^{9}	1,^{13} 10 ^{13}	-5,10 10^{9}	1,32 10^{13}
960	16	-2,82 10^{11}	3,63 10^{14}	6,08 10^{9}	1,15 10^{13}	7,03 10^{9}	1,18 10^{13}	-5,65 10^{9}	1,29 10^{13}
1020	17	-2,69 10^{11}	3,46 10^{14}	5,68 10^{9}	1,18 10^{13}	6,66 10^{9}	1,23 10^{13}	-6,06 10^{9}	1,25 10^{13}
1080	18	-2,57 10^{11}	3,30 10^{14}	5,31 10^{9}	1,22 10^{13}	6,30 10^{9}	1,27 10^{13}	-6,34 10^{9}	1,21 10^{13}
1140	19	-2,45 10^{11}	3,15 10^{14}	4,95 10^{9}	1,25 10^{13}	5,97 10^{9}	1,32 10^{13}	-6,52 10^{9}	1,18 10^{13}
1200	20	-2,34 10^{11}	3,01 10^{14}	4,61 10^{9}	1,28 10^{13}	5,64 10^{9}	1,35 10^{13}	-6,62 10^{9}	1,14 10^{13}
1320	22	-2,^{13} 10 ^{11}	2,74 10^{14}	3,97 10^{9}	1,33 10^{13}	5,04 10^{9}	1,43 10^{13}	-6,64 10^{9}	1,06 10^{13}
1440	24	-1,94 10^{11}	2,50 10^{14}	3,40 10^{9}	1,37 10^{13}	4,50 10^{9}	1,49 10^{13}	-6,48 10^{9}	9,78 10^{12}
1560	26	-1,77 10^{11}	2,28 10^{14}	2,88 10^{9}	1,41 10^{13}	4,00 10^{9}	1,55 10^{13}	-6,20 10^{9}	9,02 10^{12}
1680	28	-1,61 10^{11}	2,07 10^{14}	2,41 10^{9}	1,44 10^{13}	3,55 10^{9}	1,60 10^{13}	-5,87 10^{9}	8,29 10^{12}
1800	30	-1,47 10^{11}	1,89 10^{14}	1,99 10^{9}	1,47 10^{13}	3,^{13} 10 ^{9}	1,65 10^{13}	-5,50 10^{9}	7,61 10^{12}
1950	32,5	-1,30 10^{11}	1,68 10^{14}	1,51 10^{9}	1,50 10^{13}	2,67 10^{9}	1,70 10^{13}	-5,03 10^{9}	6,82 10^{12}
2100	35	-1,16 10^{11}	1,50 10^{14}	1,10 10^{9}	1,51 10^{13}	2,26 10^{9}	1,74 10^{13}	-4,56 10^{9}	6,10 10^{12}
2250	37,5	-1,03 10^{11}	1,33 10^{14}	7,32 10^{8}	1,53 10^{13}	1,90 10^{9}	1,78 10^{13}	-4,11 10^{9}	5,45 10^{12}
2400	40	-9,19 10^{10}	1,18 10^{14}	4,12 10^{8}	1,54 10^{13}	1,57 10^{9}	1,81 10^{13}	-3,70 10^{9}	4,86 10^{12}
2550	42,5	-8,18 10^{10}	1,05 10^{14}	1,33 10^{8}	1,54 10^{13}	1,28 10^{9}	1,83 10^{13}	-3,32 10^{9}	4,34 10^{12}
2700	45	-7,28 10^{10}	9,38 10^{13}	-1,12 10^{8}	1,54 10^{13}	1,03 10^{9}	1,85 10^{13}	-2,97 10^{9}	3,86 10^{12}
3000	50	-5,76 10^{10}	7,43 10^{13}	-5,09 10^{8}	1,53 10^{13}	6,03 10^{8}	1,88 10^{13}	-2,36 10^{9}	3,07 10^{12}
3150	52,5	-5,13 10^{10}	6,61 10^{13}	-6,69 10^{8}	1,52 10^{13}	4,26 10^{8}	1,89 10^{13}	-2,11 10^{9}	2,73 10^{12}
3300	55	-4,56 10^{10}	5,89 10^{13}	-8,^{8} 10 ^{8}	1,51 10^{13}	2,69 10^{8}	1,90 10^{13}	-1,88 10^{9}	2,43 10^{12}
3450	57,5	-4,06 10^{10}	5,24 10^{13}	-9,26 10^{8}	1,50 10^{13}	1,30 10^{8}	1,91 10^{13}	-1,67 10^{9}	2,16 10^{12}
3600	60	-3,61 10^{10}	4,66 10^{13}	-1,03 10^{9}	1,48 10^{13}	7,73 10^{06}	1,91 10^{13}	-1,49 10^{9}	1,93 10^{12}
3900	65	-2,86 10^{10}	3,69 10^{13}	-1,19 10^{9}	1,45 10^{13}	-1,96 10^{8}	1,91 10^{13}	-1,18 10^{9}	1,53 10^{12}
4200	70	-2,27 10^{10}	2,92 10^{13}	-1,30 10^{9}	1,41 10^{13}	-3,55 10^{8}	1,90 10^{13}	-9,37 10^{8}	1,21 10^{12}
4500	75	-1,79 10^{10}	2,32 10^{13}	-1,37 10^{9}	1,37 10^{13}	-4,77 10^{8}	1,89 10^{13}	-7,43 10^{8}	9,57 10^{11}

