



HAL
open science

Étude, en atmosphère simulée, de la réactivité de trois composés biotiques d'impact atmosphérique majeur : l'isoprène, le MBO et le sabinène.

Nathalie Klawatsch-Carrasco

► To cite this version:

Nathalie Klawatsch-Carrasco. Étude, en atmosphère simulée, de la réactivité de trois composés biotiques d'impact atmosphérique majeur : l'isoprène, le MBO et le sabinène.. Océan, Atmosphère. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2005. Français. <NNT : >. <tel-00011147>

HAL Id: tel-00011147

<https://theses.hal.science/tel-00011147v1>

Submitted on 5 Dec 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.



HAL Authorization

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT D'ÎLE DE FRANCE
CHIMIE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET PHYSIQUE DE
L'ENVIRONNEMENT

THÈSE

Présentée à l'Université Paris7 – Denis Diderot
UFR de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de Docteur en Sciences

Par
Nathalie KLAWATSCH-CARRASCO

**Étude, en atmosphère simulée, de la réactivité de trois composés
biotiques d'impact atmosphérique majeur :
l'isoprène, le MBO et le sabinène.**

Thèse dirigée par Jean-François DOUSSIN

Soutenue le 19 septembre 2005 devant la commission d'examen :

J.C. Rayez	Professeur à l'Université Bordeaux 1	Président
C. George	Directeur de recherche CNRS-Lyon	Rapporteur
A. Mellouki	Chargé de recherche CNRS-Orléans	Rapporteur
F. Heymans	Professeur à l'Université Paris 7	Examineur
J. Wenger	Maître de Conférence à l'Université de Cork	Examineur
J.F. Doussin	Maître de Conférence à l'Université Paris 7	Directeur de recherche

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse, feu-Patrick Carlier et Jean-François Doussin pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt mon travail pendant ces quatre années passées au LISA. Je voudrais rendre hommage au grand enthousiasme de Patrick vis à vis de la recherche et à l'esprit d'équipe qu'il a toujours su insuffler autour de lui. Je remercie tout particulièrement Jean-François pour sa très grande disponibilité, malgré les nombreuses responsabilités qui lui sont incombées pendant ces dernières années. Il s'est montré très présent pour suivre les avancées, comme les difficultés rencontrées au cours de ce travail. Il m'a encouragée et soutenue et je lui serai toujours reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je souhaite remercier tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et notamment John Wenger, Jean-Claude Rayez et Françoise Heymans avec lesquels j'ai eu la chance de travailler pendant cette thèse et pour lesquels j'ai beaucoup de respect et d'amitié.

Je remercie François Raulin et Jean-Marie Flaud, les directeurs successifs du LISA pour leur accueil au sein du laboratoire.

Je remercie également Marie-Thérèse Rayez, Bénédicte Picquet-Varrault, Valérie Simon, Laurence Rouil et Sophie Moukhtar pour nos échanges et pour le travail que nous avons effectué ensemble.

Je remercie bien évidemment tous les membres de l'équipe ERMAS pour leur sympathie et leur esprit d'entraide et j'adresse une dédicace toute particulière à Régine, Guénaël et Laura avec lesquels j'ai partagé non seulement les mètres carrés du bureau mais également les fous rires, les confidences, les blagues du jour et un goût immodéré pour le café et la bonne humeur.

Je remercie aussi les thésards dispersés dans les autres équipes, Isabelle, Fanny, Benoît et Jean-Michel pour tous les souvenirs d'amitié que j'emporte avec moi. Les pauses de midi sous le ciel de Créteil furent ensoleillées, remplies de discussions passionnantes et d'incroyables potins.

Enfin, je remercie de tout cœur ma famille pour leur soutien permanent et inconditionnel, et tout spécialement mon mari et ma fille pour le bonheur quotidien et la joie qu'ils m'apportent.

Merci à tous

Nathalie

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières.....	5
Table des figures.....	9
Introduction.....	15
Les COVB et la pollution atmosphérique.....	18
1 La pollution atmosphérique.....	18
1.1 L'atmosphère - La troposphère.....	18
1.2 Notion de pollution.....	19
1.3 Phénomène de pollution photochimique.....	19
1.4 Différentes échelles.....	20
2 Les COVB dans la troposphère.....	20
2.1 La pollution issue des dégradations des COVB dans la troposphère.....	21
2.2 Les émissions de COVB dans la troposphère.....	22
2.2.1 Les COVB et le métabolisme végétal.....	22
2.2.2 Amélioration des connaissances sur les émissions de COVB.....	26
3 La chimie des composés organiques volatils (COV) dans la troposphère.....	27
3.1 Les oxydants de l'atmosphère.....	27
3.1.1 Le rayonnement solaire : la photolyse.....	27
3.1.2 L'ozone troposphérique.....	28
3.1.3 Le radical hydroxyle (OH).....	29
3.1.4 Le radical nitrate (NO ₃).....	31
3.2 La chimie des composés organiques volatils.....	31
3.2.1 Oxydation amorcée par OH et NO ₃	31
3.2.2 Ozonolyse des alcènes.....	33
3.2.3 Photolyse des aldéhydes et des cétones.....	34
4 Chimie des COVB d'étude.....	35
4.1 Choix des composés d'étude.....	35
4.2 Stratégie de l'étude.....	37
4.3 Réactivité chimique des composés choisis.....	39
4.3.1 Etudes antérieures cinétiques.....	39
4.3.2 Etudes antérieures mécanistiques.....	43
4.3.3 Conclusion.....	47
Outils de l'étude et méthodologie.....	50
1 Stratégie de l'étude.....	50
2 Techniques expérimentales.....	50
2.1 La simulation atmosphérique.....	50
2.1.1 La chambre de simulation atmosphérique du LISA.....	51
2.1.2 La chambre de simulation atmosphérique du CRAC.....	54
2.1.3 La chambre de simulation atmosphérique d'EUPHORE.....	56
2.1.4 La complémentarité des trois chambres de simulation atmosphériques.....	57
2.2 Les outils analytiques, leurs intérêts respectifs.....	58
2.2.1 La spectrométrie FTIR.....	58
2.2.2 Méthode de dérivatisation PFBHA-BSTFA.....	61
2.2.3 SMPS.....	64
2.3 Conditions initiales pour les agresseurs réactionnels : OH et Ozone.....	65

2.3.1	Génération des radicaux OH	65
2.3.2	Conditions expérimentales des ozonolyses	66
2.4	Synthèse organique de COV utiles à l'étude : le 2-hydroxy-2-méthylpropanal (HMPPr) et la sabinacétone	67
3	Traitement analytique des données	68
3.1	Obtention des résultats cinétiques	68
3.1.1	Cinétique des réactions avec OH : la cinétique relative	68
3.1.2	Cinétique des ozonolyses : la cinétique absolue	69
3.2	Obtention des résultats mécanistiques	70
3.2.1	Rendements de formation des produits d'oxydation gazeux	70
3.2.2	Rendements de production des aérosols formés	72
3.3	Bilan des méthodes d'analyse utilisées	75
	Devenir troposphérique de l'isoprène	78
1	Simulation expérimentale de la dégradation de l'isoprène dans la troposphère	78
1.1	Description des expériences de photo-oxydation	78
1.2	Résultats	79
1.2.1	Production de COV	80
1.2.2	Production d'ozone	80
1.2.3	Production d'aérosols	80
1.2.4	Discussion	82
2	Réactivité de l'isoprène	83
2.1	Etude cinétique	83
2.1.1	Cinétique de la réaction entre l'isoprène et le radical OH	83
2.2	Etude mécanistique de l'oxydation de l'isoprène par l'ozone et par les radicaux OH	85
2.2.1	Attaque de l'isoprène par l'ozone	85
2.2.2	Attaque de l'isoprène par les radicaux OH	98
3	Réactivité de la méthacroléine et de la méthylvinylcétone	111
3.1	Mécanisme de la réaction de la méthacroléine avec le radical OH	111
3.1.1	Résultats	112
3.1.2	Discussion	113
3.2	Mécanisme de la réaction de la méthylvinylcétone avec le radical OH	116
3.2.1	Résultats	117
	Devenir Troposphérique du MBO	123
1	Simulation expérimentale de la dégradation du MBO dans la troposphère	123
1.1	Description des expériences de photo-oxydation	123
1.2	Résultats	124
1.2.1	Production de composés organiques volatils	124
1.2.2	Production d'ozone	125
1.2.3	Production d'aérosols organiques secondaires	125
1.3	Discussion	126
2	Réactivité du MBO	128
2.1	Etude cinétique	128
2.1.1	Cinétique de la réaction entre le MBO et le radical OH	128
2.1.2	Cinétique de la réaction entre le MBO et l'ozone	131
2.2	Etude des mécanismes des réactions entre le MBO et le radical OH et entre le MBO et l'ozone	134
2.2.1	Mécanisme de l'attaque du MBO par l'ozone	134
2.2.2	Mécanisme de l'attaque du MBO par les radicaux OH	144
3	Réactivité du 2-Hydroxy-2-méthylpropanal (HMPPr)	152

3.1	Etude cinétique	152
3.1.1	Cinétique de la photolyse de HMPr	152
3.1.2	Cinétique de la réaction de HMPr avec le radical OH	154
3.2	Etude des mécanismes de dégradation de HMPr dans la troposphère	157
3.2.1	Description des expériences	157
3.2.2	Résultats et discussion	158
3.3	Conclusion	161
Devenir Troposphérique du sabinène		163
1	Simulation expérimentale de la dégradation du sabinène dans la troposphère	163
1.1	Description des expériences	163
1.2	Résultats et discussion	164
1.2.1	Production de composés organiques volatils	164
1.2.2	Production d'ozone	165
1.2.3	Production d'aérosols	165
2	Réactivité du sabinène	167
2.1	Etude cinétique	167
2.1.1	Cinétique de la réaction entre le sabinène et le radical OH	167
2.1.2	Cinétique de la réaction entre le sabinène et l'ozone	168
2.2	Etude mécanistique	171
2.2.1	Mécanisme de la réaction du sabinène avec le radical OH	171
2.2.2	Mécanisme de la réaction du sabinène avec l'ozone	183
3	Réactivité de la sabinacétone	192
3.1	Etude cinétique de la réaction avec le radical OH	192
3.1.1	Description des expériences	192
3.1.2	Résultats	192
3.1.3	Discussion	193
3.2	Etude mécanistique de la réaction avec le radical OH	193
3.2.1	Description des expériences	193
3.2.2	Résultats	194
3.2.3	Discussion	195
Impacts atmosphériques		200
1	Durée de vie atmosphérique	200
1.1	Durée de vie des COV étudiés	200
1.2	Importances relatives des différentes voies d'oxydation pour les COV d'étude	202
1.2.1	L'isoprène, le MBO et le sabinène	202
1.2.2	Les produits d'oxydation de ces COVB : comparaison des durées de vie de la méthacroléine, de la méthylvinylcétone, de HMPr et de la sabinacétone	202
2	Production d'acétone	203
2.1	La production d'ozone dans la haute troposphère	203
2.2	L'acétone dans la troposphère	204
2.2.1	La chimie de l'acétone dans la haute troposphère	204
2.2.2	Les sources d'acétone dans la basse troposphère	204
2.3	Bilan de la production d'acétone par les différents COVB d'étude	205
2.3.1	Production d'acétone par oxydation troposphérique de l'isoprène	205
2.3.2	Production d'acétone par oxydation troposphérique du MBO	206
2.3.3	Production d'acétone par oxydation troposphérique du sabinène	206
3	Production d'ozone et production d'aérosols	207
3.1	Production d'ozone	207
3.2	Production d'aérosols organiques secondaires	209

3.2.1	Comparaison des productions d'aérosols issues de la réactivité de l'isoprène, du MBO et du sabinène.....	209
3.2.2	Problèmes analytiques soulevés par cette étude.....	210
3.2.3	Conclusion.....	212
	Conclusion.....	214
	Abréviations.....	217
	Bibliographie.....	219
	ANNEXE 1 : Spectres des lampes utilisées dans les chambres de simulation du LISA et du CRAC.....	232
	ANNEXE 2 : Calibrations des spectres infrarouges.....	233
1	IBI des composés calibrés dans ce travail.....	233
2	Spectres de référence des composés calibrés dans ce travail.....	233
	ANNEXE 3 : Protocole de synthèse de l'acide nitreux HONO.....	238
	ANNEXE 4 : Spectres de masse des dérivés PFBHA de HMP _r et de la sabinacétone.....	239

Table des figures

Figure 1 : Image satellite des couches constitutives de l'atmosphère. Photographie prise par la navette Atlantis à 150 km d'altitude le 11/01/92 au matin, avant le lever du soleil.	19
Figure 2 : La ligne bleue des Vosges : un brouillard d'aérosols organiques secondaires se forme au dessus des forêts vosgiennes (Galerie de photos : Doris Baillet).	22
Figure 3: exemples de structure isoprénoïde pour quelques COVBs connus.	24
Figure 4 : Schéma de principe de la biosynthèse des COVB isoprénoïdes (hémi-, mono- et sesquiterpènes) dans les plantes (d'après Mahmoud and Croteau 2002).	25
Figure 5 : Spectre solaire hors de l'atmosphère (1) et au niveau de la surface terrestre (2). Les espèces responsables d'absorptions particulières de spectre solaire (H_2O , CO_2 , O_3 , O_2) sont également indiquées (Howard, King et al. 1960).	28
Figure 6 : Cycle catalytique d'interconversion OH / HO_2	30
Figure 7: Espèces dont nous avons étudié la réactivité troposphérique. En haut, les COVB choisis. En bas, les produits de première génération issus des COVB.	38
Figure 8 : schéma du mécanisme de la réaction Isoprène+OH en présence de NO_x	47
Figure 9 : Chambre de simulation atmosphérique du LISA.	51
Figure 10 : Canne d'introduction des réactifs à l'intérieur de la chambre de simulation du LISA (vue longitudinale).	53
Figure 11 : Schéma de la chambre de simulation du LISA.	54
Figure 12 : Chambre de simulation atmosphérique du CRAC.	55
Figure 13 : Chambre de simulation atmosphérique d'EUPHORE.	56
Figure 14 : Droites de calibration obtenues pour les bandes $2829-3140\text{ cm}^{-1}$ et $820-1067\text{ cm}^{-1}$ d'absorption en infrarouge du MBO.	60
Figure 15 : Barboteurs pour le système de prélèvements et de dérivation des composés carbonylés à la PFBHA sur les CSA du LISA et du CRAC.	62
Figure 16 : Exemple de chromatogramme obtenu : prélèvement PFBHA au cours d'une expérience d'ozonolyse du MBO menée au CRAC.	63
Figure 17: Structure de la BSTFA, N,O-Bis(triméthylsilyl)-Trifluoroacétamide.	64
Figure 18 : Courbes de rendement obtenues au LISA au cours d'une ozonolyse du MBO.	71
Figure 19 : Courbes de rendement obtenues au cours d'une expérience entre le MBO et le radical OH.	71
Figure 20 : Exemple de courbe de production d'aérosol dans le cas d'une expérience de photoxydation du MBO réalisée à EUPHORE (19/05/03) : nombre de particules. cm^{-3} (échelle de couleur) produites par unité de temps et par classe de diamètre.	73
Figure 21 : Courbe de concentration massique des aérosols produits au cours d'une expérience de photooxydation du MBO (19/05/03) (horaire GMT).	73
Figure 22 : Différences entre le rendement de production global Y et le rendement de production instantané IAY en un point quelconque M sur l'exemple d'une ozonolyse du MBO (06/11/02).	75
Figure 23 : Production de COV, d'ozone et d'AOS au cours d'une expérience de photooxydation de l'isoprène (10/09/04, EUPHORE)	79
Figure 24 : Production d'aérosols organiques au cours de la réaction de photo-oxydation de l'isoprène du 10/09/04 : nombre de particules produites par unité de volume (cm^{-3}) en fonction des classes de diamètre (nm) et du temps (s).	81
Figure 25 : Rendement de production d'AOS au cours de l'expérience de photooxydation de l'isoprène du 10/09/04 (EUPHORE).	82
Figure 26: Courbe de cinétique absolue d'ozonolyse de l'isoprène, expérience du 26/02/02..	84

Figure 27 : Résultats cinétiques de l'expérience d'ozonolyse du 10/11/03 (CRAC).....	87
Figure 28 : Rendements de production de l'acétone, du formaldéhyde, de l'acide formique, de la méthacroléine et de la méthylvinylcétone pour l'expérience d'ozonolyse de l'isoprène du 10/11/03.....	88
Figure 29 : Chromatogramme obtenu après dérivatisation à la PFBHA puis analyse en GCMS d'un échantillon de chambre prélevé au cours des 20 premières minutes d'ozonolyse de l'isoprène le 10/11/03 au CRAC.....	89
Figure 30 : Production d'aérosols au cours de l'expérience d'ozonolyse de l'isoprène du 10/11/03, au CRAC (en présence d'eau).....	91
Figure 31 : Production en masse d'aérosols pour l'expérience d'ozonolyse de l'isoprène du 10/11/03, avec une densité d'aérosol prise égale à 1.	92
Figure 32 : Rendement de production d'aérosol pour l'expérience d'ozonolyse de l'isoprène du 10/11/03.....	92
Figure 33: Schéma d'ozonolyse de l'isoprène.....	95
Figure 34 : Courbes cinétiques obtenues le 12/11/03 au CRAC pour une réaction de l'isoprène avec OH en absence de NO _x	99
Figure 35 : Rendements de formation des produits primaires détectés en IRTF au cours de l'expérience entre l'isoprène et OH du 12/11/03 (CRAC, H ₂ O ₂).	100
Figure 36 : Chromatogramme obtenu après dérivatisation à la PFBHA puis analyse en GCMS d'un échantillon de chambre prélevé au début (et pendant 20 mn) d'une expérience d'oxydation de l'isoprène par le radical OH (12/11/03 CRAC).....	101
Figure 37 : Production d'aérosols au cours de l'expérience du 12/11/03 oxydation de l'isoprène par OH en absence de NO _x (CRAC).	102
Figure 38 : Rendement de production d'aérosol pour l'expérience d'oxydation de l'isoprène par OH du 12/11/03.....	103
Figure 39 : Voie de production primaire du composé C5-hydroxycarbonyle insaturé proposée par Yu, Jeffries et al. 1995.	104
Figure 40 : Voie de production primaire d'un composé C4-hydroxycarbonyle insaturé proposée par Yu et al. 1995.....	105
Figure 41 : schéma du mécanisme de la réaction Isoprène+OH en présence de NO _x (En gras, les produits détectés dans cette étude).....	107
Figure 42: Evolutions possibles des quatre radicaux alcoyles issus de la réaction entre l'isoprène et le radical OH en absence de NO _x . Dans les cartouches : les produits détectés par IRTF et par la PFBHA dans notre étude.	110
Figure 43 : Oxydation de la méthacroléine par OH en présence de NO _x (LISA, le 01/06/04).	112
Figure 44 : Rendements de production obtenus au LISA pour la réaction MAC+OH du 01/06/04.....	113
Figure 45 : Mécanisme de l'oxydation de la méthacroléine par le radical OH en présence de NO _x	115
Figure 46 : Oxydation de la méthylvinylcétone par OH en absence de NO _x (CRAC 24/11/03).	116
Figure 47 : Rendements de formation des COV détectés par IRTF au cours de l'expérience MVC+OH du 24/11/03 (CRAC).	117
Figure 48 : Chromatogramme d'un prélèvement PFBHA réalisé au cours de l'expérience du 24/11/03 au CRAC.....	118
Figure 49: Chromatogramme d'un prélèvement PFBHA-BSTFA réalisé au cours de l'expérience du 24/11/03 au CRAC.....	119
Figure 50: Mécanisme d'oxydation de la méthylvinylcétone par le radical OH.	121
Figure 51: Expérience de photo-oxydation réaliste du MBO (EUPHORE 19/05/03).	124

Figure 52 : Production d'aérosols organiques au cours de la réaction de photo-oxydation du MBO du 19/05/03 : nombre de particules produites par unité de volume (cm ⁻³) en fonction des classes de diamètre (nm) et du temps (s).....	125
Figure 53 : Courbe de rendement de production instantané d'aérosols pour l'expérience de photo-oxydation du MBO du 19/05/03.	126
Figure 54 : Expérience de cinétique relative du 30/07/03. Réaction du MBO avec le radical OH, avec l'isoprène comme composé de référence et HONO comme source de radicaux OH.	129
Figure 55: Décroissances relatives du MBO et de l'isoprène sous l'action de radicaux OH..	130
Figure 56 : Expérience d'ozonolyse du MBO suivie par IR-TF.	132
Figure 57: Courbe de cinétique absolue pour l'expérience d'ozonolyse du MBO du 23/04/02.	133
Figure 58 : Courbes cinétiques obtenues lors d'une expérience d'ozonolyse, le 04/11/02 au CRAC.	136
Figure 59 : Chromatogrammes d'expériences MBO+Ozone réalisées au CRAC en conditions sèches et en conditions humides. Pour une meilleure lisibilité du diagramme, le chromatogramme de l'expérience en condition humide a été décalé de 0,10 mn.	137
Figure 60 : Formation de formaldéhyde, de HMPPr et d'acétone au cours d'une réaction entre le MBO et l'ozone en condition sèche.	138
Figure 61 : Production typique d'aérosols au cours d'une expérience d'ozonolyse du MBO réalisée au CRAC. [MBO] ₀ =1.5 ppm _v , [O ₃]=3.0 ppm _v . L'ozone est introduit 2000s après le MBO. La production d'aérosol est instantanée.	140
Figure 62 : Rendement de production instantané d'aérosols pour une expérience d'ozonolyse du MBO. [MBO] ₀ =1.5 ppm _v , [O ₃]=3.0 ppm _v (06/11/02)	141
Figure 63 : Schéma d'ozonolyse du MBO en condition sèche et en condition humide. Les produits encadrés ont été détectés et quantifiés expérimentalement.	143
Figure 64 : Courbe cinétique de la réaction entre le MBO et OH du 26/03/03 (LISA, HONO).	145
Figure 65 : Courbe de rendements de production pour une réaction entre le MBO et les radicaux OH (LISA, le 26/03/03).	146
Figure 66 : Schéma d'oxydation du MBO avec les radicaux OH en présence de NO _x	148
Figure 67 : Schéma d'oxydation du MBO avec les radicaux OH en absence de NO _x . (a) Horie, Crowley et al. 1990, Niki, Maker et al. 1982, Lightfoot, Roussel et al. 1991, Wallington, Gierczac et al. 1989.	150
Figure 68 : Photolyse sous conditions naturelles de HMPPr dans la chambre de simulation d'EUPHORE. Les cercles blancs représentent $\ln (HMPPr)_0/(HMPPr) = f(Temps)$. Les carrés noirs représentent $\ln (SF_6)_0/(SF_6) = f(Temps)$. La différence entre les deux pentes donne la valeur de J _{HMPPr}	153
Figure 69 : Etude en cinétique relative de la réaction HMPPr+OH, avec l'isoprène comme composé de référence (LISA).	155
Figure 70: Etude en cinétique relative de la réaction HMPPr+OH, avec le n-butyléther comme composé de référence. Expérience réalisée à EUPHORE, corrigée par le facteur de dilution et par la photolyse de HMPPr.	156
Figure 71 : Courbe cinétique obtenue pour une réaction entre HMPPr et le radical OH en absence de NO _x (EUPHORE, le 28/05/03).....	158
Figure 72 : Rendement de production d'acétone obtenu au LISA pour la réaction HMPPr+OH (le 19/05/04).	159
Figure 73 : Rendement de production d'acétone obtenu à EUPHORE pour la réaction HMPPr+OH.	160

Figure 74 : Mécanisme de la réaction HMP _r +OH. R _{acétone} = 100%.....	161
Figure 75: Expérience de photo-oxydation réaliste du sabinène (EUPHORE 08/09/04).	164
Figure 76: Production en nombre (particules/cm ³) d'aérosols obtenue au cours d'une photo-oxydation réaliste du sabinène (EUPHORE 08/09/04).	165
Figure 77: Rendement de production d'aérosol au cours d'une expérience de photo-oxydation réaliste (EUPHORE 08/09/04).	166
Figure 78: Cinétique relative de la réaction du sabinène avec OH, avec l'isoprène comme référence (les expériences du 27/11/03 et du 28/11/03 sont représentées en noir et en blanc respectivement).....	168
Figure 79: Courbe de cinétique absolue d'ozonolyse du sabinène, toutes expériences confondues.	169
Figure 80 : Courbe cinétique d'une expérience d'ozonolyse du sabinène (le 17/11/03 au CRAC).....	170
Figure 81 : Courbe cinétique de la réaction entre le sabinène et OH du 19/11/03 (CRAC, absence de NO _x).	171
Figure 82 : Courbe de rendements obtenue pour l'expérience du 19/11/03 au CRAC.	172
Figure 83 : Chromatogramme d'un prélèvement/Dérivatisation PFBHA obtenu au cours d'une réaction entre le sabinène et les radicaux OH réalisée au LISA le 02/09/04.	173
Figure 84 : Première étape de la réaction entre le sabinène et OH : production des radicaux alcoyles 1 et 2.	175
Figure 85 : Devenir de l'alcoyle 1 produit par réaction du sabinène avec OH.	176
Figure 86 : Devenir de l'alcoyle 2 produit par réaction du sabinène avec OH.	177
Figure 87 : Décompositions à partir du cycle à 3 carbones.	179
Figure 88 : Production d'acétone à partir des alcoyles 7 et 8, eux-mêmes produits par la décomposition 2 de l'alcoyle 2 (voir Figure 86).	179
Figure 89 : Transfert d'hydrogène sur le radical alcoyle 1.	179
Figure 90: Transfert d'hydrogène de part et d'autre de l'alcoyle 1.	180
Figure 91 : Réactions d'addition du radical OH sur la double liaison du sabinène.	181
Figure 92 : Devenir de l'alcoyle 1.	182
Figure 93 : Devenir de l'alcoyle 2.	182
Figure 94 : Courbe cinétique de l'ozonolyse du sabinène du 27/08/04 (LISA-conditions sèches).	184
Figure 95 : Courbes de rendement obtenues au cours d'une expérience d'ozonolyse en condition sèche (27/08/04 LISA).	184
Figure 96 : Chromatogrammes de Prélèvements/Dérivatisation PFBHA obtenus au cours d'expériences d'ozonolyses du sabinène en conditions sèches et en conditions humides (pic à m/z 181). Trois composés carbonylés sont identifiés, le formaldéhyde, l'acétone et la sabinacétone.	186
Figure 97 : Chromatogramme d'un prélèvement PFBHA-BSTFA réalisé le 21/11/03 au CRAC et comparé à un blanc de chambre du même jour.	187
Figure 98 : Production d'aérosols au cours d'une expérience d'ozonolyse en voie humide (CRAC-27/10/04).	188
Figure 99: Production d'aérosols organiques secondaires au cours de réactions d'ozonolyses en voie sèche (12/10/04) et en voie humide (27/10/04).	188
Figure 100 : Rendements de production d'aérosols organiques secondaires au cours des réactions d'ozonolyse du sabinène en voie sèche (12/10/04) et en voie humide (27/10/04).	189
Figure 101 : Schéma de l'ozonolyse du sabinène.	190
Figure 102 : Cinétique relative de la réaction de la sabinacétone avec OH, en utilisant l'isoprène comme référence.	193

Figure 103 : Courbes cinétiques de la réaction sabinacétone+OH réalisée le 29/09/04 au LISA.....	194
Figure 104 : Courbe de rendement de la réaction sabinacétone+OH réalisée au LISA le 29/09/04.....	194
Figure 105 : Premières étapes du mécanisme de la réaction entre la sabinacétone et OH : production des radicaux alcoxyles 1, 2 et 3.	196
Figure 106 : Evolution de l'alcoyle 1, produit par réaction de la sabinacétone avec OH....	197

Introduction

L'air est composé essentiellement d'azote (78 % en volume), d'oxygène (21 % en volume) et d'argon (0,95 %) mais il contient également une multitude d'espèces sous forme de traces gazeuses, liquides ou solides qui représentent quelques millièmes seulement en volume. Or, toute la réactivité chimique et les phénomènes de pollution de l'air proviennent de cette fraction infime de l'atmosphère.

Ces espèces traces sont d'origine biotique (émissions par la végétation, les océans, les volcans) ou sont produites par les activités humaines (cheminées d'usines, pots d'échappements).

Les produits sont émis directement dans l'atmosphère, comme les oxydes de carbone, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, les composés organiques volatils (COV). D'autres proviennent de la dégradation dans la basse atmosphère de ces mêmes produits, tels que l'ozone, les particules d'aérosol organiques et d'autres polluants photochimiques (aldéhydes, cétones, nitrates de peroxyacétyles -ou PAN).

L'ozone par exemple résulte de la dégradation des COV dans l'atmosphère en présence d'oxydes d'azote et de forte activité photochimique. La formation d'espèces secondaires peut nécessiter un certain temps durant lequel les masses d'air se déplacent. C'est pourquoi les pics de production d'ozone concernent souvent des zones plus étendues que les zones strictes d'émission de COV et d'oxyde d'azote. Ainsi, c'est dans la zone rurale autour des agglomérations que l'on trouve les niveaux d'ozone les plus élevés en cas de pic de production d'ozone. Au final, la qualité de l'air résulte d'un équilibre complexe entre les apports de ces composés et les phénomènes de dispersion et de transformation dans l'atmosphère.

Depuis le siècle dernier, seule la réactivité des espèces issues de l'activité humaine était prise en compte pour évaluer de la qualité de l'air sur un site. Or les composés d'origine biotique présentent eux aussi une forte réactivité vis à vis des polluants atmosphériques et sont susceptibles d'induire des productions d'ozone et d'autres polluants photochimiques dans la basse atmosphère. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact atmosphérique de la réactivité de trois de ces composés : l'isoprène, le MBO et le sabinène, choisis notamment pour l'abondance de leurs émissions et la méconnaissance de leur devenir dans l'atmosphère.

Dans une première partie, nous détaillerons les phénomènes de pollution atmosphérique induits par la réactivité des composés organiques volatils d'origine biotique en général, avant de développer l'état actuel des connaissances sur la réactivité chimique des trois composés dont nous avons choisi l'étude.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail pour évaluer le devenir de l'isoprène, du MBO et du sabinène en phase gazeuse et en phase particulaire. Nous présenterons notamment les trois chambres de simulation expérimentales du LISA (Créteil, France), du CRAC (Cork, Irlande) et d'EUPHORE (Valence, Espagne) et leurs parcs analytiques associés, dont les

complémentarités nous ont permis d'obtenir une vision très complète de la physico-chimie atmosphérique des composés.

Dans les trois chapitres suivants, nous présenterons les résultats cinétiques et mécanistiques obtenus pour chacune des trois espèces biotiques étudiées séparément, et soumises aux agressions diurnes dans l'atmosphère.

Enfin, dans le sixième chapitre, nous comparerons la réactivité de l'isoprène, du MBO et du sabinène, ainsi que celle de leurs produits d'oxydation respectifs, ceci afin d'évaluer l'impact atmosphérique de la dégradation de ces composés.

Chapitre 1 – Les Composés Organiques Volatils et la Pollution Atmosphérique

Les COVB et la pollution atmosphérique

Les médias relatent quotidiennement des problèmes environnementaux. Les occasions sont devenues multiples et la pollution atmosphérique s'impose comme un sujet qui préoccupe de plus en plus les citoyens, les journalistes, les politiques et les gouvernements.

Depuis le siècle dernier et jusqu'à, il y a une vingtaine d'années (Chameides, Lindsay et al. 1988), les seules sources de pollution atmosphériques (voir 1.2) envisagées étaient celles dues aux activités humaines. Les espèces gazeuses émises naturellement dans l'atmosphère peuvent cependant elles aussi être dégradées et conduire à la production d'espèces nocives pour l'homme et son environnement. C'est pourquoi ce travail se propose d'étudier la dégradation dans l'atmosphère de tels composés et l'impact atmosphérique induit par ces oxydations.

1 La pollution atmosphérique

Les alertes à la pollution atmosphérique sont nombreuses, comme en témoigne la presse : "En Île-de-France AIRPARIF recommande aux personnes à risques (jeunes enfants, personnes asthmatiques ou allergiques, insuffisants respiratoires chroniques, personnes âgées...) d'éviter toute activité physique intense et de respecter scrupuleusement les traitements médicaux en cours" (TF1, le 18 juillet 1999) ; "La pollution atmosphérique s'est aggravée en Île-de-France : Tous les éléments étaient conjugués pour que des pics de pollution atmosphérique soient à nouveau enregistrés (...) une météo défavorable, avec du soleil et un vent faible, une circulation routière très intense" (Le Monde, le 30 juillet 1999).

Ce phénomène fait maintenant partie de notre quotidien sans que nous sachions précisément ce qu'il représente. Dans un premier temps, nous allons donc nous intéresser à ce que le terme de pollution atmosphérique décrit exactement.

1.1 L'atmosphère - La troposphère

L'atmosphère est composée de couches successives. La couche la plus proche du sol (orangée sur la photo), dans laquelle nous vivons, est la troposphère. Son épaisseur varie de 13 à 25 km selon les régions. Elle est très riche en eau et contient 10 % de l'ozone atmosphérique. L'ozone qui y est contenu est au contact des espèces vivantes avec lesquelles il agit comme une espèce irritante et polluante. Il est alors qualifié de « mauvais ozone » en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

La couche suivante, blanc-bleutée sur la photo, s'appelle la stratosphère et s'étend jusqu'à 50 km d'altitude environ. C'est dans cette couche que se concentre 90 % de l'ozone de l'atmosphère. L'ozone dans ce cas agit comme une couche protectrice en absorbant les rayonnements ultra-violet solaires trop énergétiques (UVB, $\lambda < 290$ nm) : dans le langage usuel, on l'appelle la couche d'ozone. L'ozone de la stratosphère est au contraire de l'ozone troposphérique qualifié de « bon ozone » puisqu'il nous protège du rayonnement UV solaire.

Les couches les plus externes de l'atmosphère, la mésosphère et la thermosphère, s'étendent de 50 à 100 km d'altitude. Beaucoup moins denses que les deux premières couches, elles apparaissent très sombres sur la photo Figure 1.



Figure 1 : Image satellite des couches constitutives de l'atmosphère. Photographie prise par la navette Atlantis à 150 km d'altitude le 11/01/92 au matin, avant le lever du soleil.

Nous nous intéresserons dans la suite de cet ouvrage à la réactivité des espèces chimiques contenues dans la partie de l'atmosphère où nous vivons, c'est-à-dire dans la troposphère.

1.2 Notion de pollution

Dans l'atmosphère, un phénomène constitue une pollution s'il conduit à des concentrations de substances suffisantes pour créer un trouble mesurable sur l'environnement, c'est-à-dire sur l'homme, les animaux, les végétaux ou sur les matériaux (Mouvier 1994).

Les concentrations dont nous parlons restent cependant dans tous les cas très faibles, de l'ordre de la trace. Les unités utilisées pour quantifier ces concentrations sont des unités spécifiques aux très faibles concentrations qui traduisent la proportion en volume de l'espèce dans une certaine masse d'air : le ppm (Parties Par Million), le ppb (Parties Par Billion), et le ppt (Parties Par Trillion).

1.3 Phénomène de pollution photochimique

La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, peroxy acétyl nitrate (ou PAN)) à partir de polluants primaires (appelés précurseurs) : oxydes d'azote et composés organiques volatils (COV) et d'énergie apportée par le rayonnement Ultra Violet (UV) solaire. Ces phénomènes ont lieu dans la troposphère.

De façon surprenante, les concentrations d'ozone mesurées loin des sources des précurseurs (une agglomération par exemple) sont plus élevées que celles mesurées près des sources. En effet, sur une ville par exemple, les émissions de NO (liées au trafic notamment) sont élevées. Or l'ozone est détruit par le NO et le NO agit comme un puits d'ozone puisqu'il le consomme. Si le nuage de polluants formé sur la ville se déplace à la campagne, ou les émissions de NO sont moindres, les concentrations d'ozone augmentent puisque l'ozone n'est plus consommé.

La pollution photochimique est un phénomène caractéristique des situations estivales anticycloniques.

1.4 Différentes échelles

Les phénomènes relatifs à la pollution atmosphérique se déclinent selon trois échelles d'espace et de temps :

- le niveau local ou pollution de proximité dont l'échelle de temps est de l'ordre de l'heure,
- le niveau régional ou pollution à longue distance dont l'échelle de temps est de l'ordre du jour,
- le niveau global ou pollution planétaire dont l'échelle de temps est de l'ordre du mois ou de l'année.

A chacune de ces échelles correspondent des problèmes ou des modes de fonctionnement différents :

- Pollution de proximité

Depuis le siècle dernier, on s'intéresse à la pollution de l'air dans les grandes villes et zones fortement peuplées parce que c'est là que se situent la plupart des sources de pollution dues aux activités humaines et que la majeure partie de la population réside.

- Pollution à longue distance

Les polluants émis par les activités humaines retombent à proximité des sources, mais aussi à des centaines, voire des milliers de kilomètres de leurs sources émettrices.

- Pollution planétaire

Ce type de pollution a été mis en évidence au cours des années 80 avec les observations des chercheurs sur l'effet de serre et la destruction de l'ozone stratosphérique.

La pollution photochimique est un phénomène de proximité ou à longue distance selon la nature des polluants et les conditions atmosphériques présentes (concentration en NO_x , activité photochimique, température, vent, etc..). Ce type de pollution nécessite l'intervention d'un autre type de composés : les composés organiques volatils que nous allons présenter ci-dessous.

2 Les COVB dans la troposphère

Certains composés organiques volatils (COV) sont émis dans l'atmosphère par l'activité naturelle de la végétation terrestre et des océans. Ces espèces, dites « biogéniques » sont appelées COVB, Composés Organiques Volatils d'origine Biogénique, par opposition aux COV issus de l'activité humaine (source anthropogénique). Souvent odorantes, elles sont la cause de l'odeur des forêts, des champs et des plantations. Dans l'atmosphère, les COVB sont soumis à des réactions chimiques qui les dégradent et qui peuvent conduire à la production de produits nocifs, pour les espèces végétales et animales et pour l'environnement en général. Cette thèse s'intéresse au devenir dans l'atmosphère de trois COVB particuliers, l'isoprène, le 2-méthyl-but-3-èn-2-ol (MBO) et le sabinène, tous les trois émis abondamment par certains types d'arbres.

2.1 La pollution issue des dégradations des COVB dans la troposphère

Les émissions de COVB dans l'atmosphère ne sont a priori pas des pollutions, puisqu'elles ne constituent pas de désordre par rapport à l'équilibre naturel de la constitution chimique de la troposphère. Cependant les COVB vont être sujets à des réactions chimiques, provoquées par des apports connexes de polluants, et qui, elles, peuvent conduire à une production indésirable de plusieurs types de composés (Mouvier 1994).

La réactivité des COVB peut tout d'abord être la cause de pics de pollution d'ozone en période de forte activité photochimique (voir 3.1.2). La concentration de fond de l'ozone dans la troposphère à notre époque est de l'ordre de 50 ppb, mais elle peut localement s'élever à des concentrations de plusieurs centaines de ppb. D'autre part, la concentration de fond, elle-même, connaît une augmentation régulière depuis le début de l'ère préindustrielle (augmentation de 1,6 % par an) puisqu'elle était seulement de 10 ppb il y a un siècle (Marenco, Gouget et al. 1994). Cette évolution laisse présager de très fortes concentrations d'ozone dans le futur. Or, plusieurs effets nocifs de l'ozone dans la troposphère sont répertoriés (Brücker 2000). Des études épidémiologiques ont montré que la pollution à l'ozone entraîne pour l'homme des irritations des yeux et des voies respiratoires, qui peuvent être graves chez les enfants et les sujets asthmatiques. Des concentrations élevées en ozone ont également un effet de dépérissement sur la végétation (les forêts de pin et certaines cultures sont particulièrement sensibles) car elles semblent diminuer l'activité photosynthétique des plantes.

La pollution photochimique est aussi une cause de production d'espèces chimiques en phase gazeuse, directement, ou indirectement, toxiques pour les êtres vivants. La dégradation des COVB peut en effet conduire à la production d'espèces réputées cancérigènes, les PAN, les aldéhydes, à des espèces moins réactives mais ayant des effets sur l'activité chimique de l'atmosphère à plus grande échelle, les cétones (la plus connue est l'acétone), et à des espèces acides, responsables d'un abaissement du pH des eaux de pluie (Mouvier 1994).

Enfin, la pollution photo-oxydante est source d'aérosols (particules liquide ou solide en suspension dans l'air). Certains produits formés par oxydation des COVB dans l'atmosphère sont très peu volatils et peuvent se condenser sous forme d'aérosols organiques secondaires (SOA). On connaît par exemple depuis longtemps un phénomène de brouillard au dessus des forêts des Vosges, visible à des kilomètres de distance, et appelé « la ligne bleue des Vosges » (voir Figure 2). Les AOS sont des espèces encore peu connues sur lesquelles beaucoup d'efforts de recherche sont portés pour connaître leur diamètre, leur composition chimique ou leur devenir dans la troposphère. Les effets sur la santé et l'environnement sont encore mal évalués. Ces suspensions de particules solides ou liquides, sont partout dans l'atmosphère et sont couramment associées aux maladies respiratoires, à la réduction de la visibilité, aux retombées acides et au changement climatique (Robert 2004). Leur diamètre semble être un facteur très important pour l'impact sur la santé de l'homme puisque plus les particules sont fines, et plus elles pénètrent en profondeur dans les voies respiratoires : les particules de diamètre inférieur à 2,5 μm peuvent ainsi atteindre les plus petites ramifications des bronches, les bronchioles (Robert 2004). D'autre part, la composition de ces aérosols est très mal connue et pourrait révéler la présence de composés toxiques.



Figure 2 : La ligne bleue des Vosges : un brouillard d'aérosols organiques secondaires se forme au dessus des forêts vosgiennes (Galerie de photos : Doris Baillet).

2.2 Les émissions de COVB dans la troposphère

Plusieurs milliers de composés organiques ont été identifiés dans les tissus des végétaux et on en découvre plus chaque année. La plupart de ces composés est très peu volatile et reste stockée dans la structure des plantes. Finalement, il y a probablement moins de 40 espèces biogéniques qui sont émises à des taux significatifs pour la composition chimique de la troposphère (Guenther, Geron et al. 2000).

2.2.1 Les COVB et le métabolisme végétal

2.2.1.1 Présentation des COVB

Parmi tous les COVB émis dans la troposphère, un composé est à mettre à part, le méthane, CH₄. Ce dernier est en effet à la fois le plus abondant avec 535 millions de tonnes par an et très peu réactif comparativement aux autres COVB (voir les durées de vie dans le Tableau 1). Il participe donc à la pollution de fond, mais peu aux pics de pollution photo-oxydante de la troposphère.

Composé	Principales sources naturelles	Durée de vie
Méthane	Marais, termites, océans, autres	Années
Sulfure de diméthyle	Océans	Heures-Jours
Ethène	Plantes, sols, océans	Jours
Isoprène	Plantes	Heures
Terpènes	Plantes	Heures
Autres COVB	Plantes	Heures-Jours-Mois

Tableau 1: Sources et durées de vie de quelques COVB (d'après Wayne 2000).

Les autres COVB représentent 90% des émissions de COV non méthaniques dans la troposphère. Une étude de Guenther, Nicholas Hewitt et al. 1995 a estimé les émissions mondiales de COVB non méthaniques à 1150 millions de tonnes par an (Mt/an). Plusieurs centaines de composés ont été identifiés, dont la plupart sont émis par la végétation terrestre. A titre d'exemple, les taux d'émission annuels en Amérique du Nord des principaux COV biogéniques connus sont donnés dans le Tableau 2 (Guenther, Geron et al. 2000).

Composé	Emission annuelle (Mt/an)
Isoprène	29,3
MBO	3,2
α -Pinène	4,5
β -Pinène	3,2
Δ^3 -Carène	2,0
Sabinène, d-limonène, β -phellandrène, ρ -cymène, myrcène	0,4 - 1,1
Camphène, camphre, acétate de bornyle, α -thujène, terpinolène, α -terpinène, γ -terpinène, ocimène, 1,8-cinéole, pipéritone, α -phellandrène, tricyclène, et autres terpénoïdes	0,1 - 0,4

Tableau 2: Répartition en Mt/an des émissions en Amérique du Nord des principaux COVB connus (Guenther, Geron et al. 2000).

Les forêts recouvrent plus de 40% des surfaces émergées : leurs émissions de COVB non méthaniques ont un rôle crucial dans la chimie de la troposphère. Ainsi, 821 Mt/an proviennent des arbres, 194 Mt/an des arbustes, 120 Mt/an des cultures et seulement 5 Mt/an sont d'origine océanique. Les COVB émis par les plantes ont presque exclusivement des structures d'isoprénoïde, c'est-à-dire que leurs squelettes carbonés sont tous composés d'unités à cinq carbones caractéristiques (voir Figure 3) :

- Les hémiterpènes que sont l'isoprène (C_5H_8) et le composé hydraté correspondant, le 2-méthyl-but-3-ène-2-ol (MBO, C_5H_9OH),
- Les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), comme l' α - et le β -pinène, le limonène, le sabinène ou le linalool ($C_{10}H_{17}OH$),
- Les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$), par exemple le cadinène, l'umulène et l' α -néoclovène.

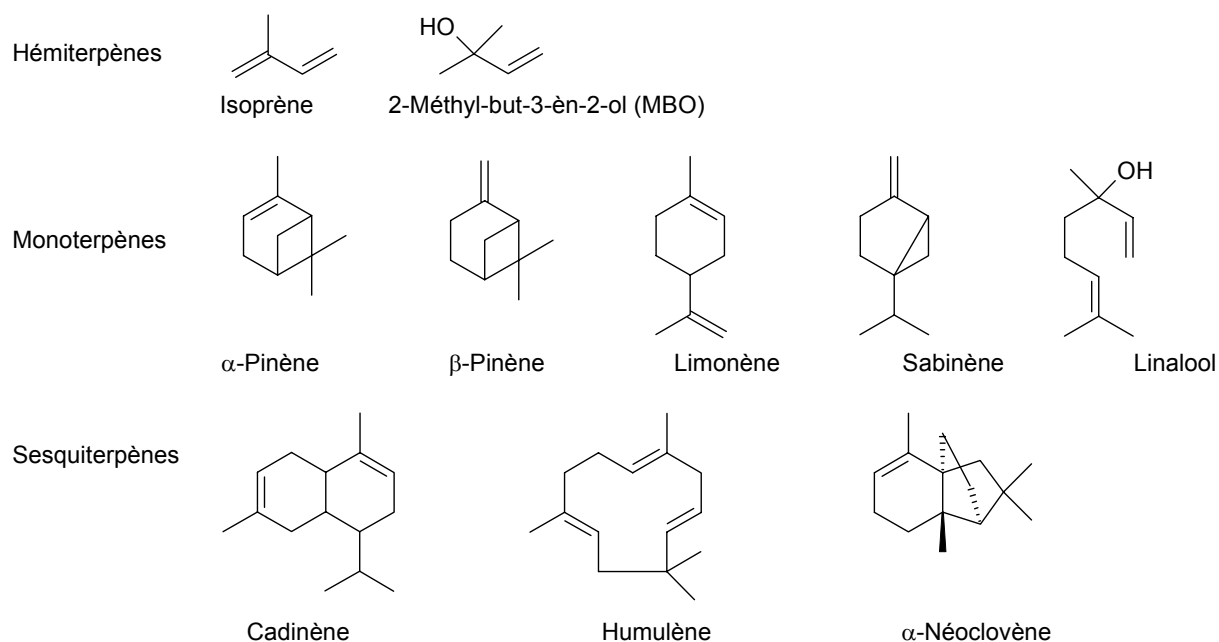
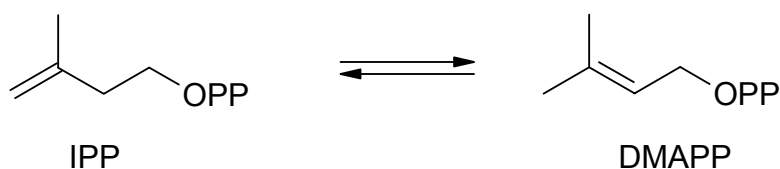


Figure 3: exemples de structure isoprénoïde pour quelques COVBs connus.

Ces similarités de structure laissent à penser que leur biosynthèse par les plantes passe par des processus communs.

2.2.1.2 Biosynthèse des COVB

D'après « la règle de l'isoprène », établie par Ruzicka 1953 et détaillée dans les travaux de McGarvey and Croteau 1995, tous les composés isoprénoïdes sont synthétisés via un même précurseur à cinq carbones, l'IsopenténylPyroPhosphate (IPP), encore appelé l'isoprène actif. L'IPP est en équilibre avec son isomère, le DiMéthylAllylPyroPhosphate (DMAPP) selon la réaction :



L'enzyme capable de couper la liaison au groupe pyrophosphate pour produire l'isoprène et le MBO est l'isoprène synthase. Elle agit sur le substrat DMAPP (Schnitzler, Arenz et al. 1996, Kesselmeier and Staudt 1999) et est fabriquée dans les chloroplastes de la plante, organites de la cellule végétale, contenant la chlorophylle, et siège de la photosynthèse.

L'unité de départ pour les monoterpènes est obtenue par adition d'une seconde unité IPP au DMAPP. Il s'agit du GéranylPyroPhosphate (GPP). Ce dernier peut réagir avec une troisième unité IPP, et l'on obtient le FarnesylPyroPhosphate (FPP), c'est-à-dire l'unité de départ pour la formation des sesquiterpènes (voir Figure 4). Selon l'activité des différentes enzymes monoterpène/sesquiterpène cyclases, plusieurs types de monoterpènes/sesquiterpènes peuvent ainsi être synthétisés dans les chloroplastes.

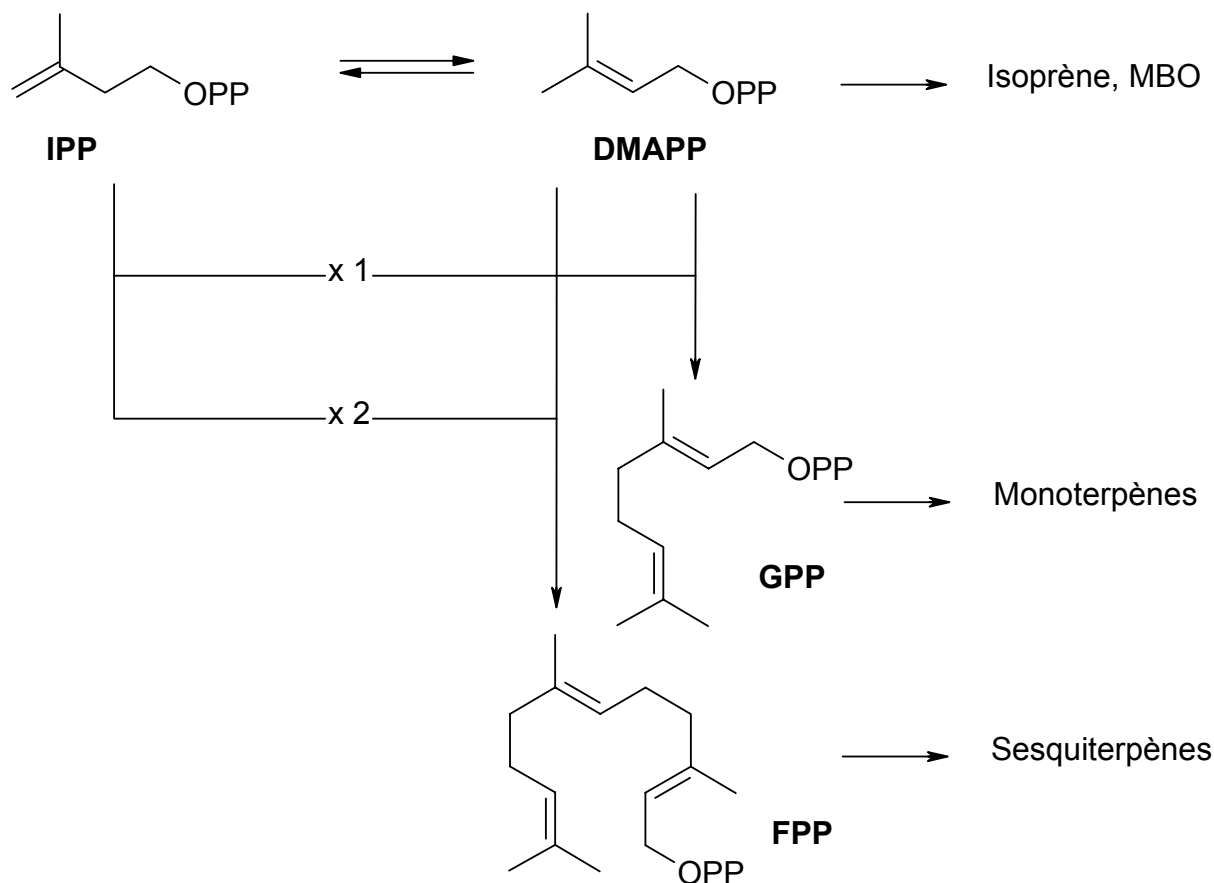


Figure 4 : Schéma de principe de la biosynthèse des COVB isoprénoïdes (héli-, mono- et sesquiterpènes) dans les plantes (d'après Mahmoud and Croteau 2002).

2.2.1.3 Rôle des émissions de COVB pour les plantes

Les plantes émettent un très grand nombre d'isoprénoïdes différents probablement parce que chaque composé organique volatile et semi-volatile émis possède un rôle physiologique précis. Ces rôles ne sont pas tous identifiés encore. Cependant il est généralement admis que les émissions de COV permettent aux plantes d'interagir avec leur environnement, pour attirer des insectes pollinisateurs, se défendre contre des agressions extérieures (insectes, écrasement, chaleur, agressions chimiques par exemple par l'ozone) ou pour communiquer entre elles (Mahmoud and Croteau 2002, Croteau, Kutchan et al. 2000).

L'isoprène est le COVB non méthanique sans doute le plus abondamment émis par la végétation. Il contribue ainsi à 35 % des émissions totales d'après Guenther, Nicholas Hewitt et al. 1995. Sa (ou ses) fonction est néanmoins mal connue. Il est prouvé que ce composé est peu émis lorsque la plante se développe à basse température, mais que ses émissions augmentent de manière drastique lorsque la plante est exposée à de hautes températures (Seinfeld and Pandis 1998, Singaas, Lerdau et al. 1997). L'hypothèse actuellement la plus suivie est que l'émission d'isoprène, localisée au niveau des chloroplastes et coûteuse en énergie, protège le système photosynthétique des feuilles en dissipant l'excédent énergétique dû à une irradiation trop forte (Kesselmeier and Staudt 1999, Sharkey and Yeh 2001). Des études récentes montrent que le MBO aurait, de façon similaire à l'isoprène, un rôle de protection de la plante suite à un stress thermique (Gray, Lerdau et al. 2003).

Les monoterpènes sont les composés dont les fonctions sont les mieux établies (Mahmoud and Croteau 2002, Kesselmeier and Staudt 1999). Ainsi, certains monoterpènes ont des

propriétés allélopathiques (c'est-à-dire qu'ils limitent la germination et la croissance d'autres espèces aux alentours de la plante émettrice) ou bien ils constituent des agents de défense contre les maladies et les herbivores. Il existe par exemple une fonction très complexe des émissions de monoterpènes par les conifères pour attirer ou au contraire repousser les scarabées. Le β -pinène est décrit par ailleurs comme un inhibiteur interne de la respiration. Il pourrait limiter les développements bactériologiques dans les tissus de la feuille en inondant les espaces entre les cellules.

Le rôle biologique des émissions de sesquiterpènes est moins bien connu. Ces composés semblent être émis particulièrement lors d'agressions mécaniques sur les feuilles, causées par exemple par une attaque de chenille. Les émissions odorantes de sesquiterpènes pourraient servir à la plante pour attirer un prédateur de l'herbivore (Baldwin 2002).

2.2.2 Amélioration des connaissances sur les émissions de COVB

Les différentes fonctions physiologiques pour les plantes des émissions de COVB (voir ci-dessus) constituent toutes une réponse à un événement extérieur : chaleur, attaque d'insectes ou de parasites, compétition avec d'autres plantes, etc. Les prévisions d'émissions de COVB sur des zones géographiques étendues sont donc extrêmement complexes. Elles dépendent d'un très grand nombre de paramètres, que les modèles d'émission développés pour les COV anthropiques ne prennent pas en compte. Les facteurs micrométéorologiques qui semblent avoir le plus grand impact sur les émissions de COVB par les plantes sont la température moyenne et la température cumulée au niveau de la feuille, l'activité photochimique (mesurée par le PAR : « Photosynthetically Active Radiation »), et l'humidité foliaire (Lamb, Westberg et al. 1985, Tingey 1981, Simon, Clement et al. 1994).

Les algorithmes d'émissions de COVB actuellement utilisés ont été développés à l'échelle de l'Amérique de Nord par le groupe de Guenther de manière semi-empirique (Lamb, Guenther et al. 1987, Guenther, Zimmerman et al. 1993; Guenther, Nicholas Hewitt et al. 1995, Guenther, Geron et al. 2000). Les émissions annuelles de COVB non méthaniques calculées par Guenther, Geron et al. 2000 pour l'Amérique du Nord sont de 84 millions de tonnes par an et sont réparties selon le Tableau 2 (voir page 23).