Résumé

Lors de cette thèse, la dégradation atmosphérique de trois COV (composé organique volatil), l'acétone, le phénol et le catéchol, a été étudiée. Ces composés sont considérés comme des composés d'intérêt atmosphérique majeurs du fait de l'importance de leurs sources d'émissions primaires (biogéniques, échappements automobiles …) ou secondaires (oxydation d'autres COV). Ce travail a été réalisé dans deux laboratoires en utilisant deux dispositifs expérimentaux complémentaires (PC2A- Université de Lille 1, Département Chimie - Environnement – Douai). Les dispositifs utilisés sont le tube à écoulement rapide couplé à la fluorescence induite par laser et la chambre de simulation atmosphérique couplée à la chromatographie en phase gazeuse associée à plusieurs détecteurs (FID, IRTF, SM).

L'utilisation conjointe de ces deux dispositifs a permis de mettre en évidence le chemin réactionnel prépondérant de la réaction d'oxydation de l'acétone par le radical OH°.

Les études en chambre de simulation atmosphérique des réactions du phénol et du catéchol initiées par les radicaux OH° ont permis de déterminer les constantes de vitesse et de proposer des mécanismes réactionnels aboutissant à la formation des produits observés. Il s'agit de la première étude mécanistique de la réaction catéchol + OH°.

Les résultats obtenus ont permis d'évoquer les implications atmosphériques de ces composés (durée de vie et impact environnemental).

Mots Clés : Chimie atmosphérique, cinétique, Composés Organiques Volatils, Radicaux OH, chambre de simulation atmosphérique, chromatographe en phase gazeuse, spectrométrie IRTF, tube à écoulement rapide, fluorescence induite par laser, acétone, phénols

Abstract

In this thesis, atmospheric degradation of three VOC (volatile organic compound), acetone, phenol and catechol, has been studied. These compounds are renowned to be some of main compounds in the atmosphere because the relative importance of their primary emissions (biogenic, gas fumes, …) and secondary emissions (VOCs oxidation).

This work has been realised in two laboratories using two complementary devices. These instruments are the fast flow tube with LIF(laser induce fluorescence) and a smog Teflon chamber with gas-phase chromatography with FTIR, FID, MS.

The both use of these techniques enable to determine the main pathway of the acetone oxidation with OH radical. The smog chamber's studies of the phenol and catechol reactions with OH radical enable to determine some relative rate constants and mechanisms. It's the first mechanism proposition for the catechol + OH radical reaction. These obtained results have been used to mention the atmospheric impact of these compounds.

Key words : Atmospheric chemistry, kinetic, Volatil Organic Compounds, OH radicals, smog chamber, Gas Chromatography, FTIR spectrometry, Fast flow tube, laser induce fluorescence, acetone, phenols