Les émissions de COVB en Europe présentent vraisemblablement des différences avec celles d'Amérique du Nord. D'autre part, la méconnaissance des espèces émises par de nombreux d'arbres, et leur dépendance en fonction des conditions extérieures a motivé l'organisation de plusieurs études sur le terrain de grande envergure (échelle régionale) en Europe afin d'améliorer l'application des modèles développés par l'équipe de Guenther au cas européen :

- la campagne BEMA, « Biogenic Emissions in the Mediterranean Area » s'est déroulée en 1993-1995 et en 1996-1997 sur plusieurs sites représentatifs d'écosystèmes méditerranéens, situés en Espagne, en France, et en Italie (Seufert 1997),
- la campagne TFS, « Tropospheric Research Program » a été menée en Allemagne de 1997-2000 (Schnitzler, Bauknecht et al. 2002),
- Et plus récemment une campagne de mesure d'émissions de COVB dans la région du Fossé Rhénan en 2003, la campagne INTERREG III (Moukhtar 2005).

Pour la campagne BEMA par exemple, l'équipe de Schaab, Lenz et al. 1999 a développé un modèle spatio-temporel de l'irradiation solaire adapté aux forêts de pins et de chênes méditerranéennes. Les équipes de Street, Owen et al. 1997 et de Bertin, Staudt et al. 1997 ont également mis en évidence le fait que les modèles d'émission actuellement utilisés décrivent mal les variabilités d'émissions des espèces méditerranéennes communes, le *pinus pinea* et le *quercus ilex* et que des améliorations seraient à apporter pour adapter le modèle de Guenther à la végétation méditerranéenne.

3 La chimie des composés organiques volatils (COV) dans la troposphère

Comme nous l'avons vu précédemment, les COVB sont au cœur de phénomènes de pollution atmosphérique qui regroupent un ensemble de réactions chimiques très complexes. Toutefois, le réacteur chimique que constitue l'atmosphère fonctionne selon un schéma général dont les principales caractéristiques sont à présent connues. Afin de discuter ultérieurement de la place tenue par les COVB dans ce réacteur, nous allons détailler dans cette partie les différentes agressions chimiques auxquelles sont soumis les COV en général une fois émis dans la troposphère.

3.1 Les oxydants de l'atmosphère

3.1.1 Le rayonnement solaire : la photolyse

Le rayonnement que la Terre reçoit du soleil au sommet de l'atmosphère est assimilable à celui d'un corps noir porté à une température de 5900 K. Cependant, une partie de ce rayonnement, la plus énergétique, n'atteint pas la troposphère car elle a été absorbée par les molécules constitutives des couches externes de l'atmosphère (voir Figure 5) : les rayonnements de longueurs d'onde inférieures à 170 nm sont intégralement absorbés dans la thermosphère et la mésosphère par l'oxygène et l'azote et les longueurs d'onde comprises entre 190 et 290 nm sont absorbées par l'ozone de la stratosphère (rayonnement UV « dur », du type UV B). La troposphère ne reçoit donc que les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 290 nm. Or ceux de longueur d'onde supérieure à 800 nm (domaine IR et au delà) ne sont pas assez énergétiques pour avoir une incidence photochimique. Seuls les domaines du proche UV et du visible (290-800 nm) pourront donc initier les réactions troposphériques.

Remarquons qu'au sein même de la troposphère, le spectre solaire est également modifié par des phénomènes d'absorption et de diffusion Rayleigh par les molécules d'eau et de dioxyde de carbone (CO₂), et par la diffusion Mie des particules en suspension (voir Figure 5).

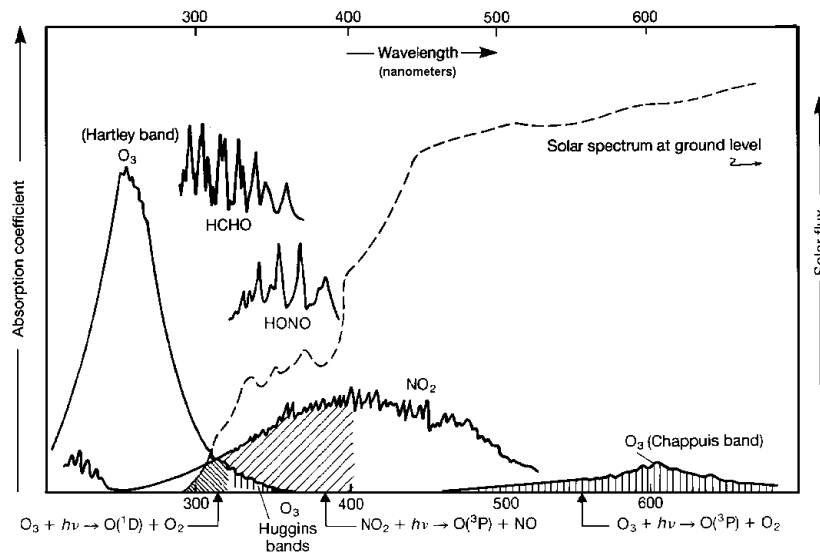


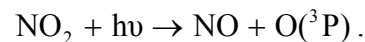
Figure 5 : Spectre solaire hors de l'atmosphère (1) et au niveau de la surface terrestre (2). Les espèces responsables d'absorptions particulières de spectre solaire (H_2O , CO_2 , O_3 , O_2) sont également indiquées (Howard, King et al. 1960).

Un composé présent dans la troposphère est photolysé si son absorption du rayonnement solaire est efficace et provoque une rupture homolytique d'une de ses liaisons chimiques. On observe dans ce cas la formation d'espèces radicalaires très réactives qui peuvent initier d'autres réactions chimiques dans la troposphère. La vitesse d'un tel processus est caractérisée par la grandeur J , fréquence de photolyse qui s'exprime en s^{-1} . Cette fréquence est fonction de trois facteurs, la section efficace d'absorption de la molécule considérée, σ , le flux actinique reçu par la molécule, F , et le rendement quantique du processus considéré Φ :

$$J(\text{s}^{-1}) = \int_0^{\infty} \sigma(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot d\lambda .$$

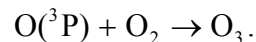
3.1.2 L'ozone troposphérique

L'espèce la plus facilement photolysable de la troposphère est le dioxyde d'azote, NO_2 . Ce dernier se dissocie en monoxyde d'azote, NO , et en oxygène atomique, $\text{O}(^3\text{P})$ pour des radiations inférieures à 420 nm :

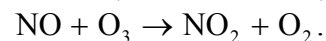


Remarquons que la somme du monoxyde et du dioxyde d'azote est appelée NO_x .

L'oxygène atomique réagit alors avec le dioxygène selon la réaction de production majoritaire de l'ozone dans la troposphère :



L'ozone, une fois formé, ré-oxyde le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote selon la réaction :

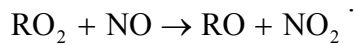
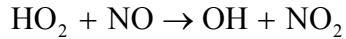


Il s'établit alors un équilibre dynamique entre NO_2 , NO et O_3 , appelé cycle de Leighton.

Une autre source d'ozone troposphérique provient des échanges entre la stratosphère, riche en ozone et la troposphère. Mais les concentrations d'ozone calculées en ne tenant compte que de

l'équilibre de Leighton et des échanges stratosphère - troposphère ne suffisent pas à expliquer les concentrations réellement observées dans la troposphère.

Il existe en effet dans la troposphère une voie réactionnelle qui perturbe le cycle de Leighton. Cette dernière fait intervenir d'autres radicaux, comme les radicaux peroxydes RO_2 et HO_2 , très réactifs et issus de l'oxydation des COV, comme nous le verrons en 3.2. Ils permettent la reconversion de NO en NO_2 sans consommer d'ozone :



Le cycle de Leighton ainsi perturbé conduit à une accumulation nette d'ozone dans la troposphère. La photo-oxydation des COV en présence de suffisamment d'oxydes d'azote est par conséquent à l'origine d'une production d'ozone troposphérique. Néanmoins, l'efficacité de cette production dépend de nombreux facteurs, comme la nature des COV considérés, les conditions météorologiques, mais également du rapport des concentrations entre COV et NO_x (Dodge 1977). Ainsi, si la concentration en NO_x est trop faible ($COV/NO_x > 15$), les radicaux OH sont mal recyclés et la concentration en COV a peu d'influence sur le cycle de Leighton. C'est le cas de zones rurales très éloignées des sources de NO_x .

Au contraire, si la concentration en NO_x est trop importante ($COV/NO_x < 4$), NO_2 réagit avec les radicaux OH, empêchant l'oxydation des COV et par conséquent la production d'ozone :

$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M.$$

Cette situation est typique des zones urbaines très polluées.

Le cas de figure le plus favorable pour la production d'ozone correspond au rapport $4 < COV/NO_x < 15$, c'est-à-dire riche en NO_x , mais pas au point de titrer les radicaux OH. Ce cas est caractéristique des zones rurales situées sous le panache des villes.

3.1.3 Le radical hydroxyle (OH)

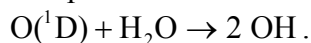
Les radicaux hydroxyles sont les espèces diurnes les plus actives de la troposphère. Ils réagissent avec la plupart des composés organiques et sont considérés comme les principaux « nettoyeurs » de l'atmosphère.

3.1.3.1 Les sources

Les radicaux OH proviennent essentiellement de la photolyse de l'ozone dans la troposphère. Sous l'action d'un rayonnement suffisamment énergétique ($\lambda < 310$ nm), l'ozone est dissocié en dioxygène et en oxygène atomique dans un état excité, $O(^1D)$:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D) \text{ pour } \lambda < 310 \text{ nm.}$$

L'oxygène $O(^1D)$ ainsi formé peut réagir avec la vapeur d'eau et donne des radicaux hydroxyles :



Une seconde source, plus minoritaire, correspond à la photolyse de l'acide nitreux, HONO :

$$HONO + h\nu \rightarrow OH + NO \text{ pour } \lambda < 400 \text{ nm.}$$

Cette photolyse nécessite un rayonnement peu énergétique et prend une importance considérable le matin pour initier les processus photochimiques.

Enfin, une troisième source avérée de production de radicaux OH est la réaction d'ozonolyse des alcènes dans l'atmosphère (voir page 33, paragraphe 3.2.2).

3.1.3.2 Les puits

Les radicaux OH sont principalement consommés par la réaction avec le dioxyde d'azote, $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$, qui conduit à la formation d'acide nitrique HNO_3 .

3.1.3.3 L'interconversion OH / HO₂

Nous venons de décrire les sources et les puits de radicaux OH. Ils conduisent au final à de faibles concentrations en OH, de l'ordre de $1 \text{ à } 10 \times 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$ dans la troposphère. Les radicaux OH sont des espèces très actives car ils sont efficacement régénérés par des cycles catalytiques, comme celui d'interconversion de OH et de HO₂ en présence modérée de NO_x ($[\text{NO}_x] \approx$ quelques ppb), et de CO, de méthane ou de tout COV (voir Figure 6).

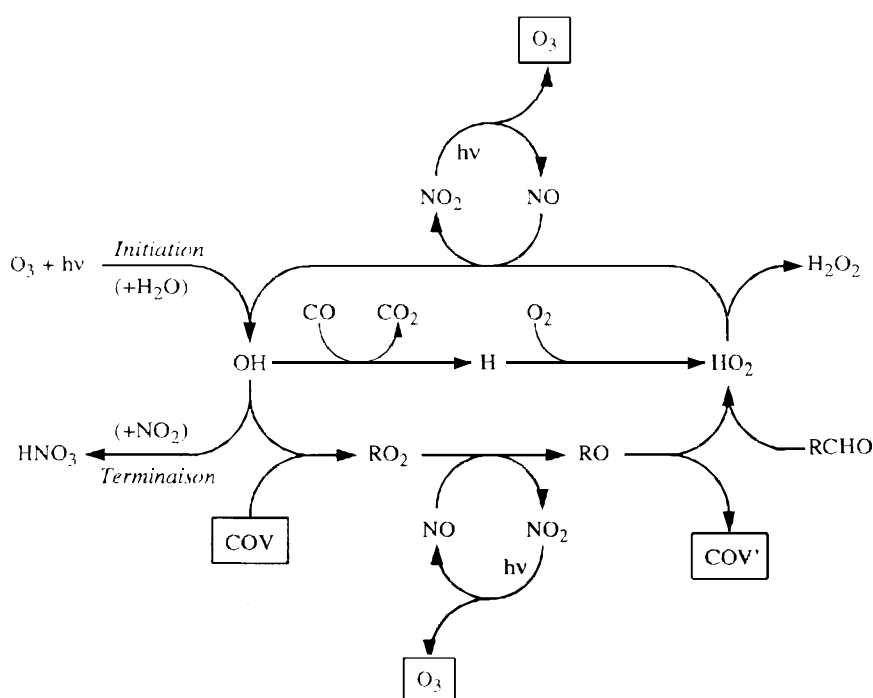
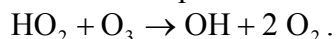


Figure 6 : Cycle catalytique d'interconversion OH / HO₂.

En revanche, si, le milieu est très pollué ($[\text{NO}_x] \approx 100 \text{ ppb}$), le puits de OH par réaction avec NO_2 est considérable et la conversion OH / HO₂ est moins efficace. La photolyse de l'ozone redevient la source prédominante de radicaux OH dans la troposphère.

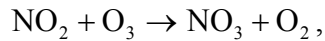
Quant à la production de radicaux OH par le cycle Figure 6 dans un milieu très peu pollué ($[\text{NO}_x] < 1 \text{ ppb}$), elle est limitée par l'impossibilité de reconverter HO₂ en OH en l'absence de NO. Dans ce cas, Les radicaux HO₂ se recombinent entre eux ou avec des radicaux RO₂ pour former H₂O₂ ou d'autres peroxydes ROOH. Seule une faible quantité de HO₂ est convertie en radicaux OH par la réaction entre HO₂ et l'ozone :



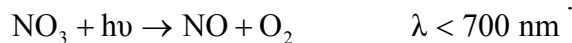
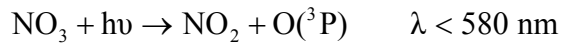
A nouveau, la photolyse de l'ozone redevient la source prédominante de radicaux OH.

3.1.4 Le radical nitrates (NO_3)

Comme nous l'avons vu en 3.1.3, les radicaux OH sont formés surtout de jour par photolyse de l'ozone (nous verrons cependant en 3.2.2 qu'ils peuvent aussi être formés de nuit par ozonolyse des alcènes). Un troisième agresseur important de la troposphère est le radical nitrates. Ce radical se forme la nuit, selon la réaction



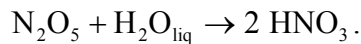
lorsqu'il n'y a plus de rayonnement solaire pour photolyser NO_3 (la durée de vie diurne de NO_3 n'est que de quelques secondes) selon les réactions :



Son puits principal est la réaction avec le monoxyde d'azote : $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$.

Le radical nitrates est d'autre part en équilibre avec le pentaoxyde de diazote N_2O_5 :
 $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$.

Ce dernier constitue un réservoir de radicaux nitrates. Il peut en outre s'hydrolyser au contact de surfaces humides et former de l'acide nitrique :

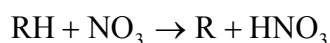
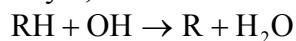


3.2 La chimie des composés organiques volatils

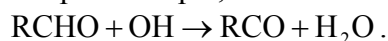
Sous l'action des agresseurs de l'atmosphère que nous avons présentés en 3.1, les composés organiques volatils subissent des dégradations qui peuvent être complexes. Leur réactivité est très variable d'un composé à l'autre, selon les fonctionnalités chimiques portées par la molécule. Ainsi, le méthane, peu réactif, présente une durée de vie d'environ cinq ans dans la troposphère, alors que l'isoprène, très réactif, a une durée de vie troposphérique de seulement quelques heures (voir 4.3). Les espèces que nous avons étudiées au cours de ce travail de thèse appartiennent à des familles chimiques différentes, alcènes, aldéhydes et cétones. Elles présentent des spécificités réactionnelles que nous allons détailler par type d'agression dans la troposphère. Notons que les radicaux OH et nitrates ont des actions similaires qui seront par conséquent traitées dans le même paragraphe 3.2.1.

3.2.1 Oxydation amorcée par OH et NO_3

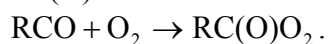
Les radicaux OH et NO_3 peuvent tout d'abord réagir sur quasiment tous les COV de l'atmosphère par arrachement d'un atome d'hydrogène, conduisant à la formation d'un radical alkyle, R :



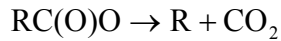
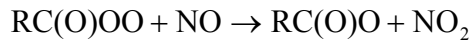
Dans le cas particulier des aldéhydes, c'est l'hydrogène aldéhydique qui est principalement arraché pour conduire à la formation d'un radical acyle RCO. Dans le cas d'une attaque par OH par exemple, on observe essentiellement la réaction



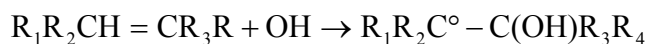
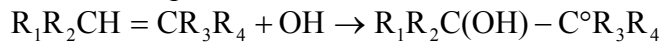
Le radical acyle réagit avec le dioxygène de l'air pour former un radical peroxyacyle RC(O)OO :



En présence de NO₂, le peroxyacyle est en équilibre avec une espèce hautement toxique, le nitrate de peroxyacyle (PAN : RC(O)OONO₂). Il réagit d'autre part avec NO en formant un radical carboxyle, qui lui-même se décompose en CO₂ et en un radical alkyle atrophié d'un carbone :

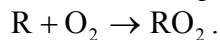


Dans le cas particulier des alcènes, le radical OH (de même pour NO₃) peut également s'additionner sur la double liaison éthylénique et cette voie est majoritaire par rapport aux réactions d'arrachement d'hydrogène. Le radical OH peut s'additionner sur l'un ou l'autre des deux carbones éthyléniques, mais, en général, l'addition la plus favorable est celle qui conduit au radical le plus substitué :



Les radicaux β-hydroxyalkyles (et β-nitrooxyalkyles dans le cas d'une addition de NO₃) ainsi formés connaissent le même type d'évolution que les radicaux alkyles.

Finalement, quels que soient les composés considérés, leurs réactions avec OH et NO₃ conduisent à la production de radicaux alkyles. Ces derniers réagissent très rapidement et de manière univoque avec l'oxygène de l'air selon l'addition :

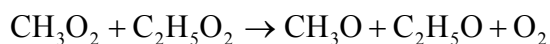
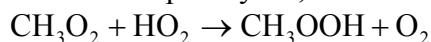


Les radicaux peroxytes issus de cette réaction peuvent suivre différentes voies d'évolution que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

3.2.1.1 Devenir des radicaux peroxytes

Les radicaux peroxytes ont des évolutions différentes en présence et en absence de NO_x (Lightfoot, Cox et al. 1992).

Peu d'études existent à faibles taux de NO_x, et elles portent sur des radicaux peroxytes simples, comme le méthyl et l'éthylperoxyte (Horie, Crowley et al. 1990, Niki, Maker et al. 1982, Lightfoot, Roussel et al. 1991, Wallington, Gierczac et al. 1989). A très faibles taux de NO_x, les radicaux peroxytes semblent réagir essentiellement entre eux ou avec HO₂, en formant des peroxydes, et des radicaux alcoxytes non excités :



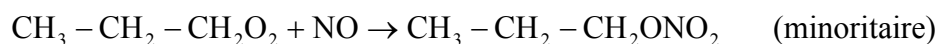
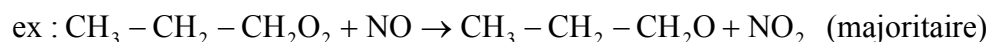
La voie de formation de peroxydes est une voie de terminaison, qui transporte au loin les espèces dans les masses d'air. Au contraire, la voie de production de radicaux alcoxytes est une voie de propagation qui se produit à l'échelle locale.

En présence de NO_x, les radicaux peroxytes peuvent réagir avec NO et avec NO₂.

La réaction d'addition avec le dioxyde d'azote produit des peroxytnitrate, RO₂NO₂, thermiquement peu stables, qui se décomposent rapidement en RO₂ et NO₂. Ces espèces peuvent être transportées et produire des oxydes d'azote et des radicaux peroxytes plus loin des sources.

La réaction la plus rapide des radicaux peroxytes a lieu avec le monoxyde d'azote. Elle conduit majoritairement à la formation de radicaux alcoxytes sans doute légèrement excités (études de Caralp and Forst 2003, Libuda, Shestakov et al. 2002, Sehested, Christensen et al.

1998), et de manière minoritaire (5 à 10% d'après Atkinson 1997) à la formation de nitrates d'alkyles.

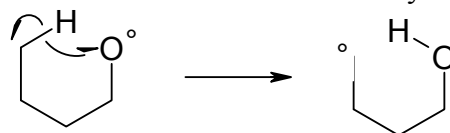


D'après la littérature, les radicaux peroxy RO_2 évoluent donc dans la troposphère vers des radicaux alcoxy RO , non excités dans des conditions à faibles taux de NO_x , légèrement excités si les taux de NO_x sont plus importants.

3.2.1.2 Devenir des radicaux alcoxy

Cette étape est actuellement la moins bien connue et donne lieu à de récentes études (Meunier 2004, Libuda, Shestakov et al. 2002, Caralp, Devolder et al. 1999). Il est établi que les radicaux alcoxy peuvent évoluer selon trois voies possibles, avec des importances relatives qui dépendent de la nature du groupe alkyle :

- La réaction avec le dioxygène procède par arrachement d'un hydrogène en α du radical (uniquement pour les alcoxy primaires et secondaires). Un composé carbonylé et un radical HO_2 sont formés : $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{CO} + \text{HO}_2$ ($\text{R}_1^2 = \text{H}, \text{R}$).
- La décomposition monomoléculaire conduit à la formation d'un radical alkyle et d'un composé carbonylé : $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHO} \rightarrow \text{R}_1 + \text{R}_2\text{CHO}$.
- Les radicaux dont la chaîne carbonée est au moins égale à quatre carbones peuvent également subir une isomérisation selon un mécanisme de transfert intramoléculaire à six centres conduisant à la formation d'un radical δ -hydroxyalkyle :

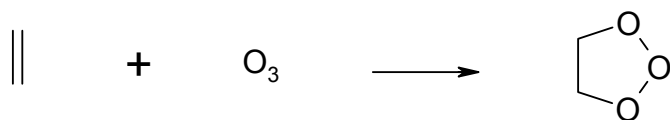


Pour les radicaux à chaîne carbonée courte, la réaction prédominante semble être la réaction avec le dioxygène. Plus la chaîne s'allonge, plus le processus de décomposition prend de l'importance. Et au delà de quatre carbones, il semblerait que la réaction d'isomérisation prédomine par rapport aux deux autres voies (Devolder 2003). Notons que pour certains radicaux alcoxy substitués, d'autres voies d'évolution que les trois voies présentées ci-dessus ont pu être observées (Tuazon, Aschmann et al. 1998, Rayez, Picquet-Varrault et al. 2002, Mereau, Rayez et al. 2000, Mereau, Rayez et al. 2001).

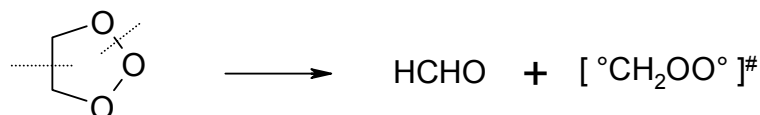
3.2.2 **Ozonolyse des alcènes**

L'ozonolyse des composés insaturés conduit à la formation de composés partiellement oxydés, tels que CO , des aldéhydes, des cétones, et des acides carboxyliques, composés souvent toxiques et qui de plus contribuent à augmenter le pouvoir oxydant de l'atmosphère (Niki, Maker et al. 1983).

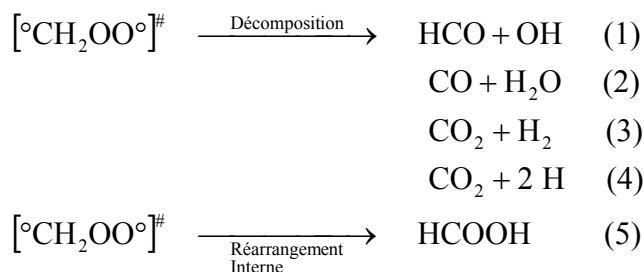
Les mécanismes d'ozonolyse des alcènes en phase gazeuse impliquent des réactions qui restent à ce jour mal connues (Neeb, Horie et al. 1995, Finlayson-Pitts and Pitts 2000). La première étape est une addition de l'ozone sur la double liaison éthylénique, qui conduit à la formation d'un intermédiaire molozonide :



Le molozonide n'est pas stable. L'une des deux liaisons peroxy et la liaison C-C issue de la double liaison éthylénique se scindent simultanément, conduisant à un composé carbonylé d'une part, et à un intermédiaire biradicalaire excité d'autre part, l'intermédiaire de Criegee IC, (Criegee 1975) :



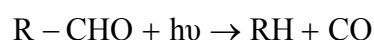
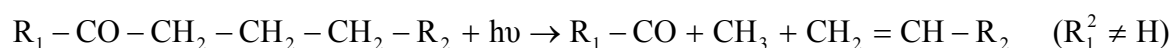
En phase gazeuse, la suite du mécanisme repose sur l'évolution de l'intermédiaire de Criegee. La formation de l'un ou l'autre IC à partir d'un même alcène dissymétrique semble être favorable à la formation de l'IC le plus substitué (Tuazon, Aschmann et al. 1997, Grosjean and Grosjean 1996, Grosjean and Grosjean 1998). L'IC sous forme excitée peut dès lors, soit se décomposer, soit se stabiliser par collisions et/ou par vibrations. Le biradical stabilisé participe à des réactions avec d'autres composés traces de l'atmosphère (Horie and Moortgat 1991). Il est soupçonné de donner des réactions bimoléculaires avec H₂O, NO, SO₂, CO et les composés carbonylés, mais les produits formés sont mal identifiés (Neeb, Sauer et al. 1997, Neeb, Horie et al. 1998, Sauer, Schäfer et al. 1999). Quant aux voies de décomposition, elles n'ont été étudiées que pour des biradicaux simples, par exemple [°CH₂OO°][#], par plusieurs équipes de recherche (Niki, Maker et al. 1983, Neeb, Horie et al. 1995, Tuazon, Aschmann et al. 1997) :



Les réactions (1) et (4) mettent en évidence la formation de radicaux hydroxyles, OH, au cours de l'ozonolyse de l'éthène. Des études montrent que des radicaux OH sont également produits par l'ozonolyse en phase gazeuse d'alcènes plus complexes, dans des proportions qui dépendent de la structure de l'alcène (Atkinson and Aschmann 1993, Paulson, Sen et al. 1997, Paulson, Chung et al. 1998). La réaction (5) conduit à la production d'acide formique, et d'une manière générale, le réarrangement interne des intermédiaires de Criegee est la seule voie qui conduise à la formation d'acides carboxyliques dans la troposphère.

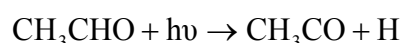
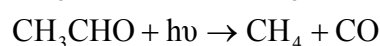
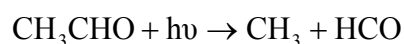
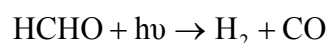
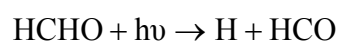
3.2.3 Photolyse des aldéhydes et des cétones

Les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) sont susceptibles d'être photolysés par les rayonnements UV (Carlier, Hannachi et al. 1986) selon quatre voies possibles :

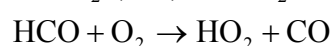
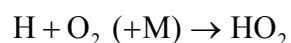


D'après le premier processus, la photolyse des composés carbonylés a un impact atmosphérique important puisqu'elle conduit à la formation d'un radical acyle (RCO) et d'un radical alkyle. Le radical acyle, comme nous l'avons vu en 3.2.1, en présence de NO₂, est en équilibre avec le PAN, hautement toxique. Le radical alkyle, quant à lui, évolue vers un composé carbonylé plus court et vers un radical HO₂, qui participe à l'augmentation de la capacité oxydante de la troposphère par interconversion avec le radical OH (voir 3.1.3, Figure 6).

Les évolutions photolytiques les mieux connues sont celles du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. Le formaldéhyde (HCHO) et l'acétaldéhyde (CH₃CHO) se photolysent respectivement selon deux et trois voies possibles :



Les radicaux H et HCO formés à partir des ces deux aldéhydes sont ensuite convertis en HO₂ dans l'air selon les réactions :



Ils constituent ainsi une source significative de radicaux HO_x.

4 Chimie des COVB d'étude

4.1 Choix des composés d'étude

Parmi les quelques dizaines de COVB qui influent significativement sur la composition chimique de la troposphère (Guenther, Geron et al. 2000), trois composés ont particulièrement retenu notre attention à cause de leurs émissions importantes, de leur représentativité des COVB dans la troposphère et du manque de connaissance sur leur réactivité chimique, l'isoprène, le MBO et le sabinène. Détaillons ici les principales caractéristiques qui ont déterminé notre choix.

- L'isoprène, tout d'abord, est l'espèce la plus abondamment émise par le couvert forestier à l'échelle globale. D'après Guenther, Nicholas Hewitt et al. 1995, ses émissions représentent environ la moitié des émissions mondiales de COV non méthaniques. Sa très grande réactivité (voir Tableau 1) fait donc de lui une espèce

déterminante de la composition chimique de la troposphère, et cela même dans les régions industrialisées, puisque ses émissions peuvent y être aussi importantes que toutes les émissions anthropiques réunies (Lamb, Gay et al. 1993). Les études de réactivité chimique sur ce composé sont nombreuses, mais incomplètes et/ou discordantes (voir 4.3). En étudiant le devenir de cette espèce dans la troposphère, notre but est double : à la fois d'améliorer les connaissances sur sa réactivité chimique propre, mais aussi d'utiliser les résultats sur ce composé, mieux connu que les autres COVB, en tant que référence de réactivité chimique pour les autres espèces que nous allons étudier par la suite.

- Le MBO est un hémiterpène oxygéné, généré dans les chloroplastes des feuilles par l'isoprène synthase, comme l'isoprène (voir 2.2.1.2). Leurs structures respectives sont d'ailleurs très proches. Des études menées dans des forêts d'Amérique du Nord ont montré des émissions abondantes de MBO, notamment au dessus des forêts de pins (Goldan, Kuster et al. 1993, Harley, Fridd-Stroud et al. 1998; Schade, Goldstein et al. 2000). Goldan, Kuster et al. 1993 ont été les premiers à identifier de fortes émissions de MBO au dessus d'une forêt de pin dans le Colorado (Etats-Unis). L'importance de ces émissions y était même supérieure à celle de l'isoprène, faisant de ce COVB oxygéné l'espèce troposphérique la plus abondante dans cette région. Dans leur inventaire d'émissions de COVB en Amérique du Nord, Guenther, Geron et al. 2000 tiennent compte du MBO et en calculent une émission de 3,2 millions de tonnes par an pour cette région du globe. Le MBO est probablement émis en quantité importante par les conifères (Baker, Guenther et al. 1999, Baker, Guenther et al. 2001) mais aucune donnée d'émission n'est disponible pour le reste du monde. De la même façon, les études de réactivité troposphérique du MBO sont encore très peu nombreuses et incomplètes, à la fois sur les durées de vie et sur les mécanismes de dégradation de ce composé dans la troposphère (voir 4.3).
- Le sabinène est un composé dont la réactivité a été très peu étudiée (voir 4.3). A titre d'exemple, une seule donnée cinétique existe à nos jours pour la réaction entre le sabinène et les radicaux OH, déterminée par Atkinson, Aschmann et al. 1990. Pourtant, plusieurs campagnes de mesures d'émissions montrent que le sabinène est un composé abondamment émis par plusieurs espèces forestières communes en Europe. Ainsi, Tollsten and Müller 1996, en Suisse, ont identifié le sabinène comme étant l'espèce volatile majoritaire des émissions des feuilles du hêtre commun (*Fagus Sylvatica*). Pendant la campagne BEMA, Street, Owen et al. 1997 et Owen, Boissard et al. 1997 ont mesuré les émissions d'isoprénoïdes du chêne vert (*Quercus Ilex*) : le sabinène est le deuxième composé le plus émis par cette espèce d'arbre après l' α -pinène. Ils ont par ailleurs remarqué que le chêne vert était un fort émetteur de monoterpènes mais qu'il n'émettait quasiment pas d'isoprène. En Europe du Nord, Hakola, Rinne et al. 1998, ont également étudié les émissions de COVB des feuilles du bouleau argenté (*Betula Pendula*). Ils ont montré qu'en été, le sabinène était avec l'ocimène l'une des espèces majoritairement émises. L'étude de la réactivité troposphérique du sabinène nous est donc apparue comme indispensable pour mieux appréhender la contribution des COVB à la pollution photochimique en Europe.

C'est d'ailleurs dans cette perspective qu'une étroite collaboration a été nouée entre notre équipe (LISA), Laurence Rouil (INERIS), et Valérie Simon (ENSIACET) à travers cette thèse et celle de Sophie Moukhtar qui a évalué l'impact des émissions naturelles sur les épisodes de pollution photochimique (Moukhtar 2005). Celle-ci a tout d'abord contribué à améliorer la

connaissance des émissions de COVB dans la région du fossé Rhéna en participant à la campagne de mesures INTERREG III en 2003. Cette campagne a renforcé les conclusions de Tollsten and Müller 1996, puisque Sophie Moukhtar a mis en évidence la production quasi exclusive de sabinène par le hêtre commun, espèce forestière la plus répandue dans le fossé Rhéna. Des mesures de MBO n'ont en revanche pas pu y être effectuées faute de protocole spécifique pour cette espèce oxygénée. Par la suite, Sophie Moukhtar a évalué l'impact de ces émissions en modifiant les codes chimiques actuellement développés dans le modèle de chimie-transport CHIMERE en utilisant directement notre travail sur la réactivité troposphérique du MBO et du sabinène. Jusqu'à présent, CHIMERE ne modélisait en effet les COV biotiques que par deux composés, l'isoprène et l' α -pinène, qui représentent l'ensemble des isoprénoides émis par la végétation. Ceci limitait donc fortement la représentativité en structure et en réactivité des espèces biotiques réellement émises dans la région considérée.

4.2 Stratégie de l'étude

Nous avons pu constater au travers des différentes études de mesures d'émission que les COV biotiques constituent une part très importante des émissions de composés organiques volatils non méthaniques dans la troposphère. D'autre part, la réactivité troposphérique des espèces isoprénoides se caractérise par des durées de vie dans la troposphère relativement courtes (par rapport à la plupart des COV anthropiques), de l'ordre de quelques heures. La dégradation de ces composés dans la troposphère est donc un processus important et efficace. Elle conduit rapidement à la formation de nombreux composés secondaires qui seront susceptibles d'avoir eux-mêmes un impact fort sur la pollution photochimique de la troposphère. Il nous a donc semblé essentiel d'essayer de comprendre toute la chaîne d'oxydation des composés choisis, c'est-à-dire d'étudier :

- la réactivité propre de l'isoprène, du MBO et du sabinène, leur devenir en phase gazeuse comme en phase particulaire,
- mais également la réactivité en phase gazeuse de leurs produits majoritaires de dégradation dont la réactivité chimique est encore moins bien connue,

ceci afin d'obtenir une vision plus globale du devenir de ces trois espèces biotiques dans la troposphère et de leurs contributions directe et indirecte, par la réactivité de leurs produits secondaires, à la pollution photochimique.

Des campagnes de terrain ont ainsi mis en évidence la production de méthacroléine (MAC) et de méthylvinylcétone (MVC) à partir de l'isoprène (Pierotti, Wofsy et al. 1990, Martin, Westberg et al. 1991, Montzka, Trainer et al. 1993, Warneke, Holzinger et al. 2001, Apel, Riemer et al. 2002). Des expériences en chambre de simulation sont donc tout à fait souhaitables pour déterminer les rendements de production de ces produits d'oxydation.

Comme nous l'avons vu en 4.1, les mesures du MBO sont relativement récentes (Goldan, Kuster et al. 1993 pour la plus ancienne) et n'ont été effectuées à nos jours qu'en Amérique du Nord. Quant aux mesures des produits oxydés de première génération issus du MBO, elles sont encore rarissimes. La première étude a été faite par Goldstein and Schade 2000 et met en relation les émissions de MBO et la production d'acétone au dessus d'une plantation de pins dans les montagnes de la Sierra Nevada. Une publication récente de Spaulding, Schade et al. 2003, mesure également pour la toute première fois la concentration d'une autre espèce de première génération issue du MBO, le 2-hydroxy-2-méthyl-propanal (HMPr) sur le même site que Goldstein and Schade 2000. L'acétone est une espèce bien connue et très peu réactive,

d'une durée de vie qui oscille entre 20 jours en été et 170 jours en hiver dans la haute troposphère (Singh, O'Hara et al. 1994). Nous ne nous sommes donc pas intéressés au devenir troposphérique de ce composé. Notre intérêt s'est plutôt porté sur l'espèce hydroxyaldéhydique mise en évidence par Spaulding, Schade et al. 2003, le 2-hydroxy-2-méthylpropanal, vraisemblablement assez réactive du fait de la fonction aldéhyde et sur laquelle les données de réactivité sont complètement lacunaires comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

Quant au sabinène, quelques études de réactivité que nous développerons par la suite (Arey, Atkinson et al. 1990, Hakola, Arey et al. 1994, Yu, Cocker III et al. 1999) prévoient la formation d'une espèce carbonylée à neuf carbones, la sabinacétone par oxydation du sabinène avec OH ou avec l'ozone. Aucune donnée de mesures sur le terrain de cette espèce n'était disponible jusqu'à très récemment pour confirmer la production en atmosphère réelle de ce composé. La première étude vient d'être faite à Jülich en Allemagne en 2003 par l'équipe d'Hoffmann (Hoffmann, Warnke et al. 2004), qui mesure en juillet des concentrations de sabinène dans l'air de 20 à 370 ppt_v et des concentrations de sabinacétone de 29 à 140 ppt_v. Nous avons donc décidé, au vue du peu de connaissances sur cette dernière espèce, d'en étudier le devenir troposphérique.

Les difficultés expliquant la détection tardive de la sabinacétone dans la troposphère sont les mêmes que pour la détection du HMPr, issu de la dégradation troposphérique du MBO. Nous touchons du doigt l'un des problèmes majeurs actuels de la recherche dans le domaine de l'analyse et de la quantification de nouvelles espèces troposphériques, à savoir le développement de méthodes analytiques adaptées à de nouveaux composés, notamment polyfonctionnels. En particulier, la sabinacétone et l'HMPr n'étant pas commerciaux, il n'existe pas de standard pour ces composés, ce qui rend leur étude plus délicate. Des avancées importantes ont été réalisées ces dernières années par Yu, Jeffries et al. 1995; Spaulding, Charles et al. 2002, qui permettent l'identification structurale d'espèces carbonylées et hydroxycarbonylées. Nous verrons dans le chapitre suivant comment nous avons procédé pour non seulement identifier mais également quantifier la sabinacétone et HMPr afin d'en étudier la réactivité troposphérique.

Le schéma récapitulatif des composés dont nous avons réalisé l'étude est donné ci-dessous.

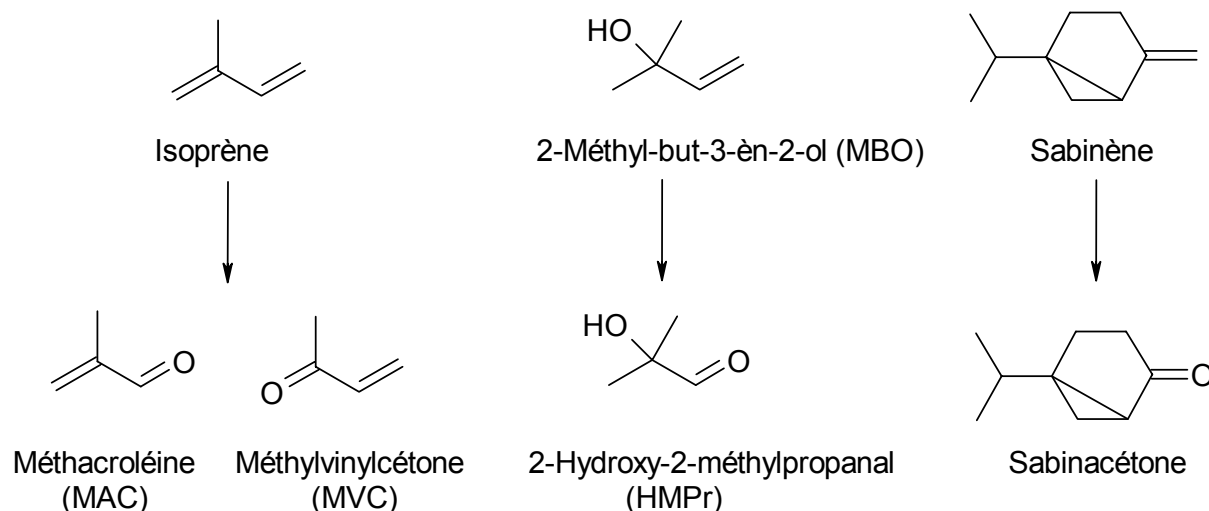


Figure 7: Espèces dont nous avons étudié la réactivité troposphérique. En haut, les COVB choisis. En bas, les produits de première génération issus des COVB.

4.3 Réactivité chimique des composés choisis

Les principales voies de dégradation des COVB dans la troposphère sont, de jour, la photolyse, leurs réactions avec les radicaux OH et l'ozone, et de nuit, leur réactions avec les radicaux nitrates NO₃ et l'ozone. L'impact environnemental des dégradations dans la troposphère des composés que nous avons choisi d'étudier va être mesuré par deux facteurs :

- Un facteur cinétique, c'est-à-dire que l'on évalue la vitesse de disparition d'une espèce sous l'action de l'un de ses agresseurs. Cette vitesse est caractérisée soit par la constante cinétique de la réaction, k , grandeur indépendante des concentrations des réactifs considérés (exprimée en molécule⁻¹.cm³.s⁻¹), soit par la durée de vie du COVB, $\tau = 1 / k[\text{Agresseur}]$, qui, elle, dépend de la concentration en agresseur [OH], [ozone] ou [NO₃] dans la troposphère (exprimée en s). Les ordres de grandeur des concentrations couramment utilisés pour ces espèces dans la troposphère sont (Atkinson and Arey 2003) $[\text{OH}]_{\text{diurne}} = 2,0 \times 10^6$ molécules.cm⁻³ (valeur moyennée sur 12h), $[\text{ozone}] = 7,0 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³ (valeur moyennée sur 24h) et $[\text{NO}_3]_{\text{nocturne}} = 2,5 \times 10^8$ molécules.cm⁻³.
- Un facteur mécanistique qui a pour but d'élucider le schéma réactionnel des réactions d'oxydation, c'est-à-dire d'identifier, de quantifier et de comprendre la production dans la troposphère des composés de première génération issus de chacune des réactions envisagées.

Détaillons l'étendue actuelle des connaissances sur la réactivité des composés dont nous avons choisi l'étude en fonction de ces deux facteurs.

4.3.1 Etudes antérieures cinétiques

Les études cinétiques effectuées sur la réactivité de l'isoprène, la méthacroléine, la méthylvinylcétone, le MBO, l'HMPPr, le sabinène et la sabinacétone sont reportées dans les tableaux ci-dessous (Tableau 3, Tableau 4 et Tableau 5). Ils contiennent les données cinétiques des réactions avec le radical OH, l'ozone et le radical NO₃.

Tableau 3: Constantes cinétiques des réactions entre les COV choisis et le radical OH. Données de la littérature.

Composé	T (K)	k_{OH} molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹	Référence
Isoprène	200-500	$2,12 \times 10^{-11} e^{0,76(kcal/mole)/RT}$	Francisco-Marquez, Alvarez-Idaboy et al. 2003
	290-422	$2,55 \times 10^{-11} e^{410/T}$	Atkinson 1997 (Compilation)
	297	$(1,01 \pm 0,02) \times 10^{-10}$	Edney, Kleindienst et al. 1986
	290-422	$2,54 \times 10^{-11} e^{0,81(kcal/mole)/RT}$	Atkinson 1986 (Compilation)
	295	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-10}$	Atkinson and Aschmann 1984
	297	$(1,01 \pm 0,03) \times 10^{-10}$	Ohta 1983
	297-424	$2,36 \times 10^{-11} e^{(0,81 \pm 0,06)/RT}$	Kleindienst, Harris et al. 1982
	299	$(9,6 \pm 2,82) \times 10^{-11}$	Atkinson, Winer et al. 1982
	298	$7,41 \times 10^{-11}$	Cox, Derwent et al. 1980
Méthacroléine	300	$(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	Chuong and Stevens 2003
	298	$2,8 \times 10^{-11}$	Orlando and Tyndall 2002
	234-373	$(7,7 \pm 0,6) \times 10^{-12} e^{(0,75 \pm 0,09)/RT}$	Gierczac, Burkholder et al. 1997
	298	$(3,9 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	Edney, Kleindienst et al. 1986
	298-424	$1,96 \times 10^{-11} e^{(0,27 \pm 0,21)/RT}$	Atkinson 1986
	299	$(2,9 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	Atkinson, Aschmann et al. 1983
	297-424	$1,78 \times 10^{-11} e^{(0,35 \pm 0,10)/RT}$	Kleindienst, Harris et al. 1982
Méthylvinylcétone	296	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	Aschmann and Atkinson 1998
	232-378	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-12} e^{(0,90 \pm 0,26)/RT}$	Gierczac, Burkholder et al. 1997
	290-420	$3,29 \times 10^{-12} e^{(1,02 \pm 0,33)/RT}$	Atkinson 1986 (Compilation)
	299	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	Atkinson, Aschmann et al. 1983
	297-424	$3,85 \times 10^{-12} e^{(0,91 \pm 0,15)/RT}$	Kleindienst, Harris et al. 1982
	298	$1,4 \times 10^{-11}$	Cox, Derwent et al. 1980
MBO	295	$(6,9 \pm 1,0) \times 10^{-11}$	Ferronato, Orlando et al. 1998
	298	$(3,9 \pm 1,0) \times 10^{-11}$	Fantechi, Jensen et al. 1998
	298	$(6,4 \pm 0,6) \times 10^{-11}$	Rudich, Talukdar et al. 1995
	298	$(6,6 \pm 0,5) \times 10^{-11}$	Imamura et al., 2004
	296	$(5,7 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	Papagni et al., 2001
HMPPr	296	$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	Baker, Arey et al. 2004
Sabinène	296	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-10}$	Atkinson, Aschmann et al. 1990
Sabinacétone	296	$(5,1 \pm 1,4) \times 10^{-12}$	Alvarado, Arey et al. 1998

Tableau 4 : Constantes cinétiques des réactions entre les COV choisis et l'ozone. Données de la littérature.

Composé	T (K)	k_{O_3} molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹	Référence
Isoprène	298	$1,3 \times 10^{-17}$	Neeb and Moortgat 1999
	290±2	$(1,1±0,3) \times 10^{-17}$	Grosjean and Grosjean 1996
	300	$1,34 \times 10^{-17}$	Treacy, El Hag et al. 1992
	296	$(1,21±0,02) \times 10^{-17}$	Greene and Atkinson 1992
	296±2	$(1,2±0,2) \times 10^{-17}$	Atkinson, Winer et al. 1982
	298	$1,65 \times 10^{-17}$	Adeniji, Kerr et al. 1981
	298	$1,27 \times 10^{-17}$	Arnst and Gay Jr 1979
Méthacroléine	296	$(1,3±0,2) \times 10^{-18}$	Neeb, Kolloff et al. 1998
	291	$(1,1±0,2) \times 10^{-18}$	Grosjean and Grosjean 1998
	291	$(1,0±0,1) \times 10^{-18}$	Grosjean, Williams et al. 1993
	240-324	$(1,3±0,2) \times 10^{-15} e^{-(4,19±1,99)/RT}$	Treacy, El Hag et al. 1992
	296	$(1,1±0,1) \times 10^{-18}$	Atkinson, Aschmann et al. 1981
Méthylvinylcétone	296	$(5,4±0,6) \times 10^{-18}$	Neeb, Kolloff et al. 1998
	291	$(5,9±0,4) \times 10^{-18}$	Grosjean and Grosjean 1998
	291	$(4,7±0,1) \times 10^{-18}$	Grosjean, Williams et al. 1993
	240-324	$(6,9±1,4) \times 10^{-16} e^{-(3,02±1,99)/RT}$	Treacy, El Hag et al. 1992
	296	$(4,8±0,6) \times 10^{-18}$	Atkinson, Aschmann et al. 1981
MBO	298±2	$(8,6±2,9) \times 10^{-18}$	Fantechi, Jensen et al. 1998
	291±2	$(10,0±0,3) \times 10^{-18}$	Grosjean and Grosjean 1994
Sabinène	296±2	$(8,1±0,9) \times 10^{-17}$	Atkinson, Aschmann et al. 1990

Tableau 5 : Constantes cinétiques des réactions entre les COV choisis et le radical NO₃. Données de la littérature.

Composé	T (K)	k_{NO_3} molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹	Référence
Isoprène	298	$(6,9±3,0) \times 10^{-13}$	Berndt and Boge 1997
	295	$(1,1±0,2) \times 10^{-12}$	Ellermann, Nielsen et al. 1992
	298	$(7,8±0,6) \times 10^{-13}$	Wille, Becker et al. 1991
	251-381	$(3,0±0,7) \times 10^{-13} e^{-(0,89±0,12)/RT}$	Atkinson 1991
	298	$(1,2±0,2) \times 10^{-12}$	Barnes, Bastian et al. 1990
	251-381	$(3,0±0,4) \times 10^{-12} e^{-(0,89±0,14)/RT}$	Dlugokencky and Howard 1989
	298	$(1,3±0,1) \times 10^{-12}$	Benter and Schindler 1988
	295	$(3,2±0,4) \times 10^{-13}$	Atkinson, Aschmann et al. 1984
Méthacroléine	296±2	$(3,7 \pm 1,0) \times 10^{-15}$	Canosa-Mas, Carr et al. 1999
	296±2	$(3,3 \pm 1,0) \times 10^{-15}$	Chew, Atkinson et al. 1998
	298	$(4,4 \pm 1,7) \times 10^{-15}$	Kwok, Aschmann et al. 1996
Méthylvinylcétone	298	$< 1,2 \times 10^{-16}$	Rudich, Talukdar et al. 1996
	296	$< 6,0 \times 10^{-16}$	Kwok, Aschmann et al. 1996
MBO	298	$(8,6±3,0) \times 10^{-15}$	Fantechi, Jensen et al. 1998
	294	$(2,1±0,3) \times 10^{-14}$	Hallquist, Langer et al. 1996

	267-400	$4,6 \times 10^{-14} e^{-0,79 \text{ (kcal/mole)/RT}}$	Rudich, Talukdar et al. 1996
HMPPr	-	-	Aucune Détermination
Sabinène	298–393	$(2,3 \pm 1,3) \times 10^{-10} e^{-(1,87 \pm 0,40)/RT}$	Martinez, Cabanas et al. 1999
	296	$(1,01 \pm 0,03) \times 10^{-11}$	Atkinson, Aschmann et al. 1990
Sabinacétone	296±2	$(3,6 \pm 2,3) \times 10^{-16}$	Alvarado, Arey et al. 1998

Il ressort de ces tableaux que l'isoprène et ses produits de dégradation, la méthacroléine et la méthylvinylcétone, ont été beaucoup plus étudiés que les quatre autres composés, quelque soit l'agresseur considéré. Malgré cela, les écarts sur les déterminations pour ces trois espèces restent importants, et varient au minimum du simple au double selon les études, même pour la réaction a priori la mieux connue, celle de l'isoprène avec le radical OH. Quant aux études portant sur le MBO, l'HMPPr, le sabinène et la sabinacétone, elles sont très peu nombreuses et ne permettent d'aboutir à une valeur fiable pour aucune des réactions considérées.

Si l'on compare l'étendue des connaissances sur la cinétique de ces réactions par type d'agresseur, il est également clair que les réactions avec le radical OH ont été plus souvent abordées que les réactions avec l'ozone et a fortiori plus que les réactions avec le radical NO₃ sur lesquelles les données sont peu nombreuses, voire inexistantes pour HMPPr+NO₃.

Avec les constantes cinétiques répertoriées dans ces tableaux, nous pouvons évaluer les durées de vie dans la troposphère des sept COV considérés en fonction de l'agresseur OH, ozone ou NO₃. Avec les concentrations en radicaux recommandées par Atkinson and Arey 2003, nous trouvons les durées de vie suivantes (Tableau 6).

COV	Durées de vie (en heures) en présence de		
	OH	O ₃	NO ₃
Isoprène	1,5	33	1,5
Méthacroléine	6	330	280
Méthylvinylcétone	7	85	1100
MBO	3	42	110
HMPPr	14	-	?
Sabinène	1,5	6	0,01
Sabinacétone	28	-	2800

Tableau 6 : Durées de vie (en heures) de l'isoprène, la méthacroléine, la méthylvinylcétone, le MBO, l'HMPPr, le sabinène et la sabinacétone dans la troposphère selon les agresseurs OH, ozone et NO₃ (avec les concentrations en radicaux recommandées par Atkinson and Arey 2003).

Le Tableau 6 met en évidence la grande disparité des durées de vie des différents composés. Ainsi, l'isoprène et le sabinène ont des durées de vie de l'ordre de l'heure, de jour comme de nuit. Ces deux composés très réactifs ne sont donc pas transportés par les masses d'air et ont un impact environnemental local, près des sources d'émission. Le MBO émis directement, et la méthacroléine et la méthylvinylcétone issues des dégradations locales de l'isoprène, ont quant à eux une réactivité efficace de jour, et beaucoup plus lente la nuit. Ils sont donc dégradés localement de jour et peuvent être transportés la nuit, avec un impact de dimension supérieure, éventuellement régionale. L'HMPPr est encore insuffisamment étudié pour prévoir le type de pollution qu'il peut engendrer. Et la sabinacétone, malgré le peu d'études à son sujet, semble être une espèce très peu réactive, susceptible d'être transportée loin des sources d'émission de sabinène et d'avoir un impact à grande échelle.

4.3.2 Etudes antérieures mécanistiques

Les études expérimentales décrites dans la littérature à propos des mécanismes des réactions COV+OH et COV+O₃ sont présentées dans les tableaux ci-dessous :

- Le Tableau 7 énumère les produits et leurs rendements de production observés par différentes équipes pour chacune des réactions COV+OH (COV = Isoprène, MAC, MVC, MBO, HMP_r, Sabinène et Sabinacétone).
- Le Tableau 8, de la même façon, répertorie les produits et leurs rendements de production pour chacune des réactions COV_{insaturé}+O₃ (COV_{insaturé} = Isoprène, MAC, MVC, MBO et Sabinène).

COV	Produit	Rendement	Référence
Isoprène	Méthacroléine	0,20±0,02	Ruppert and Becker 2000
		0,22±0,02	Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994
		0,25±0,03	Paulson, Flagan et al. 1992
		0,22±0,05	Tuazon and Atkinson 1990
	Méthylvinylcétone	0,30±0,03	Ruppert and Becker 2000
		0,32±0,05	Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994
		0,36±0,04	Paulson, Flagan et al. 1992
		0,32±0,07	Tuazon and Atkinson 1990
	Formaldéhyde	0,57±0,06	Ruppert and Becker 2000
		0,57±0,06	Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994
		0,63±0,10	Tuazon and Atkinson 1990
	3-méthylfurane	0,04±0,02	Paulson, Flagan et al. 1992
0,05±0,01		Atkinson, Aschmann et al. 1989	
MAC	Formaldéhyde	0,40-0,70	Orlando, Tyndall et al. 1999
		0,47±0,05	Orlando, Tyndall et al. 1999
		0,41±0,03	Tuazon and Atkinson 1990
Methylglyoxal	<0,12	Orlando, Tyndall et al. 1999	
	0,08±0,02	Tuazon and Atkinson 1990	
MVC	Formaldéhyde	0,28±0,06	Grosjean, Williams et al. 1993
		0,54±0,04	Tuazon and Atkinson 1989
	Methylglyoxal	0,32±0,06	Grosjean, Williams et al. 1993
		0,25±0,04	Tuazon and Atkinson 1989
	glycolaldéhyde	0,60±0,12	Grosjean, Williams et al. 1993
		0,64±0,08	Tuazon and Atkinson 1989
MBO	Formaldéhyde	0,29±0,03	Alvarado, Tuazon et al. 1999
		0,35±0,04	Ferronato, Orlando et al. 1998
		0,09±0,03 ^a	Fantechi, Jensen et al. 1998

	HMPr	0,31±0,04 0,19±0,07	Reisen, Aschmann et al. 2003 Alvarado, Tuazon et al. 1999
	Acétone	0,58±0,04 0,52±0,05 0,14±0,01 ^a	Alvarado, Tuazon et al. 1999 Ferronato, Orlando et al. 1998 Fantechi, Jensen et al. 1998
	Glycolaldéhyde	0,67±0,11 0,61±0,09 0,50±0,05 0,28±0,03 ^a	Reisen, Aschmann et al. 2003 Alvarado, Tuazon et al. 1999 Ferronato, Orlando et al. 1998 Fantechi, Jensen et al. 1998
HMPr	Aucune étude		
Sabinène	Sabinacétone	0,17±0,03 0,17	Hakola, Arey et al. 1994 Arey, Atkinson et al. 1990
	Acétone	0,19±0,03	Reissell, Harry et al. 1999
Sabinacétone	Aucune étude		

Tableau 7: Rendements des produits d'oxydation des réactions (COV+OH). Données de la littérature.

^a Expériences réalisées en l'absence de NO_x.

COV	Produit	Rendement	Référence
Isoprène	Méthacroléine	0,39±0,03 0,44 0,67±0,09	Aschmann and Atkinson 1994 Grosjean, Williams et al. 1993 Paulson, Flagan et al. 1992
	Méthylvinylcétone	0,16±0,02 0,17 0,26±0,06	Aschmann and Atkinson 1994 Grosjean, Williams et al. 1993 Paulson, Flagan et al. 1992
	Formaldéhyde	0,90	Grosjean, Williams et al. 1993
MAC	Formaldéhyde	0,12	Grosjean, Williams et al. 1993
	Méthylglyoxal	0,58	Grosjean, Williams et al. 1993
MVC	Formaldéhyde	0,05	Grosjean, Williams et al. 1993
	Méthylglyoxal	0,87	Grosjean, Williams et al. 1993
	Acide pyruvique	0,05	Grosjean, Williams et al. 1993
MBO	Formaldéhyde	0,29±0,03 0,53 0,36±0,09	Alvarado, Tuazon et al. 1999 Fantechi, Jensen et al. 1998 Grosjean and Grosjean 1995
	HMPPr	0,47 ^a 0,30±0,02	Alvarado, Tuazon et al. 1999 Grosjean and Grosjean 1995
	Acétone	0,12-0,48 0,15 0,23±0,06	Alvarado, Tuazon et al. 1999 Fantechi, Jensen et al. 1998 Grosjean and Grosjean 1995
Sabinène	Sabinacétone	0,50±0,09 0,47	Hakola, Arey et al. 1994 Yu, Cocker III et al. 1999
	Acétone	0,03±0,02	Reissell, Harry et al. 1999
	Hydroxysabinacétone	0,070	Yu, Cocker III et al. 1999
	Acide norsabinique+isomères	0,047	Yu, Cocker III et al. 1999
	Acide pinique	0,014	Yu, Cocker III et al. 1999
	Acide sabinique	0,012	Yu, Cocker III et al. 1999

Tableau 8: Nature et rendement des produits d'oxydation des COV_{insaturés} par l'ozone. Données de la littérature. ^a HMPPr est mesuré par IRTF en supposant que HMPPr et HCHO sont coproduits par la réaction MBO+OH.

L'analyse de ces tableaux montre que la compréhension des mécanismes considérés est encore très incomplète. Aucune étude n'existe sur la réactivité propre de HMPPr ni de la sabinacétone.

Les données sur le sabinène sont peu nombreuses sur les deux réactions avec OH et avec l'ozone, et ne résolvent pas plus de 30-40% du bilan de carbone de la dégradation du

sabinène. La sabinacétone a pu être identifiée par Hakola, Rinne et al. 1998 et Yu, Cocker III et al. 1999, mais sa quantification reste incertaine car il n'existe aucun standard pour cette molécule non commerciale. D'autre part, les mécanismes d'addition de OH sur une insaturation (vu en 3.2.1) expliquent assez facilement la production de formaldéhyde et de sabinacétone, mais pas la production d'acétone qui demeure inexpliquée dans l'état actuel des connaissances.

Les données sur le MBO sont plus fournies. Des efforts ont notamment été faits pour identifier et quantifier la production de HMP_r grâce à des voies d'analyse indirectes, mais comme aucun standard n'est encore disponible pour ce composé, les incertitudes sur ces rendements de production restent également fortes (Spaulding, Charles et al. 2002, Alvarado, Tuazon et al. 1999). D'autre part, les trois études sur la réactivité du MBO avec OH et avec l'ozone ne sont pas en accord. Les équipes d'Alvarado, Tuazon et al. 1999 et de Ferronato, Orlando et al. 1998 trouvent en effet des rendements de production l'acétone, le glycolaldéhyde et le formaldéhyde en désaccord avec les résultats de Fantechi, Jensen et al. 1998 pour la réaction MBO+OH. La différence notable entre ces expériences est l'absence de NO_x dans le cas de Fantechi, Jensen et al. 1998. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour confirmer ou infirmer ces résultats et expliquer le cas échéant comment de telles différences peuvent se produire. Dans le cas de la réaction MBO+O₃, les études faites (Alvarado, Tuazon et al. 1999, Fantechi, Jensen et al. 1998 et Grosjean and Grosjean 1995) présentent des rendements de production assez disparates pour le formaldéhyde et l'acétone, et le bilan de carbone n'est résolu qu'à hauteur de 50% environ.

Les études mécanistiques des réactions entre la méthacroléine et la méthylvinylcétone et les deux agresseurs diurnes de la troposphère, OH et O₃, sont également incomplètes et rares. Elles nécessitent un travail de vérification et d'approfondissement incontournable.

Les études de réactivité de COV biogénique les plus accomplies ont finalement porté sur le composé naturellement le plus émis et le mieux connu de tous, à savoir l'isoprène avec l'agresseur diurne le plus efficace de la troposphère, le radical OH. Le mécanisme de la réaction Isoprène+OH a ainsi donné lieu à des études assez nombreuses et cohérentes (Ruppert and Becker 2000, Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994, Paulson, Flagan et al. 1992 et Tuazon and Atkinson 1990) avec des rendements de production de méthacroléine, de méthylvinylcétone, de formaldéhyde et de 3-méthylfurane en bon accord. Le schéma de cette réaction est représenté Figure 8. L'ozonolyse de l'isoprène a donné lieu à plusieurs publications, mais dans lesquelles Aschmann and Atkinson 1994 et Grosjean, Williams et al. 1993 trouvent des rendements de formation de méthacroléine et de méthylvinylcétone différents de ceux de Paulson, Flagan et al. 1992. Le formaldéhyde n'a, quant à lui, été mesuré que dans l'étude de Grosjean, Williams et al. 1993. Nous en concluons que même l'ozonolyse du COVB le mieux connu est un phénomène encore mal compris qui nécessite de plus amples investigations.

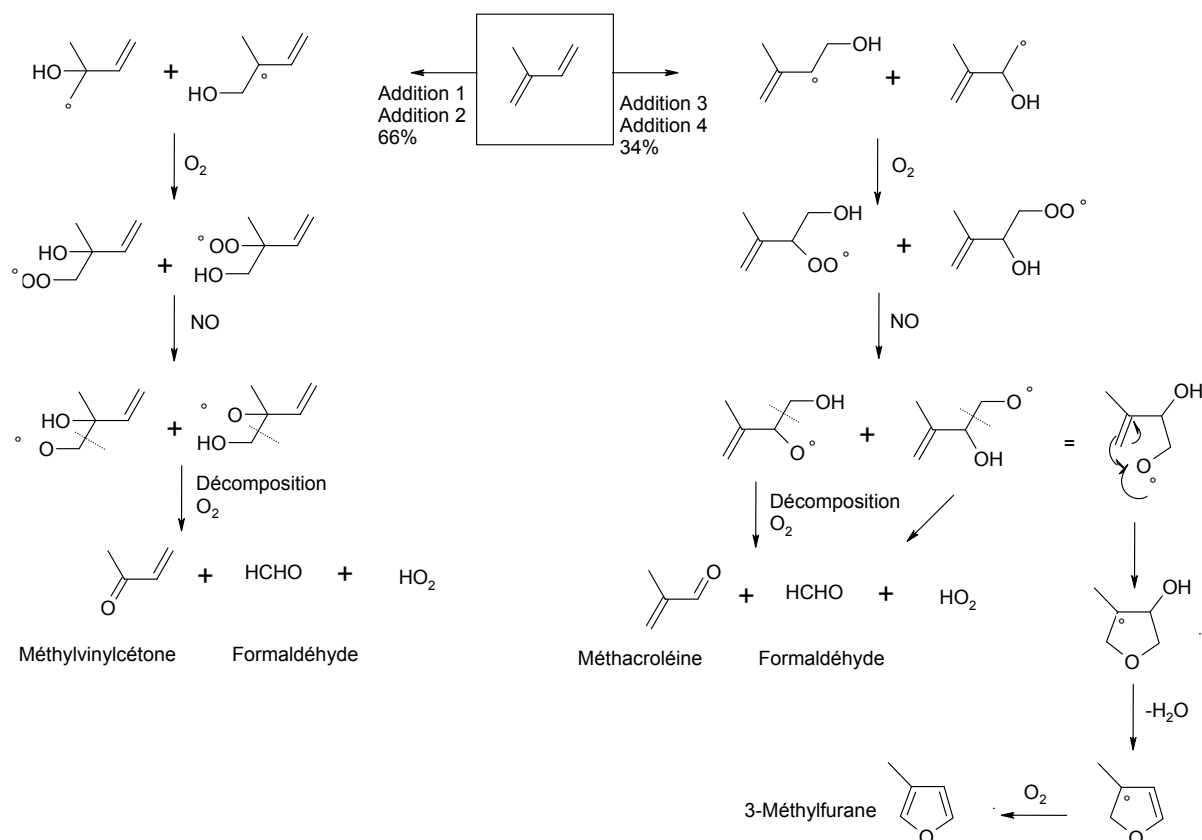


Figure 8 : schéma du mécanisme de la réaction Isoprène+OH en présence de NO_x.

4.3.3 Conclusion

Tant au niveau des mesures cinétiques que dans la compréhension des mécanismes, nous constatons que les études déjà effectuées sur les dégradations des trois COVB choisis, l'isoprène, le MBO et le sabinène, et de leurs produits primaires, la méthacroléine et la méthylvinylcétone, l'HMPPr et la sabinacétone, sont peu nombreuses et en appellent d'autres. Il nous a donc semblé de première importance de compléter la connaissance actuelle du devenir chimique de chacune de ces espèces par un travail en laboratoire sur les réactions diurnes auxquelles sont soumis les COVB et leurs produits d'oxydation. Ce dernier permettra de connaître le schéma chimique complet des trois COVB dans la troposphère. Nous espérons ainsi évaluer l'impact environnemental de ces espèces, en étudiant leurs cinétiques et leurs mécanismes de dégradations, et en fournissant aux modélisateurs les outils pour améliorer les modules chimiques propres aux composés biogéniques (collaboration LISA / INERIS / ENSIACET).

Chapitre 2 - Outils de l'étude et méthodologie

Outils de l'étude et méthodologie

1 Stratégie de l'étude

Comme nous l'avons présenté dans la partie précédente, nous nous efforçons de déterminer l'intégralité de la chaîne réactionnelle des trois composés choisis, l'isoprène, le MBO et le sabinène, c'est-à-dire :

- Les vitesses et les mécanismes de dégradations diurnes de ces espèces primaires par photolyse, par réaction avec les radicaux OH et avec l'ozone
- Les vitesses et les mécanismes de dégradations des produits d'oxydation secondaires, sous l'action des mêmes agresseurs.
- Remettre en perspective toutes ces données réactionnelles afin d'obtenir une vision la plus globale possible du devenir de l'isoprène, du MBO et du sabinène dans la troposphère.

Répondre à ces différentes exigences nécessite donc de pouvoir décorrélérer la réactivité des composés choisis selon les différents agresseurs dans la troposphère. Nous avons choisi pour cela une approche expérimentale par simulation atmosphérique, dans trois chambres de simulation (CSA) européennes complémentaires, que nous allons détailler ci-après. D'autre part, l'identification, la caractérisation et la quantification des produits de dégradation requièrent un panel de méthodes analytiques variées et adaptées. Enfin, la quantification et l'étude de la réactivité de produits issus de la dégradation des COV biogéniques et non disponibles dans le commerce, ainsi que la génération des agresseurs atmosphériques, nous a conduit à un travail de synthèse organique que nous décrirons également.

2 Techniques expérimentales

2.1 La simulation atmosphérique

La simulation atmosphérique emploie des réacteurs photochimiques fermés, de grands volumes, dans lesquels pression et température sont contrôlées, proches des conditions atmosphériques. Les atmosphères simulées sont affranchies des paramètres météorologiques et des émissions complexes qui se produisent dans l'atmosphère réelle. Ceci nous permet d'étudier des systèmes chimiques simplifiés et malgré tout extrapolables à la réactivité dans la troposphère. Nous avons travaillé dans trois Chambres de Simulation Atmosphérique, CSA, au LISA (Créteil, France), au CRAC (Cork, Irlande) et à EUPHORE (Valence, Espagne), qui présentent chacune des particularités intéressantes pour notre étude. Ces dispositifs ont été détaillés auparavant dans d'autres ouvrages (Doussin, Ritz et al. 1997, Thuener, Bardini et al. 2004, Becker, Hjorth et al. 1996) et nous ne rappellerons ici que les éléments nécessaires à la bonne compréhension des résultats.

2.1.1 La chambre de simulation atmosphérique du LISA

2.1.1.1 Description de la chambre

L'enceinte réactionnelle est un réacteur cylindrique rigide, en pyrex, de 6m de long, 45cm de diamètre, d'un volume total de 977L (Figure 9) et présente un rapport surface/volume de 9m^{-1} .



Figure 9 : Chambre de simulation atmosphérique du LISA.

Les extrémités du réacteur sont closes par deux flasques en alliage d'aluminium qui supportent les systèmes d'introduction de gaz, de liquide et de solide dans la CSA et les dispositifs optiques des voies d'analyses spectrométriques UV-Visible et infrarouge (système infrarouge décrit ultérieurement).

L'enceinte est enfermée dans un caisson d'aluminium dont les parois sont recouvertes d'un système d'irradiation qui permet d'initier les réactions photochimiques. Plusieurs types de sources lumineuses indépendantes sont disponibles pour l'utilisateur : 40 tubes fluorescents centrés sur 360nm (Philips TL05 40W), 40 tubes fluorescents centrés sur 420nm (Philips TL03 40W) et 16 lampes à arc (halogénures de lanthanides 40W $\lambda > 300\text{nm}$). Les spectres de ces lampes sont donnés en annexe (voir annexe 1, page 232).

Les conditions atmosphériques sont réalisées dans la CSA avec de l'air synthétique (80% N₂ Linde > 99,995%, 20% O₂ Alphagaz N45 >99,995%) à pression atmosphérique et à une température contrôlée à $\pm 1\text{K}$, comprise entre 289 et 300K selon les expériences. Ces paramètres sont mesurés par un ensemble de capteurs de températures (intérieur et extérieur à la CSA) et de pression, type baratron utilisables dans les gammes [10^{-4} , 1Torr] et [1, 1000 Torr].

Pour éviter les échauffements lorsque la chambre est irradiée, le caisson autour de la chambre est connecté à un système d'extraction d'air couplé à une climatisation qui permet d'évacuer l'air chaud piégé dans le caisson autour du réacteur.

2.1.1.2 Introduction des réactifs dans la CSA

Les réactifs sont préalablement purifiés et sublimés ou vaporisés dans une rampe à vide. Ils sont alors transférés dans un ballon de volume connu (0,55 L) dans lequel la pression est mesurée précisément avec des capteurs de pression de type baratron placés sur la rampe (qui mesurent des pressions inférieures et supérieures à 1 mbar). Le ballon est ensuite connecté à la chambre de simulation puis est balayé d'un flux d'azote afin d'entraîner la totalité du réactif dans la chambre de simulation.

Pour introduire le composé de manière homogène dans le réacteur, une canne de mélange a été disposée tout le long de la chambre de simulation. Ce tube de verre de 4 m de long et de 1 cm de diamètre est percé régulièrement de petits trous de 1mm de diamètre permettant de faire pénétrer le réactif simultanément dans toute la longueur du réacteur (voir Figure 10).



Figure 10 : Canne d'introduction des réactifs à l'intérieur de la chambre de simulation du LISA (vue longitudinale).

Entre deux expériences, la chambre est nettoyée efficacement par un double système de pompage. Le premier est effectué à une extrémité de la chambre avec une pompe à palette de forte capacité. Il permet d'atteindre un vide primaire de 0,1 mbar dans la CSA. Le second est réalisé par deux pompes turbomoléculaires, prévues par des pompe à palettes, et situées aux deux extrémités de la CSA. Le vide secondaire ainsi atteint est d'environ 5.10^{-3} mbar. Un tel pompage évacue le mélange gazeux contenu dans la chambre et permet de désorber les molécules éventuellement adsorbées aux parois du réacteur.

Les différents dispositifs de la chambre de simulation du LISA sont récapitulés sur le schéma ci-dessous. Notons que la chambre de simulation est équipée de deux voies spectrométriques in situ, UV-Visible et infrarouge.

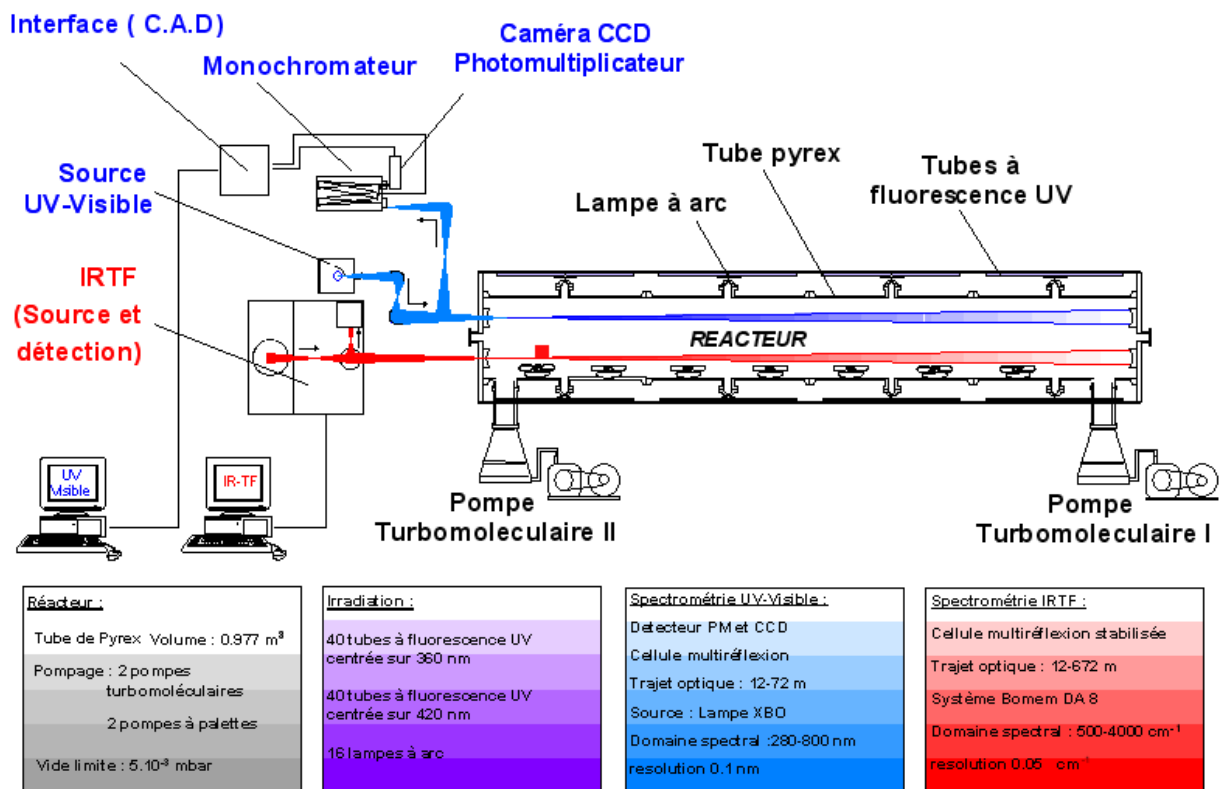


Figure 11 : Schéma de la chambre de simulation du LISA.

2.1.2 La chambre de simulation atmosphérique du CRAC

2.1.2.1 Description de la chambre

La chambre de simulation atmosphérique du CRAC (Cork, Irlande) est un cylindre de téflon FEP (fluorine-éthène-propène) d'un volume de 3,91 m³, de rapport surface/volume 4,2 m⁻¹ et de 0,13 mm d'épaisseur (voir Figure 12).



Figure 12 : Chambre de simulation atmosphérique du CRAC.

Les extrémités du réacteur sont closes par deux flasques en alliage d'aluminium qui supportent les systèmes d'introduction des composés dans la CSA et le dispositif optique de la voie d'analyse spectrométrique infrarouge (système décrit ultérieurement).

L'enceinte est enfermée dans un caisson d'aluminium dont les parois sont recouvertes d'un système d'irradiation composé de 18 lampes TUV Philips (40 W) dont le maximum d'émission est à 254 nm et de 18 lampes TL05 Philips (40 W) dont l'émission maximum se situe à 360 nm (voir spectres en annexe 1 page 232).

Les expériences sont réalisées à 295 ± 2 K et à une pression de 0,1 à 1 mbar supérieure à la pression atmosphérique. La chambre est initialement remplie d'un air purifié au travers d'un tamis moléculaire de type Zander, KMA 75 (concentrations en hydrocarbures non méthaniques et en $\text{NO}_x < 2,5 \times 10^{11}$ molécules. cm^{-3}).

2.1.2.2 Système d'introduction des réactifs

Les réactifs sont introduits à l'aide d'une seringue dans un barboteur connecté à la CSA. Un flux d'air (assisté éventuellement d'un léger chauffage pour les composés moins volatils), permet de faire passer le composé sous forme gazeuse du barboteur dans la chambre de simulation.

Entre deux expériences, la chambre de simulation est nettoyée par un balayage d'air purifié pendant un minimum de 4 heures à un débit de 0,15 m^3 par minute.

2.1.3 La chambre de simulation atmosphérique d'EUPHORE

2.1.3.1 Description de la chambre

La chambre de simulation européenne EUPHORE (Valence, Espagne) est un réacteur hémisphérique d'un volume de 204 m³ et de rapport surface/volume 1 m⁻¹. Sa principale caractéristique est d'être soumise à l'irradiation naturelle du soleil, contrairement aux deux autres chambres dont les systèmes d'irradiation sont artificiels. Les expériences qui y sont menées sont ainsi plus représentatives des conditions atmosphériques réelles. Ses parois sont en téflon FEP, d'une épaisseur de 0,13 mm, de sorte que, exposées à une irradiation naturelle, elles transmettent plus de 80% du rayonnement solaire dans le domaine de longueur d'onde 290-520 nm (voir Figure 13). Des dispositifs de mesures actinométriques et radiométriques permettent de mesurer précisément ce rayonnement. En dehors des expériences de photolyse, la chambre est protégée des agressions externes par une coque métallique escamotable. Les conditions météorologiques sont en permanence mesurées par une station météorologique.



Figure 13 : Chambre de simulation atmosphérique d'EUPHORE.

Pour compenser l'échauffement dû à l'irradiation, la chambre est équipée d'un système réfrigérant au sol, et des ventilateurs assurent l'homogénéité du milieu réactionnel au cours de l'expérience.

Avant d'introduire les composés d'étude, la chambre est remplie d'un air, séché et purifié (hydrocarbures non méthaniques <0,0003 mg/m³), au travers d'un tamis moléculaire de type

Zander, HEA 1400 et d'un adsorbant au charbon actif qui élimine essentiellement les oxydes d'azote.

La pression dans la chambre est maintenue de 100 à 200 Pa supérieure à la pression atmosphérique extérieure par des ajouts constants d'air au cours de l'expérience. En effet, la grande taille du réacteur implique de nombreuses soudures sur les parois de téflon, et par conséquent des fuites et un dégonflage susceptible de laisser s'effondrer l'édifice. Une faible surpression permet de stabiliser la chambre, notamment en cas de vent. Elle implique en revanche une dilution des réactifs et des produits, mesurée grâce à un ajout de traceur inerte de dilution, SF₆. Cette dilution est assimilable à une cinétique d'ordre 1 et est calculée pour chaque expérience grâce au suivi de la concentration en SF₆, selon la loi $\frac{d[SF_6]}{dt} = \tau[SF_6]$. Le

taux de dilution, τ , ainsi trouvé vaut typiquement 5×10^{-6} à $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et s'applique à tous les composés présents dans la chambre de simulation.

2.1.3.2 Système d'introduction des réactifs

Comme dans la chambre du CRAC, les réactifs sont introduits à l'aide d'une seringue dans un barboteur connecté à la CSA. Un flux d'air (assisté éventuellement d'un léger chauffage pour les composés moins volatils), permet de faire passer le composé sous forme gazeuse du barboteur dans la chambre de simulation.

Entre deux expériences, la chambre est nettoyée pendant la nuit grâce à un balayage d'air purifié.

2.1.4 **La complémentarité des trois chambres de simulation atmosphériques**

Les différences entre les trois enceintes sont complémentaires pour notre étude puisqu'elles permettent de faire varier les conditions opératoires et d'exploiter des possibilités sur une chambre, inaccessibles sur une autre. Ainsi, nous pouvons rappeler un certain nombre de différences entre les réacteurs qui chacune ont leurs avantages et leurs inconvénients :

- La chambre de simulation du LISA est en pyrex alors que les deux autres sont en téflon souple. Le nettoyage par pompage y est plus efficace, et les spectres infrarouge par conséquent de meilleure qualité en général. En revanche, le pyrex est opaque aux rayonnements UV inférieurs à 300nm contrairement au téflon. Certaines réactions y sont donc impossibles, comme par exemple la photolyse de H₂O₂ comme source de radicaux OH (voir plus loin). D'autre part, la fenêtre en bromure de potassium (sel très hygroscopique) du système optique de spectrométrie infrarouge ne nous permet pas de réaliser des expériences en présence importante d'eau, contrairement à la chambre de simulation du CRAC.
- La chambre de simulation d'EUPHORE se distingue par son système d'irradiation naturelle. Des expériences plus réalistes que dans les deux autres chambres ont donc pu y être menées. Cependant, les effets de dilution apportent une complexification des traitements de données ; les expériences y nécessitent des conditions météorologiques favorables et la mise en œuvre des expériences y est longue et coûteuse, limitant le nombre d'expériences pour chaque composé.

- Comme nous allons le voir dans la partie suivante, les trois chambres sont dotées d'outils d'analyse différents qui fournissent des données complémentaires sur les réactions étudiées.

2.2 Les outils analytiques, leurs intérêts respectifs

2.2.1 La spectrométrie FTIR

2.2.1.1 Le principe

La technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est l'outil principal d'analyse utilisé dans ce travail et commun aux trois chambres de simulation atmosphérique décrites précédemment.

Le domaine spectral considéré correspond à l'infrarouge moyen, c'est-à-dire entre 2,5 microns et 20 microns ($500-4000\text{ cm}^{-1}$). Dans ce domaine, les molécules considérées absorbent un photon et passent d'un état fondamental à un état excité de rovibration. Cette capacité d'absorption est directement liée aux propriétés spectroscopiques des molécules et donc à leur structure (capacité à "vibrer"). Les molécules diatomiques symétriques comme le diazote N_2 et le dioxygène O_2 vibrent sans changement du moment dipolaire et n'absorbent par conséquent pas le rayonnement dans le domaine des longueurs d'onde infrarouge.

Le système spectrométrique est placé au sein même des chambres. Il permet par conséquent une détection instantanée in situ de tous les composés qui absorbent les rayonnements du domaine infrarouge appliqué, c'est-à-dire de toutes les molécules hormis les diatomiques symétriques.

L'absorption des composés est proportionnelle à la concentration des produits et à la longueur de la cellule traversée par le faisceau, selon la loi de Beer-Lambert. Or les concentrations à mesurer sont des traces infimes dans la chambre de simulation, de l'ordre du ppb, qui nécessitent de travailler dans des limites de détection très faibles. C'est pourquoi le système spectrométrique a été couplé à une cellule multiréflexion, du type cellule de White, dont le rôle est d'allonger le trajet optique de la cellule jusqu'à plusieurs centaines de mètres.

2.2.1.2 L'outil

Les trois chambres sont équipées de systèmes spectrométriques IRTF in situ à longs trajets optiques (cellules multi-réflexions type cellule de White).

Au LISA, le spectromètre IRTF est de type BOMEM DA8-ME. Au cours des réactions, le contenu de la chambre est continûment suivi par spectroscopie infrarouge selon un trajet optique de 156 m. Les spectres infra-rouge sont obtenus à une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$ en utilisant un détecteur MCT (mercure-cadmium-tellure) et en moyennant une collecte d'environ 200 scans, soit un total d'acquisition de 5 minutes par spectre.

Au CRAC, la cellule optique multiréflexionnelle est couplée à un spectromètre IRTF BioRad Excalibur et est ajustée à une longueur de trajet optique de $229.6 \pm 0.6\text{ m}$. Les spectres infrarouge sont acquis à une résolution de 1 cm^{-1} (détecteur MCT) et résultent d'une co-addition de 200 scans collectés pendant environ 4 minutes.

A EUPHORE, le trajet optique de la cellule optique est ajusté à 553 m et le spectromètre IRTF est de type Nicolet Magna 550. Les spectres infrarouge sont obtenus continûment au cours des expériences à une résolution de 1 cm^{-1} (détecteur MCT) et en co-additionnant 280 scans pendant 5 minutes.

2.2.1.3 Le traitement analytique des spectres

2.2.1.3.1 Un spectre de mélange complexe

Au cours de l'avancement des réactions, les mélanges se complexifient dans le réacteur. Les spectres infrarouge obtenus correspondent à l'absorption de tous les composés simultanément présents dans le mélange. Ce sont donc des signaux complexes, dans lesquels il nous faut reconnaître les spectres des réactifs et des produits.

En absence de saturation, les absorptions sont proportionnelles aux concentrations des espèces d'après la loi de Beer Lambert, si l'espèce identifiée dans le spectre de mélange a été préalablement calibrée, il ne reste qu'à soustraire son spectre individuel du spectre de mélange pour connaître la concentration dudit composé dans la chambre à l'instant t correspondant au spectre de mélange étudié.

2.2.1.3.2 La calibration des spectres des composés détectés

Cependant, pour soustraire le spectre d'un composé X dans spectre de mélange, il faut :

- Tout d'abord, avoir identifié X dans le signal complexe, ce qui n'est pas toujours évident dans le cas de composés qui absorbent peu dans l'infrarouge, ou qui absorbent dans des domaines de longueur d'onde du spectre déjà très chargés (domaine d'absorption de l'eau par exemple)
- Disposer du spectre calibré de X. Les travaux préalables dans l'équipe ont constitué une base de donnée déjà fournie pour les études infrarouge mais dans laquelle de nombreux composés, spécifiques à notre travail n'étaient pas représentés. Nous avons donc procédé à la calibration infrarouge de plusieurs composés, directement lorsque les composés étaient disponibles dans le commerce ou après synthèse organique dans le cas de composés non commerciaux (voir plus loin).

La calibration préalable en spectrométrie infrarouge d'un composé permet d'attribuer une concentration à un spectre pur acquis sur un domaine de longueurs d'onde de 500 à 4000 cm^{-1} . Pour cela, nous utilisons la relation de Beer-Lambert intégrée sur des bandes du spectre particulièrement représentatives du composé. Pour une bande d'absorption comprise entre les nombres d'onde σ_1 et σ_2 la relation devient :

$$\text{Aire de la bande comprise entre } \sigma_1 \text{ et } \sigma_2 (\text{cm}^{-1}) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} A(\sigma) \times d\sigma = l \times c \times \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \varepsilon(\sigma) d\sigma$$

où A est l'absorbance du signal au nombre d'onde σ (sans unité), l la longueur du trajet optique (cm), c la concentration du composé (en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$) et ε est le coefficient d'absorption moléculaire/ou section efficace du composé au nombre d'onde σ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$). L'intégrale de la section efficace sur le domaine de nombre d'onde considéré est également appelée IBI (intensité de bande intégrée) et s'exprime en $\text{cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$. Contrairement à la section efficace, l'IBI est une grandeur indépendante de la résolution. Grâce à cette loi, si nous connaissons l'IBI d'un composé sur une certaine bande spectrale, nous pouvons en déduire sa concentration en mesurant l'aire de la bande correspondante dans son spectre infrarouge.

La calibration préalable d'un composé x revient à faire l'opération inverse. Il s'agit en effet de déterminer les IBI d'un composé x, à partir de concentrations connues de cette espèce. Plusieurs quantités connues de x sont ainsi introduites dans la chambre de simulation (par ajouts successifs et/ou par dilution) et des aires de bandes caractéristiques sont mesurées en fonction des concentrations introduites. Les droites de calibration correspondant aux aires en fonction des concentrations sont alors tracées, de pentes égales à $IBI \times l$. Les IBI sont déduites de ces pentes. L'exemple de la calibration du MBO est donnée ci-dessous. Les IBI de tous les autres composés calibrés dans ce travail, ainsi que leurs spectres de référence, sont données en annexe (annexe 2, page 233), ainsi que les IBI utilisées dans cet ouvrage et déterminées dans des travaux précédents.

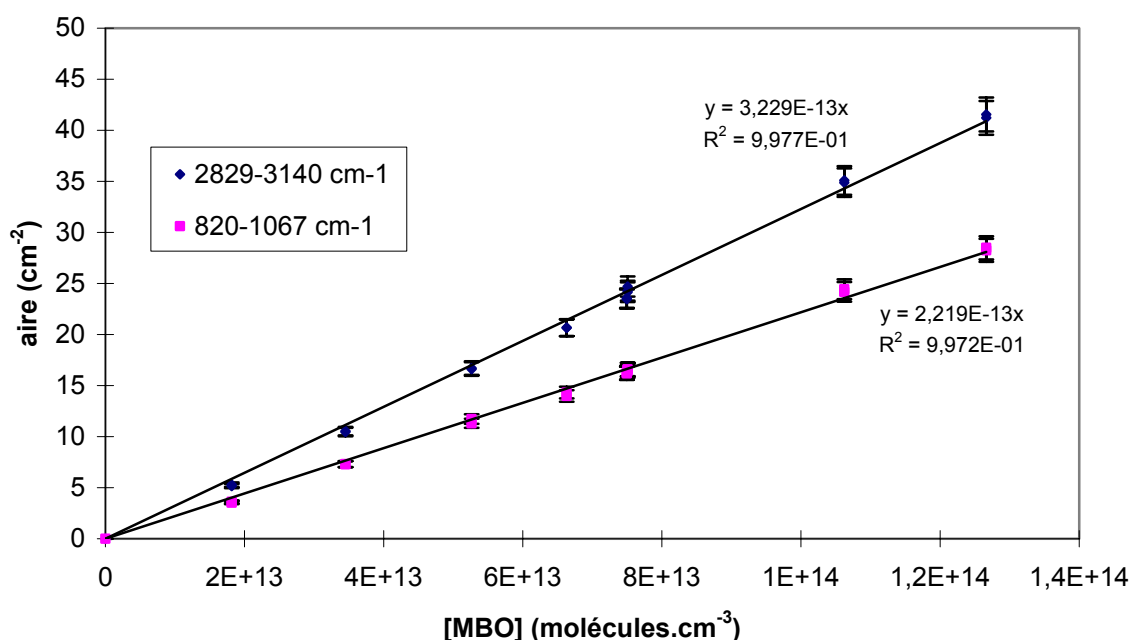


Figure 14 : Droites de calibration obtenues pour les bandes 2829-3140 cm^{-1} et 820-1067 cm^{-1} d'absorption en infrarouge du MBO.

2.2.1.3.3 La décomposition des spectres de mélange

La soustraction individuelle de tous les composés identifiés dans tous les spectres de mélange d'une expérience est un travail long et fastidieux. C'est pourquoi nous utilisons un programme de traitement automatique des séries temporelles de spectres développé dans l'équipe et décrit en détail dans le rapport de Pfeiffer 2000. Son principe est basé sur l'assimilation d'un spectre de mélange à une combinaison linéaire de n spectres de composés purs, référencés dans une base de données avec des concentrations connues. La décomposition scalaire du spectre de mélange en fonction de ces spectres de référence permet de déterminer les contributions de chacun des spectres purs au spectre de mélange. Nous obtenons ainsi des courbes cinétiques correspondant à la concentration de chacun des composés identifiés dans la chambre de simulation au cours du temps.

2.2.2 Méthode de dérivation PFBHA-BSTFA

L'oxydation des COV dans l'atmosphère conduit généralement à la formation d'espèces contenant des fonctions carbonylées (-C=O), carboxyliques (-COOH) ou hydroxylées (-OH). Pourtant la détection et l'identification de tels composés est un point délicat qui donne lieu à de nombreux efforts de recherche. En effet, ces fonctions oxygénées ont un caractère très polaire qui rend difficilement utilisables les techniques chromatographiques habituelles dans la mesure où les composés à l'état de traces sont facilement retenus dans l'injecteur ou dans la colonne de chromatographie.

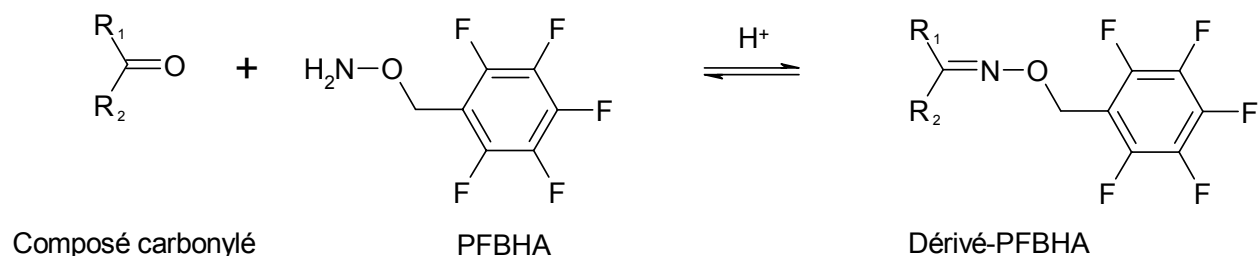
Une technique se développe pour caractériser ces composés spécifiquement, décrite notamment dans le travail de Yu, Jeffries et al. 1995 et de Spaulding, Charles et al. 2002. Il s'agit de coupler une technique de dérivation des fonctions considérées avec une analyse en spectrométrie de masse.

2.2.2.1 Identification des composés carbonylés, -C=O

La fonction carbonylée est convertie sous forme d'oxime en une espèce beaucoup moins polaire qui présente des pics caractéristiques en spectrométrie de masse.

2.2.2.1.1 Dérivation chimique

L'amine utilisée pour effectuer la dérivation chimique est la PFBHA, o-pentafluorobenzyl-hydroxylamine selon l'équation chimique ci-dessous :



Cette méthode a été appliquée au LISA et au CRAC en installant un système de prélèvement sur les chambres de simulation atmosphérique (voir Figure 15). Les barboteurs de 10 mL sont remplis d'une solution aqueuse de PFBHA à 0,25 mg.mL⁻¹ acidifiée d'une goutte de H₂SO₄ à 50% pour catalyser la réaction de dérivation. Les prélèvements ont lieu dans un bain de glace pour améliorer l'efficacité du piégeage. Un blanc de chambre est effectué avant toute réaction. Puis le prélèvement correspondant à l'étude de la réaction est réalisé pendant les 30 premières minutes correspondant au début de la réaction dans le réacteur photochimique. 10 et 30 L d'air environ sont ainsi prélevés dans les chambres de simulation du LISA et du CRAC respectivement.

Une colonne remplie de cristaux d'iodure de potassium (KI) était systématiquement connectée entre la CSA et le premier barboteur ce qui avait deux intérêts : de préserver la collection de carbonyles d'une attaque ultérieure par l'ozone et de filtrer la phase particulaire pour n'analyser que la phase gazeuse.

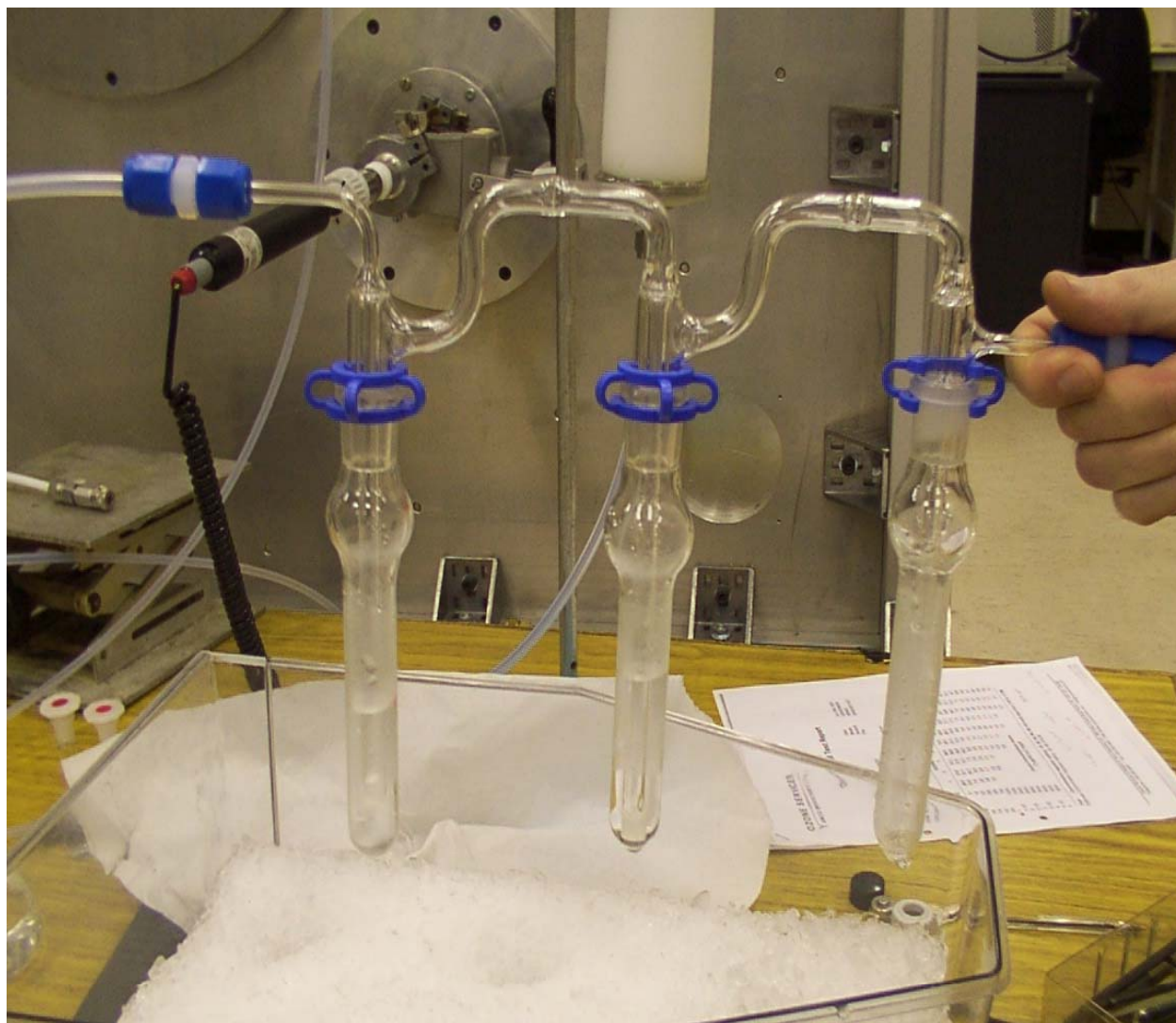


Figure 15 : Barboteurs pour le système de prélèvements et de dérivatisation des composés carbonylés à la PFBHA sur les CSA du LISA et du CRAC.

2.2.2.1.2 Analyse chromatographique

Après un temps de réaction d'une nuit, dans le noir et à température ambiante, les échantillons sont extraits par 1 mL de pentane, puis séchés avec du sulfate de sodium anhydre et enfin filtrés avant injection dans les chromatographes.

Les prélèvements sont analysés sur des GCMS Varian au CRAC et au LISA : un GC CP-3800 au LISA et au CRAC, couplé à un MS Saturn 2000 au CRAC et un MS 1200 au LISA, en mode d'ionisation électronique. Les programmes appliqués pour ces analyses sont décrits en détail dans la publication de Spaulding, Charles et al. 2002.

Les chromatogrammes obtenus permettent de mettre en évidence le nombre et le spectre de masse des dérivés des espèces carbonylées produites au cours de la réaction d'étude. Un exemple de chromatogramme est donné ci-dessous, correspondant à une réaction d'ozonolyse du MBO, et au spectre de masse du dérivé PFBHA de HMPr ainsi mis en évidence.

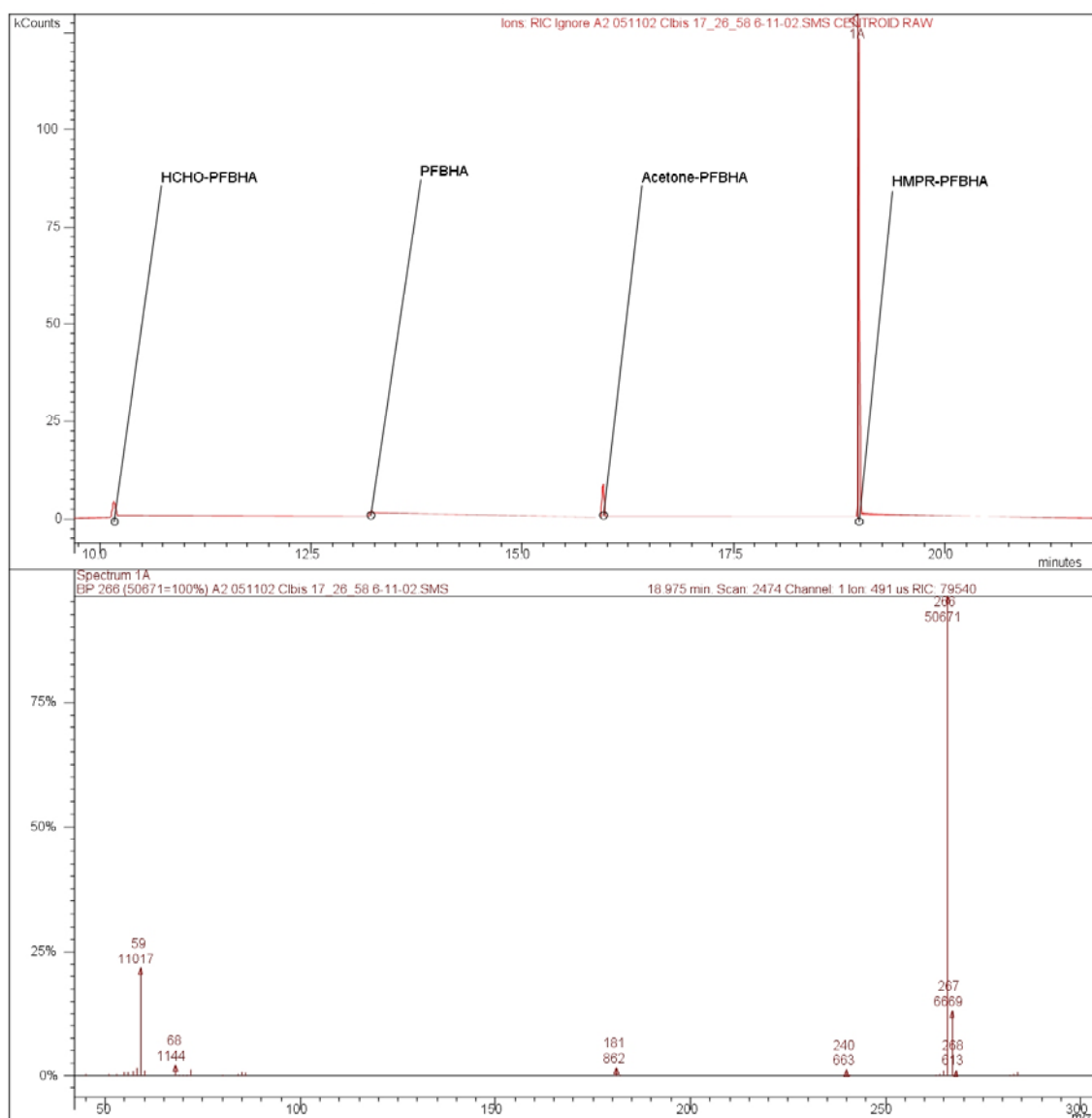


Figure 16 : Exemple de chromatogramme obtenu : prélèvement PFBHA au cours d'une expérience d'ozonolyse du MBO menée au CRAC.

Les dérivés présentent des fragments communs résultant de la fragmentation des agents dérivatisants. Le Tableau 9 répertorie une liste de fragments caractéristiques obtenus. Le fragment à $m/z = 181$ présente toujours une abondance relative importante qui permet souvent d'identifier un composé carbonylé du reste du mélange.

Dérivés PFBHA		Dérivés BSTFA	
Ion	Fragment	ion	Fragment
M + 181	$[M + C_6F_5CH_2]^{\circ+}$	M + 73	$[M + Si(CH_3)_3]^{\circ+}$
M - 181	$[M - C_6F_5CH_2]^{\circ+}$	M - 89	$[M - OSi(CH_3)_3]^{\circ+}$
M - 197	$[M - C_6F_5CH_2O]^{\circ+}$	M - 15	$[M - CH_3]^{\circ+}$

Tableau 9: fragments caractéristiques des dérivés PFBHA et BSTFA détectés en spectrométrie de masse.

2.2.2.2 Identification des composés contenant des groupes –COOH et –OH

La fonction alcool ou acide est convertie sous forme de triméthylsilyle (TMS) par réaction avec la BSTFA. Cette méthode de silylation, classique en chimie organique et en biochimie, a été plus récemment appliquée aux prélèvements atmosphériques par Yu, Flagan et al. 1998.

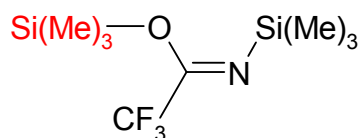


Figure 17: Structure de la BSTFA, N,O-Bis(triméthylsilyl)-Trifluoroacétamide.

2.2.2.2.1 Dérivatisation chimique

La dérivation chimique à la BSTFA a été utilisée dans cette thèse en complément de la dérivation à la PFBHA, c'est-à-dire qu'elle a été utilisée pour caractériser les éventuelles fonctions hydroxylées (alcooliques et acides) présentes sur les espèces piégées dans les barboteurs. Le mode de prélèvement reste donc le même que les prélèvements PFBHA décrits précédemment.

La dérivation chimique intervient au moment de l'extraction des dérivés organiques dans 1mL de pentane : 1 μ L de BSTFA est alors ajouté à la phase organique. L'ensemble est porté à 40°C pendant 2h pour accélérer la réaction de silylation.

2.2.2.2.2 Analyse chromatographique

A nouveau les dérivés obtenus possèdent des spectres de masse très caractéristiques du groupe triméthylsilyle greffé (Destailats, Spaulding et al. 2002). Les principaux fragments caractéristiques sont reportés dans le Tableau 9.

La fragmentation des dérivés silylés donne naissance à de nombreux autres ions facilement détectables à $m/z = 73$ et 75 pour les fragments $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^{o+}$ et $[\text{HO}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^{o+}$. D'autre part, les dérivés de monoacide carboxylique présentent souvent un pic important à $m/z = 117$ qui correspond au fragment $[\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3]^{o+}$. Si ce dernier est détecté, il y a de fortes présomptions sur la nature acide du composé détecté, mais la présence de ce fragment ne fournit pas de conclusions définitives.

Pour ces deux techniques de dérivation, des tentatives de quantification par étalon interne sont développées (voir Yu, Jeffries et al. 1995 et Spaulding, Charles et al. 2002). Nos essais de calibration quantitative de l'acétone et du formaldéhyde sont en revanche restés infructueux, la reproductibilité de notre méthode d'extraction et d'injection restant à améliorer.

2.2.3 SMPS

Les chambres de simulation du CRAC et d'EUPHORE, dotées d'un rapport surface/volume faible, permettent l'étude des aérosols organiques secondaires produits lors des réactions étudiées. Elles sont équipées chacune d'un SMPS (scanning mobility particle sizer) qui mesure la concentration en nombre et la distribution en taille des particules d'aérosols.

Le principe de la mesure est basé sur l'utilisation de la mobilité électrique des particules. Les particules passent à travers un chargeur bipolaire Kr-85 afin d'être chargées. L'aérosol pénètre ensuite dans l'analyseur à mobilité différentielle (AMD). L'état de charge de chaque particule étant connu et dépendant directement de sa taille, la mobilité électrique de chaque particule est connue, qui dépend notamment de sa charge et de son diamètre. Un débit d'air propre est ajouté afin d'assurer un flux laminaire et de protéger l'électrode sélective centrale. Les particules d'aérosols monodispersés arrivent à l'entrée du condensateur à noyau de condensation (CNC). Une vapeur de butanol se condense sur toutes les particules. Ce phénomène augmente la taille initiale des particules. Ces gouttelettes de taille plus importante traversent ensuite un faisceau laser et chaque gouttelette diffuse de la lumière. Ces pics d'intensité de lumière diffusée sont comptés en continu. Le flux d'aérosol est enfin expulsé du CNC par la pompe à vide.

Au CRAC, l'appareil étudié est un TSI 3080, constitué d'un compteur de particules à condensation de type TSI 3010 et d'un analyseur de mobilité différentielle de type TSI 3081. A EUPHORE, le SMPS utilisé consiste en un compteur de particules à condensation de type TSI 3022A et d'un analyseur différentiel de mobilité de type TSI 3081.

Dans les deux cas, les distributions en taille des particules ont été collectées avec une résolution temporelle de 3 minutes, entre 20 et 300 nm.

2.3 Conditions initiales pour les agresseurs réactionnels : OH et Ozone

Au cours de cette thèse, plusieurs espèces ont nécessité un travail de synthèse : à la fois, les oxydants OH et O₃, mais aussi certains COV importants pour notre étude et non disponibles dans le commerce.

2.3.1 Génération des radicaux OH

Plusieurs techniques sont possibles pour générer des radicaux OH dans les chambres de simulation. Nous en avons retenues trois qui présentent des avantages différents et sont applicables dans certaines chambres de simulation plutôt que d'autres.

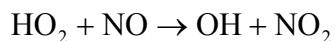
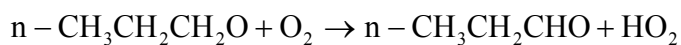
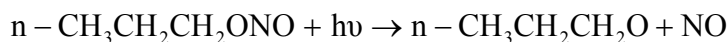
2.3.1.1 La photolyse du peroxyde d'hydrogène

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}$, s'effectue à 254 nm. C'est une source propre de radicaux OH, qui permet d'étudier les mécanismes d'oxydation en absence de NO_x. Le rayonnement de 254 nm nécessaire à la photolyse est filtré par les parois en pyrex du LISA. Ce mode de génération ne peut donc être utilisé que dans les chambres de simulation du CRAC et d'EUPHORE. Le peroxyde d'hydrogène est introduit sous forme de gouttelettes (solution à 50%) dans les deux réacteurs : par aspiration à EUPHORE, et à l'aide d'une seringue au CRAC.

2.3.1.2 La photolyse de nitrites d'alkyle

La photolyse des nitrites nécessite une irradiation moins énergétique ($\lambda < 430 \text{ nm}$) que celle du peroxyde d'hydrogène et est donc utilisée au LISA. Elle présente de plus l'avantage de ne pas introduire d'eau dans le réacteur et par conséquent de ne pas saturer le domaine infrarouge 1400-2000 cm⁻¹ des spectres de mélange. Les mécanismes sont alors étudiés en présence de

NO_x. En revanche, elle induit un système chimique plus complexe, comme le montre le mécanisme ci-dessous (Meunier 2004):

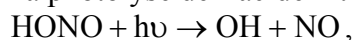


Le nitrite de n-propyle a été choisi plutôt que d'autres nitrites possibles car sa décomposition produit essentiellement du propanal qui n'est pas formé par les réactions qui nous intéressent, c'est-à-dire les oxydations de l'isoprène, du MBO, du sabinène et de leurs propres produits d'oxydation. L'interprétation des rendements de production dans nos expériences n'a donc pas été gênée par la chimie du nitrite employé.

Les nitrites sont des composés non commerciaux, synthétisés dans l'équipe à l'occasion d'une autre thèse (Meunier 2004). Le protocole de synthèse y est décrit en détail.

2.3.1.3 La photolyse de l'acide nitreux

La photolyse de l'acide nitreux,



s'effectue à des irradiations également peu énergétiques, utilisées au LISA ($\lambda < 400$ nm). Dans ce cas, la source de radicaux OH ne produit pas de composés organiques. Mais l'utilisation de HONO implique d'autres inconvénients :

- Il se décompose très facilement et ne peut donc pas être stocké. Il doit être synthétisé avant chaque expérience,
- Le protocole de synthèse induit une introduction importante d'eau dans la chambre en même temps que HONO (voir le protocole de synthèse en annexe 3, page 238). Le dessiccant (CaCl₂) utilisé pour la synthèse des nitrites ne peut pas être utilisé car il provoque la décomposition de HONO. Le domaine infrarouge correspondant à l'absorption de l'eau empêche alors l'exploitation de cette zone du spectre.

En conclusion, les trois modes de génération de radicaux OH nous permettent d'étudier les mécanismes de dégradation des composés en présence et en absence de NO_x. D'autre part, en présence de NO_x, la méthode par photolyse de l'acide nitreux est plus propre chimiquement que la méthode par photolyse de nitrites, mais dans certains cas, nous avons utilisé le nitrite pour mieux étudier la zone d'absorption infrarouge correspondant au domaine d'absorption de l'eau.

2.3.2 **Conditions expérimentales des ozonolyses**

2.3.2.1 Génération de l'ozone

L'ozone est généré en faisant passer un flux d'oxygène de haute pureté au travers d'ozoniseurs à décharge silencieuse (Kaufmann Umwelttechnik, GmbH, au LISA; Ozone Services GE60/M5000 à l'UCC et ozoniseur fabriqué sur place à EUPHORE).

2.3.2.2 Utilisation de piègeurs d'OH

Des études de réactions d'ozonolyse en phase gazeuse montrent que les mécanismes de décomposition des intermédiaires de Criegee produisent des radicaux OH, dans des proportions qui dépendent de la structure de l'alcène (Atkinson and Aschmann 1993, Tuazon, Aschmann et al. 1997, Paulson, Sen et al. 1997, Paulson, Chung et al. 1998). Pour étudier exclusivement l'ozonolyse des alcènes et non la compétition entre l'ozonolyse et l'attaque d'une quantité indéterminée de radicaux hydroxyles, nous avons ajouté aux réactifs un composé pour piéger les radicaux OH produits. Ce composé est généralement appelé « scavenger d'OH ». La littérature suggère l'emploi de cyclohexane (Grosjean, Williams II et al. 1994), qui s'oxyde en cyclohexanone avec OH, ou de monoxyde de carbone (Gutbrod, Kraka et al. 1997, Horie and Moortgat 1998), qui s'oxyde en dioxyde de carbone. Le cyclohexane produit en général des aérosols et n'est donc pas toujours préconisé dans notre cas, puisque nous souhaitons également quantifier la production d'aérosols due aux mécanismes d'ozonolyse. D'autre part, le monoxyde de carbone présente l'avantage d'avoir un spectre d'absorption infrarouge très simple, limité au domaine de nombre d'onde 2000-2300 cm^{-1} . L'interprétation des spectres de mélange n'est donc pas compliquée par l'ajout de ce composé dans le réacteur. Nous avons donc le plus souvent opté pour l'utilisation de CO comme scavenger, bien que son emploi empêche la quantification du monoxyde de carbone produit par la réaction d'ozonolyse elle-même.

2.4 Synthèse organique de COV utiles à l'étude : le 2-hydroxy-2-méthylpropanal (HMP_r) et la sabinacétone

La méthode de dérivation à la PFBHA nous a tout d'abord permis d'identifier des composés carbonylés au cours des réactions d'oxydation du MBO et du sabinène : le 2-hydroxy-2-méthylpropanal (HMP_r), dans le cas du MBO, et la sabinacétone dans le cas du sabinène. Les spectres de masse des dérivés PFBHA de ces deux composés sont donnés en annexe (annexe 4 page 239). Ces composés ne sont pas disponibles dans le commerce. Nous avons donc réalisé leur synthèse organique pour être à même, à la fois de quantifier leur production au cours des expériences avec le MBO et avec le sabinène, et aussi d'étudier leur propre réactivité sous l'action des agresseurs atmosphériques.

2.4.1.1 Synthèse de HMP_r

Aucun protocole n'était disponible directement pour la synthèse de ce composé. Nous avons donc essayé d'adapter plusieurs techniques de synthèse avant de réussir la synthèse de ce composé bifonctionnel oxydable à l'air (présence de la fonction aldéhydique).

Dans un premier temps, nous avons été accueillis au laboratoire de Chimie et Pharmacologie du Pr Françoise Heymans à l'Université de Paris 7 pour essayer l'addition organomagnésienne de CH_3MgBr sur le produit commercial $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH(OMe)}_2$ (Spaulding, Charles et al. 2002). Mais la déprotection directe de la fonction aldéhydique, sous catalyse acide, conduit, soit au dimère de type acétal ou hémiacétal (caractérisation GCMS), soit à de nombreux composés non identifiés, soit elle ne fonctionne pas du tout, selon la force de l'acide testé. Nous avons donc également essayé de protéger la fonction alcoolique produite lors de l'addition magnésienne par une fonction benzylique avant de déprotéger la fonction aldéhyde protégée, mais nous avons systématiquement perdu trop de produit

intermédiaire (rendements de réactions très faibles) pour arriver au bout des étapes de synthèse.

Nous avons donc cherché une autre voie de synthèse de HMPr que celle-ci. Nous avons finalement adapté plusieurs méthodes d'ozonolyse en phase liquide sous conditions réductrices (pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide) issues de plusieurs publications (Kozmina and Paquette 1996, Lorenz and Parks 1965, Carles and Fliszar 1969). Le protocole de synthèse ainsi développé est décrit en détail dans Carrasco, Doussin et al. 2005. L'ozonolyse en phase liquide du MBO est totale et conduit à la formation de HMPr et des coproduits que sont le formaldéhyde et l'acide formique. Après élimination du solvant CH_2Cl_2 , les trois produits ont été introduits tels quels, sans autre purification dans la chambre de simulation du LISA pour étudier le HMPr, car l'acide formique est très peu réactif et son spectre infrarouge est bien connu (Barnes and Hjorth 2004), et nous sommes en mesure de corriger les processus dus à la réactivité du formaldéhyde (Finlayson-Pitts and Pitts 2000).

2.4.1.2 Synthèse de la sabinacétone

Nous avons adapté le protocole d'ozonolyse élaboré pour la synthèse du HMPr au cas de la sabinacétone. En effet, la sabinacétone n'est pas bifonctionnelle comme le HMPr, donc non sujette aux acétalisations, et n'est pas non plus oxydable à l'air. Moins fragile, nous avons donc pu nous placer dans des conditions oxydantes pour l'ozonolyse du sabinène en phase liquide, afin de complètement convertir le formaldéhyde coproduit en acide formique. Et par conséquent éliminer l'acide formique par une simple extraction en milieu basique. La sabinacétone a donc pu, contrairement au HMPr, être obtenue purifiée ce qui a facilité les études.

3 Traitement analytique des données

3.1 Obtention des résultats cinétiques

3.1.1 Cinétique des réactions avec OH : la cinétique relative

La concentration en radicaux OH ne peut pas être suivie directement par spectrométrie infrarouge car la durée de vie de ce radical est trop courte devant le temps d'acquisition des spectres dans la chambre de simulation. Pour mesurer les constantes cinétiques des réactions des COV avec OH, nous avons donc utilisé une méthode de cinétique relative, décrite précisément dans divers ouvrages (Finlayson-Pitts and Pitts 2000 par exemple), et qui met en jeu la compétition cinétique avec les radicaux OH entre le COV d'étude et un composé de référence de constante cinétique parfaitement connue.

Ainsi, à supposer que les deux espèces réagissent exclusivement avec OH dans la chambre de simulation et que les composés choisis ne sont pas produits l'un de l'autre, les équations chimiques sont les suivantes (nous vérifierons chaque fois que les COV d'étude et la référence ne disparaissent pas dans les chambres de simulation tant que les radicaux OH ne sont pas générés, et que les espèces ne se photolysent pas dans nos conditions expérimentales) :

COV + OH → Produits k_1

Référence + OH → Produits k_2

Ces équations conduisent aux relations cinétiques :

$$-\frac{d[\text{COV}]}{dt} = k_1 \times [\text{COV}] \times [\text{OH}]$$

$$-\frac{d[\text{Référence}]}{dt} = k_2 \times [\text{Référence}] \times [\text{OH}]$$

D'où, la relation $\frac{d[\text{COV}]}{[\text{COV}]} = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{d[\text{Référence}]}{[\text{Référence}]}$, qui intégrée entre les instants t_0 et t devient

$$\text{Ln} \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]} = \frac{k_1}{k_2} \times \text{Ln} \frac{[\text{Référence}]_0}{[\text{Référence}]}$$

Dans ce cas, le tracé de $Y = \text{Ln} \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]}$ en fonction de $X = \text{Ln} \frac{[\text{Référence}]_0}{[\text{Référence}]}$ est une droite qui

passse par zéro, de pente égale à $\frac{k_1}{k_2}$. Connaissant k_2 , la valeur de k_1 est déduite aisément.

L'erreur relative sur k_1 est obtenue par addition des erreurs sur la valeur de la constante cinétique de référence, k_2 , et sur le rapport $\frac{k_1}{k_2}$. La régression linéaire faite pour trouver $\frac{k_1}{k_2}$,

ainsi que l'incertitude sur ce rapport, utilise la méthode décrite par Brauers and Finlayson-Pitts 1997 qui tient compte des erreurs en $X(t)$ et en $Y(t)$ pour chaque point de mesure (voir Brauers and Finlayson-Pitts 1997).

3.1.2 Cinétique des ozonolyses : la cinétique absolue

L'ozone est une espèce tout à fait bien calibrée en spectrométrie infrarouge (base de donnée HITRAN). Nous avons donc choisi une étude cinétique des ozonolyses des composés insaturés par la méthode absolue, nous affranchissant ainsi des incertitudes sur un quelconque composé de référence.

A supposer que le COV ne réagisse qu'avec l'ozone dans la chambre de simulation (hypothèse vérifiée à chaque fois en observant que le COV ne disparaît par aucun processus dans la chambre de simulation tant que l'ozone n'est pas introduit et en utilisant un scavenger de radicaux OH), l'équation chimique de la réaction est la suivante :

$$-\frac{d[\text{COV}]}{dt} = k \times [\text{COV}] \times [\text{O}_3].$$

Les cinétiques d'ozonolyse sont en général assez lentes (k de l'ordre de 10^{-17} molécule⁻¹.cm³.s⁻¹), ce qui nous permet d'assimiler les dérivées à des variations infimes sur les pas de temps correspondant aux acquisitions infrarouge. Nous obtenons ainsi une relation linéaire en traçant $Y = -\delta[\text{COV}]$ en fonction de $X = [\text{COV}] \times [\text{O}_3] \times \delta t$, de pente k .

3.2 Obtention des résultats mécanistiques

3.2.1 Rendements de formation des produits d'oxydation gazeux

Le rendement de production d'un composé volatil au cours d'une réaction correspond au taux de production de cette espèce en phase gazeuse par rapport à la disparition correspondante du réactif dans la chambre de simulation. Cette étude quantitative est réalisée dans tous les cas par un traitement des données infrarouge.

3.2.1.1 Rendements obtenus au LISA et au CRAC

Dans les réacteurs du LISA et du CRAC, les systèmes chimiques sont simples et le calcul des rendements de production s'effectue en calculant les pentes initiales des courbes [Produit] *versus* ([Réactif]₀-[Réactif]). Les erreurs sur les rendements de production sont calculées en tenant compte des incertitudes sur les calibrations du réactif et du produit et de deux fois l'écart type correspondant à la dispersion des points lors de la régression linéaire.

Si le produit d'oxydation est un produit primaire et qu'il n'est pas réactif, le tracé de la formation du produit en fonction de la disparition du réactif aboutit à une droite qui passe par l'origine et dont la pente correspond au rendement de production.

En revanche, comme c'est souvent le cas, si le produit réagit lui aussi avec l'agresseur, qu'il est photolysé, ou bien qu'il est formé par une voie secondaire au cours de la réaction, alors la relation [Produit] *versus* ([Réactif]₀-[Réactif]) n'est plus linéaire. La pente à l'origine est toujours égale au rendement primaire. Seuls les premiers points expérimentaux doivent alors être pris en considération pour déterminer le rendement de formation du produit.

Des exemples de courbes expérimentales obtenues sont tracés Figure 18 et Figure 19, qui illustrent la méthode utilisée au CRAC et au LISA. La linéarité des relations [Produit] *versus* ([Réactif]₀-[Réactif]) est bien visible sur la Figure 18. Sur la Figure 19, au contraire, on peut constater que le glycolaldéhyde et HMP_r disparaissent par des procédés secondaires et que l'acétone est produit à la fois par un processus primaire et secondaire.

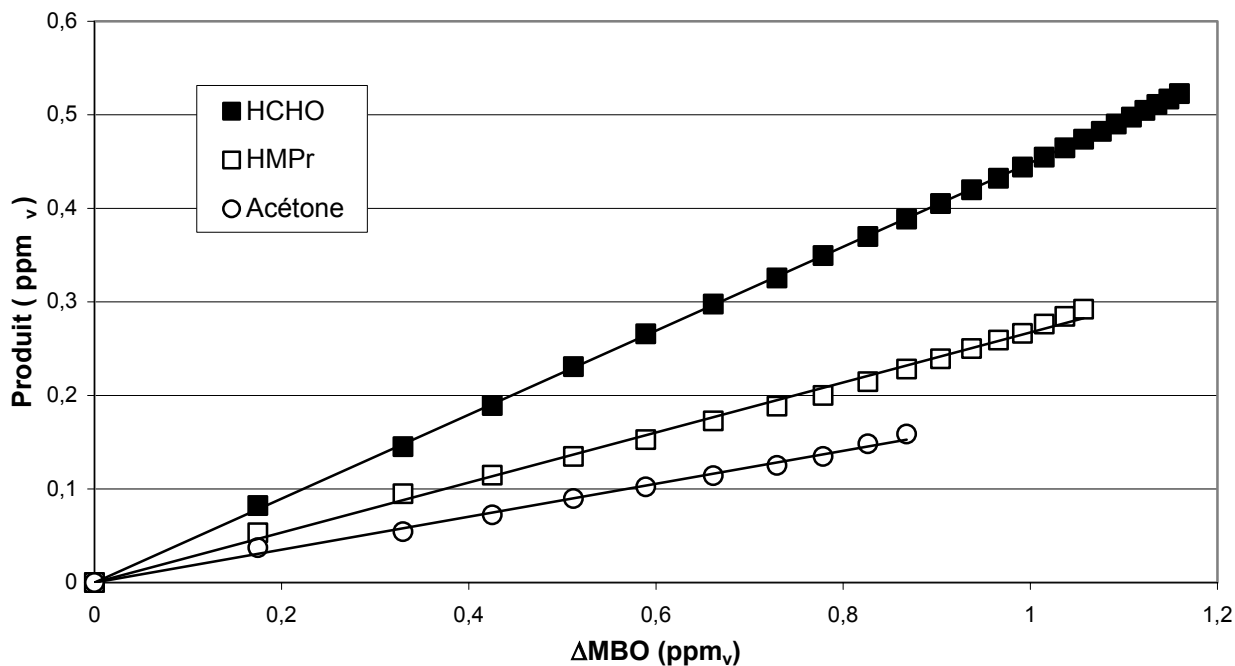


Figure 18 : Courbes de rendement obtenues au LISA au cours d'une ozonolyse du MBO.

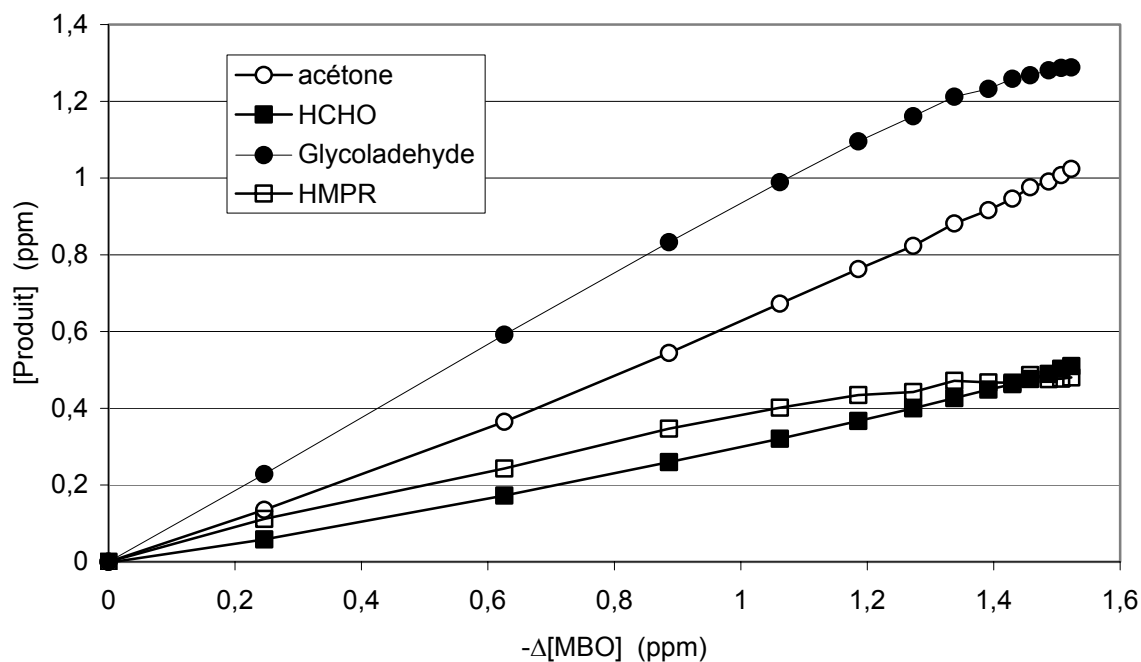


Figure 19 : Courbes de rendement obtenues au cours d'une expérience entre le MBO et le radical OH.

3.2.1.2 Rendements obtenus à EUPHORE

Dans la chambre d'EUPHORE, il faut également tenir compte du phénomène de dilution :

- Le réactif disparaît selon deux processus, la réaction étudiée et la dilution, ce qui sur l'exemple d'une réaction avec OH conduit à l'équation cinétique suivante

$$-\frac{d[\text{Réactif}]}{dt} = \tau \times [\text{Réactif}] + k \times [\text{Réactif}] \times [\text{OH}].$$

- Le produit apparaît avec le rendement α , c'est-à-dire avec une vitesse égale à α fois la vitesse de disparition du réactif par la réaction avec OH et disparaît par dilution. Sa cinétique se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{d[\text{Produit}]}{dt} = -\tau \times [\text{Produit}] + \alpha \times k \times [\text{Réactif}] \times [\text{OH}].$$

Le rendement de production α est déduit de ces deux équations :

$$\alpha = -\frac{\frac{d[\text{Produit}]}{dt} + \tau \times [\text{Produit}]}{\frac{d[\text{Réactif}]}{dt} + \tau \times [\text{Réactif}]}.$$

Rappelons que le taux de dilution τ est calculé pour chaque expérience grâce au suivi du traceur de dilution SF₆.

3.2.1.3 Calcul de la moyenne de plusieurs valeurs

Dans ce travail, les moyennes présentées ont été pondérées par l'inverse des incertitudes sur les différentes valeurs mises en jeu.

3.2.2 Rendements de production des aérosols formés

3.2.2.1 Production d'aérosols organiques secondaires

Une production de fines particules (diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) est observée au cours de certaines expériences. Un exemple de courbe de production d'aérosols obtenue au cours d'une expérience de photo-oxydation du MBO est donné Figure 20. Ces courbes traduisent la concentration de particules (nombre.cm⁻³) par unité de temps et de classe de diamètre.

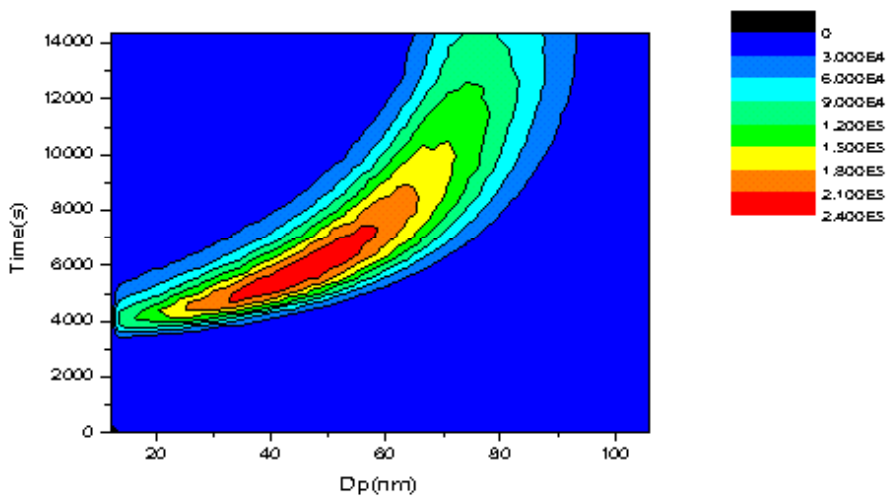


Figure 20 : Exemple de courbe de production d'aérosol dans le cas d'une expérience de photoxydation du MBO réalisée à EUPHORE (19/05/03) : nombre de particules.cm⁻³ (échelle de couleur) produites par unité de temps et par classe de diamètre.

De ces courbes, on déduit les courbes de production en masse, c'est-à-dire la concentration en masse d'aérosols en fonction du temps, en intégrant les concentrations sur toutes les classes de diamètre et en faisant l'hypothèse que la densité d'aérosols vaut 1. Cette approximation est très importante et est en cours de réévaluation. Des études récentes montrent en effet que la densité des aérosols pourrait être plus justement assimilée à 1,2 et serait assez variable d'une espèce à l'autre (Wirtz and Martin 2003). L'exemple correspondant à la courbe cinétique ci-dessus est donné Figure 21.

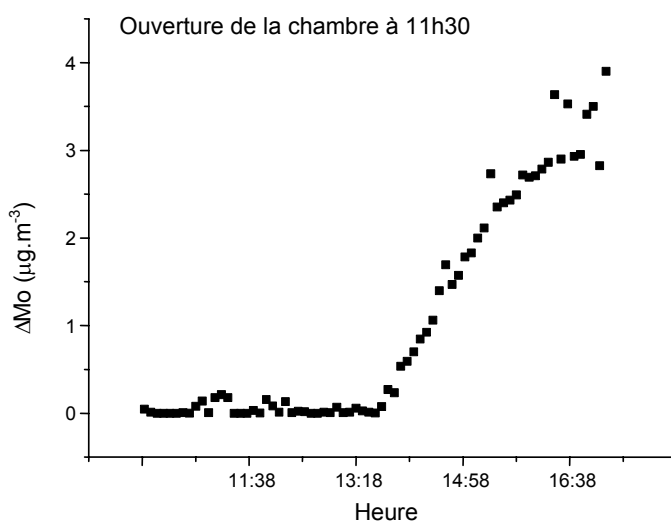


Figure 21 : Courbe de concentration massique des aérosols produits au cours d'une expérience de photoxydation du MBO (19/05/03) (horaire GMT).

3.2.2.2 Rendements de production d'aérosol

3.2.2.2.1 Rendement de production global

Pour modéliser la production d'aérosols, une grandeur Y , appelée rendement d'aérosols a été largement utilisée jusqu'à nos jours (Grosjean and Seinfeld 1989, Pandis, Harley et al. 1992, Odum, Hoffmann et al. 1996).

Elle se définit comme le taux de production global correspondant au rapport de la quantité totale d'AOS (ΔM_0 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) formé sur la quantité de réactif qui a disparu $\Delta\text{Réactif}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

en fin de réaction. $Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta\text{Réactif}}$.

Graphiquement, ce rendement est égal à la pente de la droite pour la relation ΔM_0 vs. $\Delta\text{réactif}$, passant par l'origine et le point d'avancement $\Delta\text{réactif}$ considéré (voir Figure 21).

3.2.2.2.2 Rendement de production instantané

La définition précédente repose sur l'hypothèse que pour un COV donné et une réaction donnée, le rendement de production d'aérosols est une constante, c'est-à-dire que la relation ΔM_0 vs. $\Delta\text{réactif}$ est linéaire, de pente constante quelles que soient les conditions expérimentales.

Or, plus récemment, des études montrent que ce rendement n'est pas constant, et est notamment fonction de la concentration massique en aérosol organique (Odum, Hoffmann et al. 1996). Pour tenir compte de cette évolution du rendement de production d'aérosol au fur et à mesure de l'évolution des grains, Jiang 2003 propose la définition d'un rendement de production instantané (Instantaneous Aerosol Yield, IAY). Il s'agit de la pente de la tangente à la courbe ΔM_0 vs. $\Delta\text{réactif}$ en tout point de la courbe (voir Figure 22), définie comme :

$$\text{IAY} = \frac{dM_0}{d\Delta\text{réactif}}.$$

Cette approche, très récente, donne lieu à des discussions de fond sur l'utilisation de ce nouveau concept pour l'atmosphère réelle. En effet, cet outil, tout à fait adapté aux expériences en chambre de simulation est d'après Knipping, Griffin et al. 2004 difficilement extrapolable aux aérosols formés dans l'atmosphère.

Dans notre cas d'expériences en chambre de simulation, l'IAY développé dans Jiang 2003 est tout à fait adapté et apporte des éléments sur les différents régimes chimiques de production d'aérosols au cours d'une même réaction, alors que la grandeur Y ne donne que le bilan global de production d'aérosols au cours de l'expérience. Nous utiliserons donc préférentiellement le rendement instantané. Néanmoins, les données de la littérature étant encore très peu nombreuses avec l'IAY, nous utiliserons aussi le rendement Y pour avoir des points de comparaison avec les ouvrages antérieurs à ce travail.

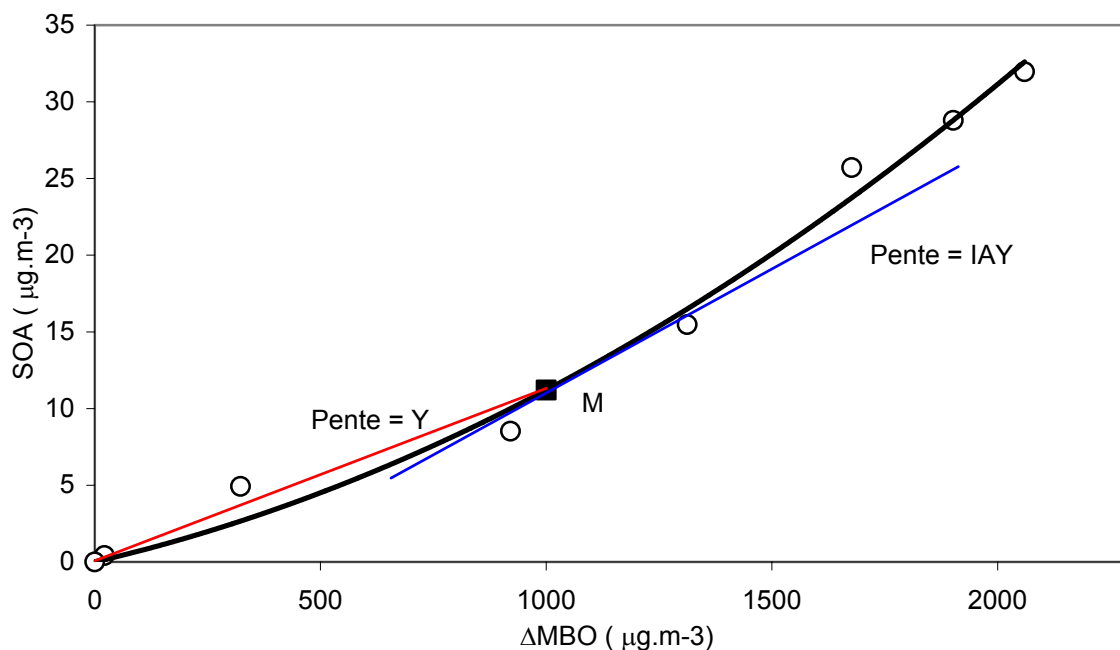


Figure 22 : Différences entre le rendement de production global Y et le rendement de production instantané IAY en un point quelconque M sur l'exemple d'une ozonolyse du MBO (06/11/02).

3.3 Bilan des méthodes d'analyse utilisées

La méthode de cinétique relative présentée dans cette partie est adaptée à l'étude des réactions entre les COV et le radical OH alors que la méthode de cinétique absolue permet la détermination des cinétiques d'ozonolyse et de photolyse des composés organiques volatils.

Les déterminations des rendements de production en phase gazeuse et en phase particulaire sont quant à eux les outils principaux utilisés dans ce travail pour comprendre les voies de dégradation auxquelles les COV d'étude sont confrontés dans la troposphère.

Les méthodes d'analyse exposées précédemment nous permettent donc d'étudier l'ensemble des aspects de la réactivité troposphérique des COV dont nous avons choisi l'étude et que nous allons à présent développer.

Chapitre 3 – Le Devenir Troposphérique de l'Isoprène

Devenir troposphérique de l'isoprène

L'isoprène, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, est le composé organique volatil biotique prédominant à l'échelle globale de la troposphère. Induit par l'activité photosynthétique des plantes, il est essentiellement émis de jour et sa faible durée de vie diurne (quelques heures) implique qu'il est essentiellement dégradé pendant la journée. Nous nous sommes alors demandés ce que l'ensemble des dégradations possibles issues de l'isoprène pouvaient avoir comme conséquences sur la composition de la troposphère, du point de vue des COV produits, mais aussi de la production d'ozone et d'aérosols organiques. Pour répondre à cette question, nous avons tout d'abord simulé expérimentalement sa dégradation dans des conditions les plus réalistes possibles, qui regroupe tous les modes d'attaques de l'isoprène dans la troposphère simultanément ainsi que la dégradation des ses composés secondaires. Nous avons par la suite étudié les processus chimiques propres à la réactivité de l'isoprène séparément, c'est-à-dire l'oxydation de l'isoprène par OH et par l'ozone. Enfin, nous avons abordé les processus de dégradation propres à deux COV majeurs issus de l'oxydation primaire de l'isoprène, la méthacroléine et la méthylvinylcétone afin d'avoir une vue d'ensemble du devenir de l'isoprène dans la troposphère.

1 Simulation expérimentale de la dégradation de l'isoprène dans la troposphère

1.1 Description des expériences de photo-oxydation

Deux expériences de photo-oxydation réalistes de l'isoprène ont été menées dans la chambre de simulation d'EUPHORE afin d'évaluer le devenir chimique de ce composé lorsqu'il est soumis au rayonnement solaire dans une atmosphère contenant des oxydes d'azote. Les concentrations sont choisies pour évaluer l'impact atmosphérique de la réactivité de l'isoprène par rapport à celui de tous les composés organiques volatils présents dans l'atmosphère :

- ainsi, la concentration d'isoprène est choisie égale à la concentration totale en COV dans la troposphère, c'est-à-dire environ 200 ppb,
- la concentration en NO_x vaut 25 ou 50 ppb, soit environ 10 fois plus que dans la troposphère afin d'obtenir des conditions de réactivité efficaces et mesurables, mais qui restent représentatives des phénomènes troposphériques. La comparaison de la dégradation de l'isoprène en fonction des deux concentrations en NO_x choisies permet d'évaluer l'importance de ce facteur, notamment sur la production d'ozone troposphérique.

Le mélange réactionnel est alors soumis à l'irradiation naturelle solaire. Les conditions expérimentales sont explicitées en détail dans le Tableau 10.

Date	09 septembre 2004	10 septembre 2004
Concentrations Initiales	[Isoprène] ₀ = 160 ppb [NO] ₀ = 25 ppb	[Isoprène] ₀ = 170 ppb [NO] ₀ = 50 ppb
Conditions météo	Couvert/éclaircies	Ensoleillé
J_{NO_2} (s ⁻¹)	$(5,3 \pm 2,9) \times 10^{-3}$	$(7,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$
Temps d'irradiation	11h30 – 16h GMT	11h30 – 15h30 GMT
Paramètres physiques	P= 1 bar T= 300 ± 2 K	P= 1 bar T= 299 ± 2 K

Tableau 10: Conditions expérimentales des expériences de photo-oxydation de l'isoprène menées dans la chambre de simulation d'EUPHORE.

1.2 Résultats

Les données cinétiques de production d'ozone, d'aérosol organique et de composés organiques volatils sont reportées sur la figure suivante. Elles vont nous permettre d'évaluer l'impact atmosphérique de la chimie diurne de l'isoprène, tous processus confondus (réactions avec OH, avec l'ozone et la photolyse).

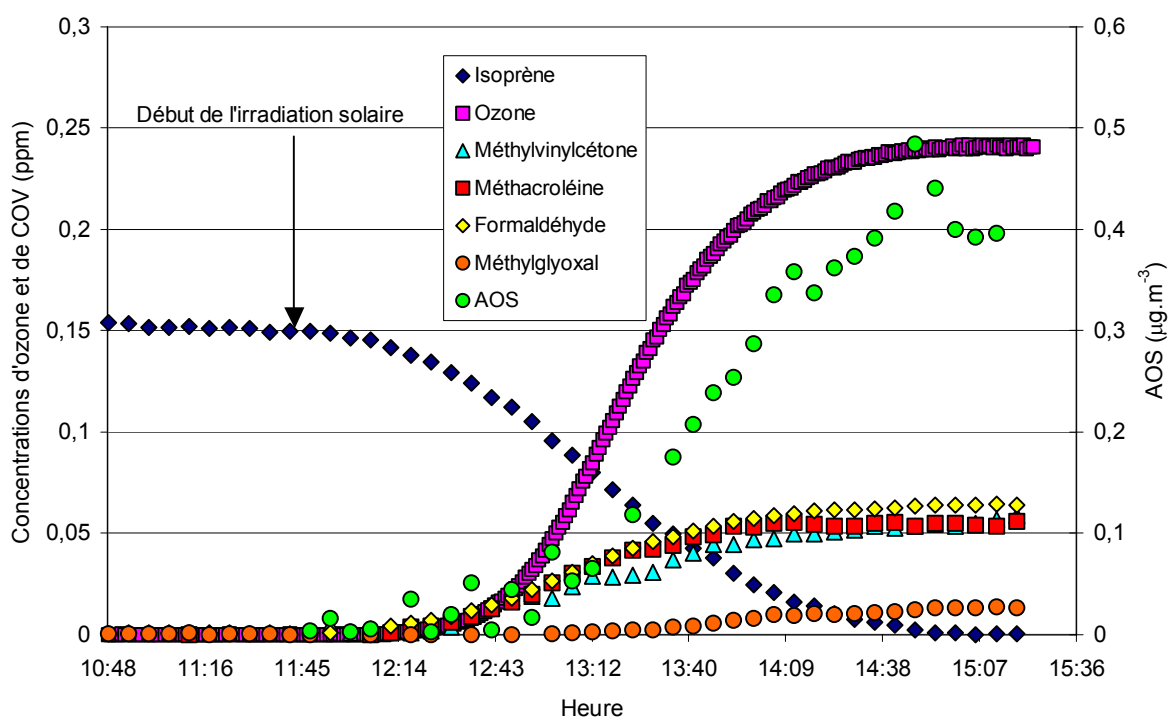


Figure 23 : Production de COV, d'ozone et d'AOS au cours d'une expérience de photo-oxydation de l'isoprène (10/09/04, EUPHORE)

1.2.1 Production de COV

La Figure 23 met en évidence la production primaire de trois composés carbonylés, la méthacroléine, la méthylvinylcétone et le formaldéhyde. La méthacroléine voit sa production primaire diminuer avec l'avancement de la réaction, ce qui est caractéristique d'un puits de méthacroléine dans la chambre irradiée. Parallèlement à cette diminution de la production de méthacroléine dans la CSA, une production de méthylglyoxal est détectée, selon un processus secondaire. Les rendements des produits primaires observés sont reportés dans le Tableau 10.

	09 septembre 2004	10 septembre 2004
Méthacroléine	0,46 ± 0,03	0,44 ± 0,03
Méthylvinylcétone	0,31 ± 0,14	0,34 ± 0,03
Formaldéhyde	0,49 ± 0,04	0,44 ± 0,04
Bilan de carbone	0,72 ± 0,13	0,74 ± 0,06

Tableau 11 : Rendements des COV primaires observés au cours des expériences de photo-oxydation réalistes de l'isoprène à EUPHORE.

En conclusion, les rendements de production observés sont sensiblement les mêmes à 25 et à 50 ppb de NO_x dans la chambre de simulation d'EUPHORE et le bilan de carbone est résolu à hauteur de 0,74 ± 0,09 en moyenne, en tenant compte des trois produits carbonylés observés, la méthacroléine, la méthylvinylcétone et le formaldéhyde.

1.2.2 Production d'ozone

Plus d'un équivalent d'ozone se forme au cours des deux expériences de photooxydation pour un équivalent d'isoprène qui disparaît, comme on peut le voir sur la Figure 23.

Plus précisément, les rendements de production d'ozone sont les suivants :

$$\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{Isoprène}] = 1,10 \text{ pour } [\text{NO}]_0 = 25 \text{ ppb le } 09/09/04 \text{ et } J_{\text{NO}_2} = (5,3 \pm 2,9) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{Isoprène}] = 1,50 \text{ pour } [\text{NO}]_0 = 50 \text{ ppb le } 10/09/04 \text{ et } J_{\text{NO}_2} = (7,2 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

La production d'ozone est supérieure de 15 % le 10/09/04 par rapport à la première expérience. Deux facteurs expliquent cette différence :

- La concentration en NO_x deux fois plus importante le 10/09/04,
- Une activité photochimique un peu plus intense également.

Compte tenu du plus fort ensoleillement le 10/09/04, la production d'ozone semble donc peu modifiée par une concentration supérieure de NO_x.

1.2.3 Production d'aérosols

La production d'AOS lors de la photoxydation de l'isoprène a été étudiée en détail au cours de l'expérience du 10/09/04. Une production faible d'aérosols très fins (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) apparaît au bout d'environ 1,5 h de photooxydation (voir Figure 24). Le diamètre moyen des particules augmente alors de 10 à 60 nm.

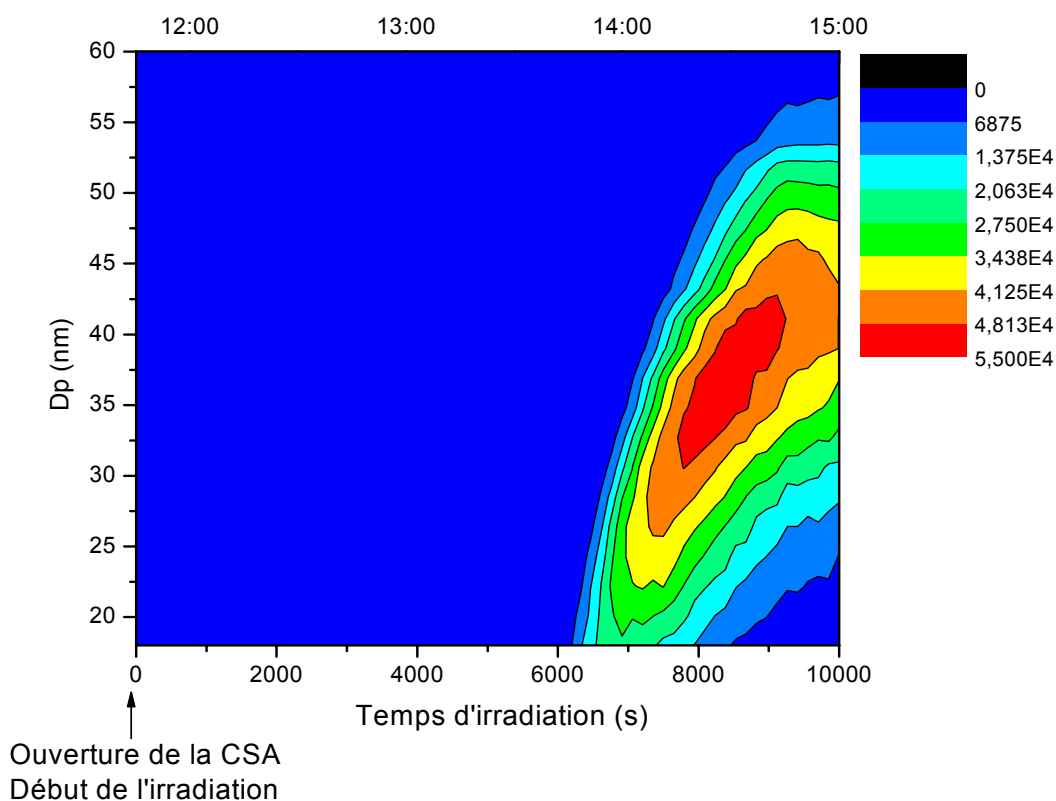


Figure 24 : Production d'aérosols organiques au cours de la réaction de photo-oxydation de l'isoprène du 10/09/04 : nombre de particules produites par unité de volume (cm⁻³) en fonction des classes de diamètre (nm) et du temps (s).

En attribuant la densité de 1 aux particules, la production d'aérosols peut également être évaluée par son rendement de production en traçant la courbe de production d'AOS en fonction de la disparition d'isoprène dans la CSA. La courbe obtenue le 10/09/04 est tracée ci-dessous.

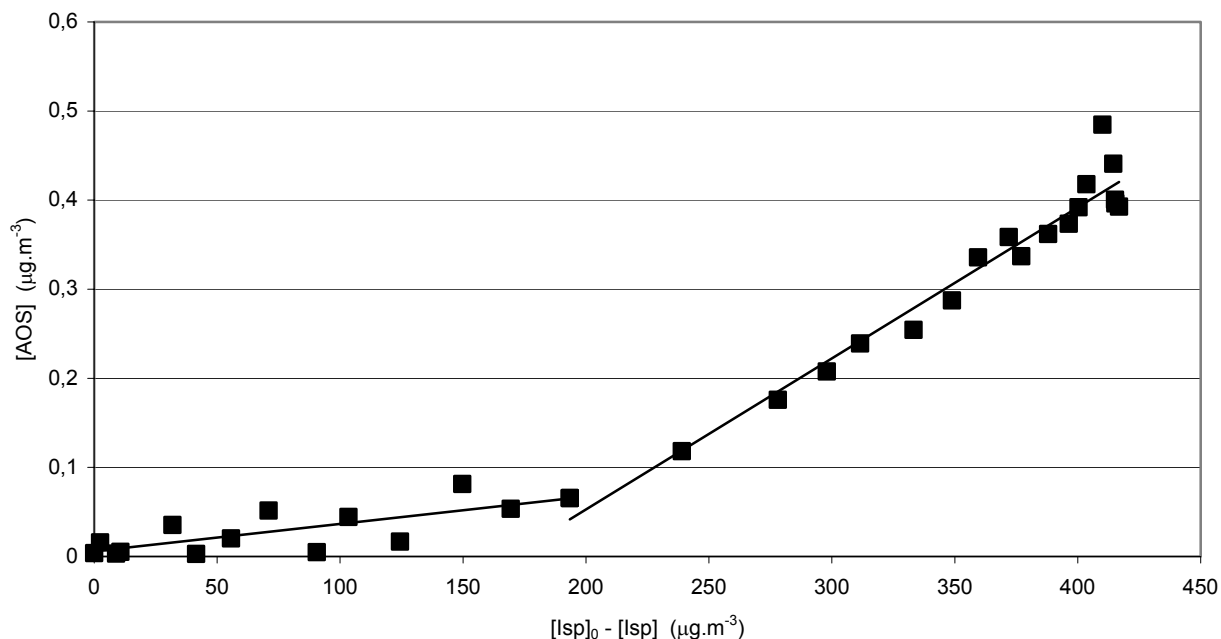


Figure 25 : Rendement de production d'AOS au cours de l'expérience de photooxydation de l'isoprène du 10/09/04 (EUPHORE).

Cette courbe permet de voir se dégager deux régimes de production différents d'AOS :

- Un premier régime de production très faible, de rendement 3×10^{-4} pendant la première heure d'irradiation, correspondant à $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ d'avancement,
- Un second régime, à partir de 1,2 h d'irradiation, de rendement un peu plus important, égal à 2×10^{-3} , au delà de $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ d'avancement.

1.2.4 Discussion

En comparant les courbes cinétiques de production d'ozone et d'aérosols (voir Figure 23), on constate que le changement de régime de production d'aérosol correspond à l'accumulation d'ozone dans la CSA. Cette expérience permet de prévoir que la photooxydation de l'isoprène produit des aérosols en quantité très faible ($R=3 \times 10^{-4}$, en rendement massique) par la seule réaction de l'isoprène avec OH en présence de NO_x . Cette production augmente dans la CSA avec l'accumulation d'ozone dans la CSA ($R=2 \times 10^{-3}$).

Ces résultats sont en accord avec les publications de Pandis, Paulson et al. 1991 et de Claeys, Graham et al. 2004 qui rapportent également une production d'aérosols lors de la photooxydation de l'isoprène. L'étude de Pandis, Paulson et al. 1991 est une simulation réaliste en CSA, comparable à la nôtre, qui conclut quant à une production existante mais négligeable d'AOS pour la réaction de l'isoprène avec OH en présence de NO_x . L'étude de Claeys, Graham et al. 2004 est en revanche une étude de terrain en forêt tropicale d'Amazonie qui identifie également la réaction d'oxydation de l'isoprène par le radical OH en présence de NO_x comme une source d'AOS. En tant que tel, le rendement de production est en effet d'après eux peu important. Cependant, les émissions massives d'isoprène dans la troposphère

impliqueraient une contribution de l'isoprène importante, de 2 Tg/an, à la production globale annuelle des AOS de polyols d'origine biotique, eux-mêmes estimés à 8-40 Tg par an.

2 Réactivité de l'isoprène

L'étude cinétique et mécanistique des réactions de l'isoprène avec ses agresseurs diurnes pris séparément, l'ozone et les radicaux OH, permet de quantifier la contribution de chacun des deux phénomènes à la dégradation totale de l'isoprène dans la troposphère et dans la CSA d'EUPHORE au cours des expériences de photo-oxydation réalistes étudiées précédemment et d'obtenir des informations indépendantes pour l'élucidation des problèmes.

2.1 Etude cinétique

2.1.1 Cinétique de la réaction entre l'isoprène et le radical OH

La cinétique de la réaction Isoprène+OH est bien connue (voir chapitre 1), à tel point que cette réaction nous sert de référence en cinétique relative pour l'étude cinétique des autres réactions COV+OH traitées dans cet ouvrage. La valeur de la constante cinétique $k_{\text{Isoprène+OH}}$ utilisée par la suite vaut, d'après Atkinson 1997, $1,01 \pm 0,10 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous n'avons donc pas réitéré d'études cinétiques de cette réaction.

2.1.1.1 Cinétique de la réaction d'ozonolyse de l'isoprène

2.1.1.1.1 Résultats

Deux expériences d'ozonolyse de l'isoprène ont été réalisées au LISA à $295 \pm 2 \text{ K}$ qui nous ont permis d'étudier la vitesse de la réaction Isoprène+O₃ (voir détails des conditions opératoires dans le Tableau 12). CO a été systématiquement utilisé pour piéger pour les radicaux OH formés par l'ozonolyse en phase gazeuse, à la concentration de $2500 \times 10^{13} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^3$, ce qui correspond à 10 mbar de CO dans la chambre de simulation atmosphérique du LISA (nous avons vérifié qu'un ajout supérieur de scavenger était inutile et ne modifiait pas la valeur de la constante cinétique $k_{\text{Isoprène+O}_3}$).

Concentrations ($10^{-13} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$)	26/02/02	24/04/02
[Isoprène] ₀	1,24	2,96
[O ₃] ₀	3,71	1,73 + 2,96 ^a

Tableau 12: Conditions expérimentales des expériences d'ozonolyse de l'isoprène.

^a Deux ajouts successifs d'ozone pendant l'expérience du 24/04/02.

L'isoprène est stable dans la chambre de simulation avant tout ajout d'ozone. Un tracé caractéristique de la variation de la concentration en isoprène, $\delta(\text{Isoprène})$ par rapport au

produit $\delta t \times (\text{Isoprène}) \times (\text{O}_3)$, est donné en Figure 26, et montre une tendance linéaire conforme à la relation cinétique attendue (voir chapitre 2, 3.1.2, page 69), de pente $k_{\text{O}_3+\text{Isoprène}} = (1,19 \pm 0,09) \times 10^{-17} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

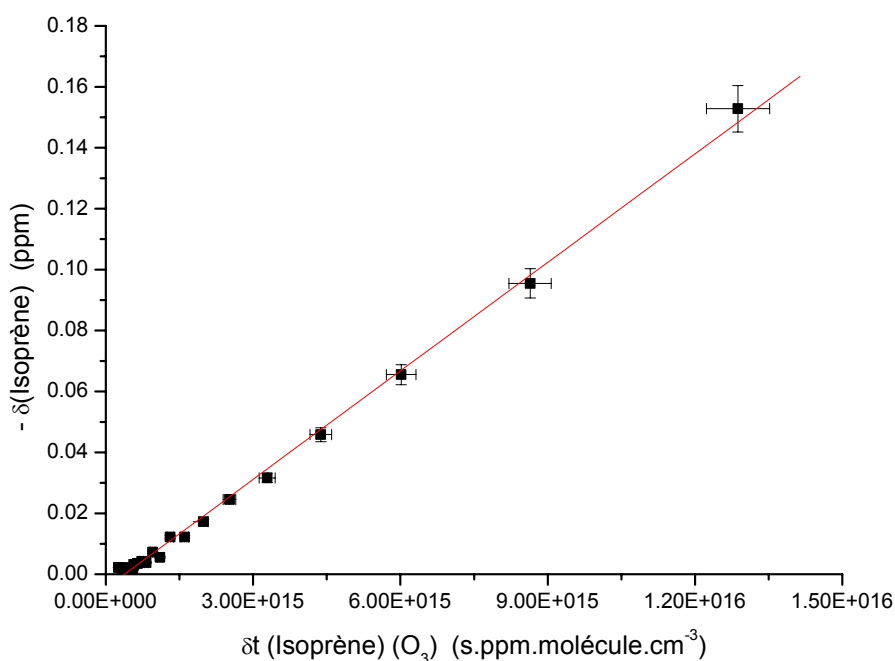


Figure 26: Courbe de cinétique absolue d'ozonolyse de l'isoprène, expérience du 26/02/02.

2.1.1.1.2 Discussion

La valeur trouvée pour $k_{\text{Isoprène}+\text{O}_3}$ est comparée aux données de la littérature dans le Tableau 13.

Les valeurs de la littérature ne sont pas toutes en accord même en tenant compte des incertitudes sur ces déterminations. Dans la plupart des cas, ces différences peuvent s'expliquer par les conditions de température des expériences et sont cohérentes si l'on considère la loi d'Arrhénius de Grosjean and Grosjean 1996, $k_{\text{Isoprène}+\text{O}_3} = (5,6 \pm 3,5) e^{-15049 \text{ (J.mol}^{-1}) / RT} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La seule valeur vraiment élevée est celle d'Adeniji, Kerr et al. 1981, mais l'incertitude sur leurs expériences n'est pas précisée. A $293 \pm 2 \text{ K}$, notre travail est en particulièrement bon accord avec les déterminations de Grosjean and Grosjean 1996 et d'Atkinson, Winer et al. 1982. Nous contribuons ainsi à améliorer la précision sur cette constante : notre méthode de détermination par cinétique absolue en suivant simultanément les deux réactifs en IRTF permet en effet une détermination avec un risque de biais assez faible, et ce, sans utiliser de composé de référence (et donc d'autres sources d'incertitude), comme en cinétique relative.

T (K)	$k_{\text{Isoprène}+\text{O}_3} \times 10^{-17}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Référence	Méthode
293 ± 2	1,2 ± 0,1	Ce travail	Suivi temporel des deux réactifs, [MBO] et [O ₃] Scavenger CO
298	1,3	Neeb and Moortgat 1999	Suivi temporel de l'isoprène Scavenger cyclohexane
290 ± 2	1,1 ± 0,3	Grosjean and Grosjean 1996	Suivi temporel de l'ozone Scavenger cyclohexane
300	1,34	Treacy, El Hag et al. 1992	Suivi temporel de l'ozone Pas de scavenger
296	1,21 ± 0,02	Greene and Atkinson 1992	Cinétique relative Référence n-octane
296 ± 2	1,2 ± 0,2	Atkinson, Winer et al. 1982	Suivi temporel de l'ozone Pas de scavenger
294 ± 2	1,65	Adeniji, Kerr et al. 1981	Suivi temporel de l'ozone Pas de scavenger
298	1,27	Arnst and Gay Jr 1979	Suivi temporel des deux réactifs Pas de scavenger

Tableau 13: Constante cinétique de la réaction Isoprène+Ozone. Données de la littérature.

2.2 Etude mécanistique de l'oxydation de l'isoprène par l'ozone et par les radicaux OH

2.2.1 Attaque de l'isoprène par l'ozone

Les expériences décrites dans le Tableau 14 permettent d'étudier l'ozonolyse de l'isoprène en absence et en présence d'eau. Ainsi, les expériences d'ozonolyse du LISA sont réalisées à une humidité relative HR, inférieure à 1 % et les ozonolyses effectuées au CRAC sont menées à des humidités relatives supérieures à 5%. En effet, selon des études récentes, les biradicaux stabilisés de Criegee formés au cours des réactions d'ozonolyse des alcènes sont susceptibles de réagir de manière bimoléculaire avec les molécules d'eau (Horie and Moortgat 1991, Horie, Neeb et al. 1994, Neeb, Sauer et al. 1997), et nous nous attendons donc à des mécanismes différents selon que les réactions se produisent en présence ou en absence de vapeur d'eau dans les chambres de simulation atmosphérique.

Date / Lieu / Humidité Relative	Concentrations initiales
26/02/02 / LISA / HR ≤ 1 %	[ISP] ₀ = 1,2 ppm [O ₃] ₀ = 3,7 ppm [CO] ₀ = 700 ppm
24/04/02 / LISA / HR ≤ 1 %	[ISP] ₀ = 3,0 ppm [O ₃] ₀ = 1,7 + 3,0 ppm [CO] ₀ = 700 ppm
10/11/03 / CRAC / HR = 5%	[ISP] ₀ = 1,4 ppm [O ₃] ₀ = 2,9 ppm [CO] ₀ = 400 ppm
11/11/03 / CRAC / H ₂ O = 10 %	[ISP] ₀ = 1,3 ppm [O ₃] ₀ = 3,0 ppm [CO] ₀ = 400 ppm
14/11/03 / CRAC / H ₂ O = 30 %	[ISP] ₀ = 2,1 ppm [O ₃] ₀ = 3,2 ppm [CO] ₀ = 400 ppm

Tableau 14 : Conditions initiales des expériences d'ozonolyse de l'isoprène.

2.2.1.1 Résultats

Pour illustrer le déroulement d'une expérience d'ozonolyse, un exemple de courbe cinétique obtenue pendant une expérience d'ozonolyse menée au CRAC est donnée ci-dessous. Elle regroupe toutes les données expérimentales obtenues le 10/11/03 : les données cinétiques de tous les COV détectés en phase gazeuse par spectrométrie IRTF, les conditions du prélèvement/dérivatisation PFBHA pour les espèces carbonylées en phase gazeuse, et les résultats cinétiques de production particulaire, en concentration massique.

Dès que l'ozone est introduit dans la CSA (temps 0 sur la courbe ci-dessous), la concentration en isoprène diminue tandis qu'apparaissent les produits en phase gazeuse et les particules organiques. Un prélèvement PFBHA est effectué pendant les 20 premières minutes d'ozonolyse pour mettre en évidence les produits carbonylés éventuellement formés par la réaction.

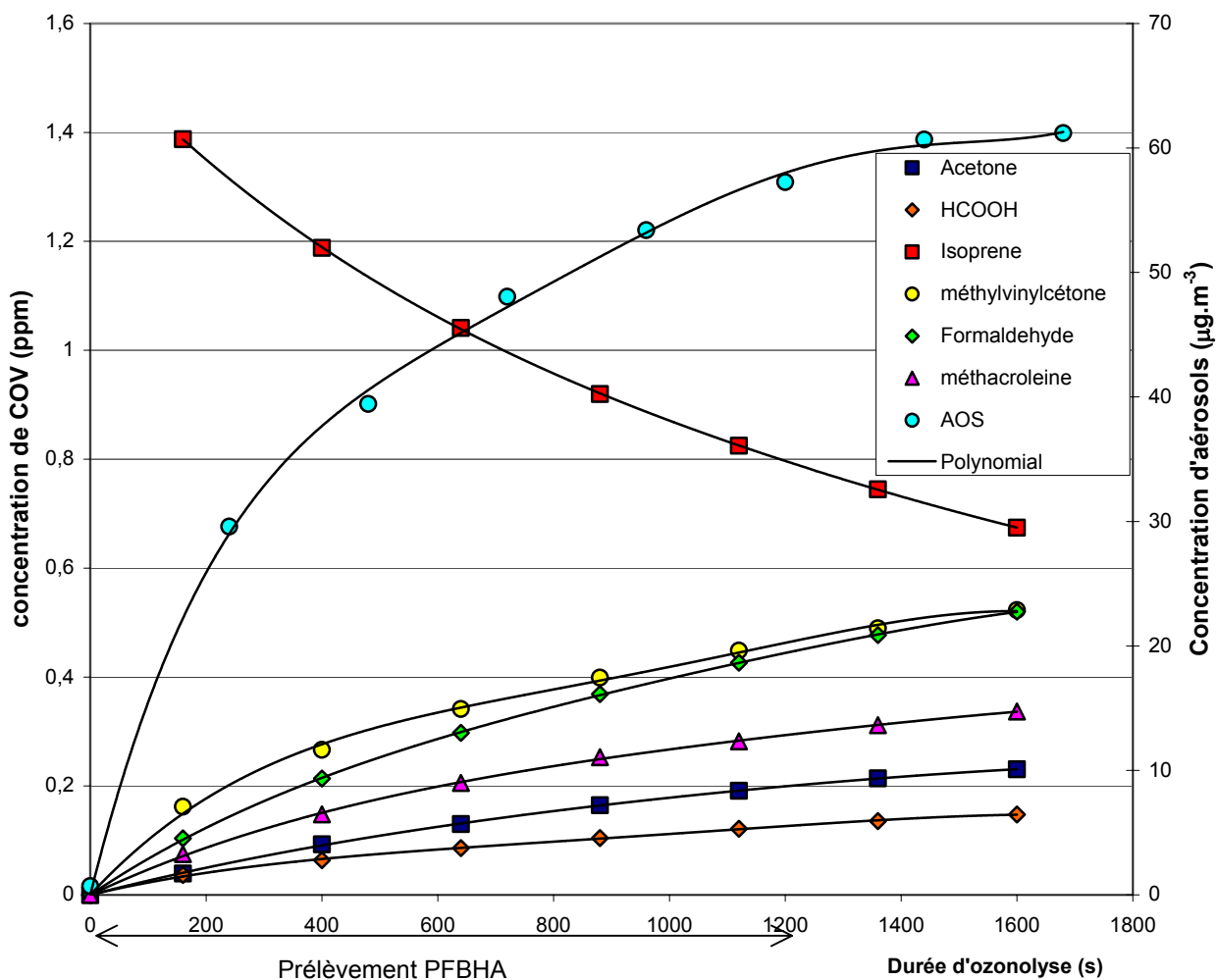


Figure 27 : Résultats cinétiques de l'expérience d'ozonolyse du 10/11/03 (CRAC)

2.2.1.1.1 Analyse IRTF des COV produits

Dans les conditions expérimentales d'ozonolyse décrites dans le Tableau 14, plusieurs produits de dégradation de l'isoprène ont pu être mis en évidence par le suivi spectrométrique en IR : le formaldéhyde, la méthacroléine, la méthylvinylcétone, l'acide formique, et l'acétone. Un exemple de courbe cinétique obtenue est tracée Figure 27.

La courbe de rendement correspondant à l'expérience d'ozonolyse du 10/11/03 est tracée Figure 28.

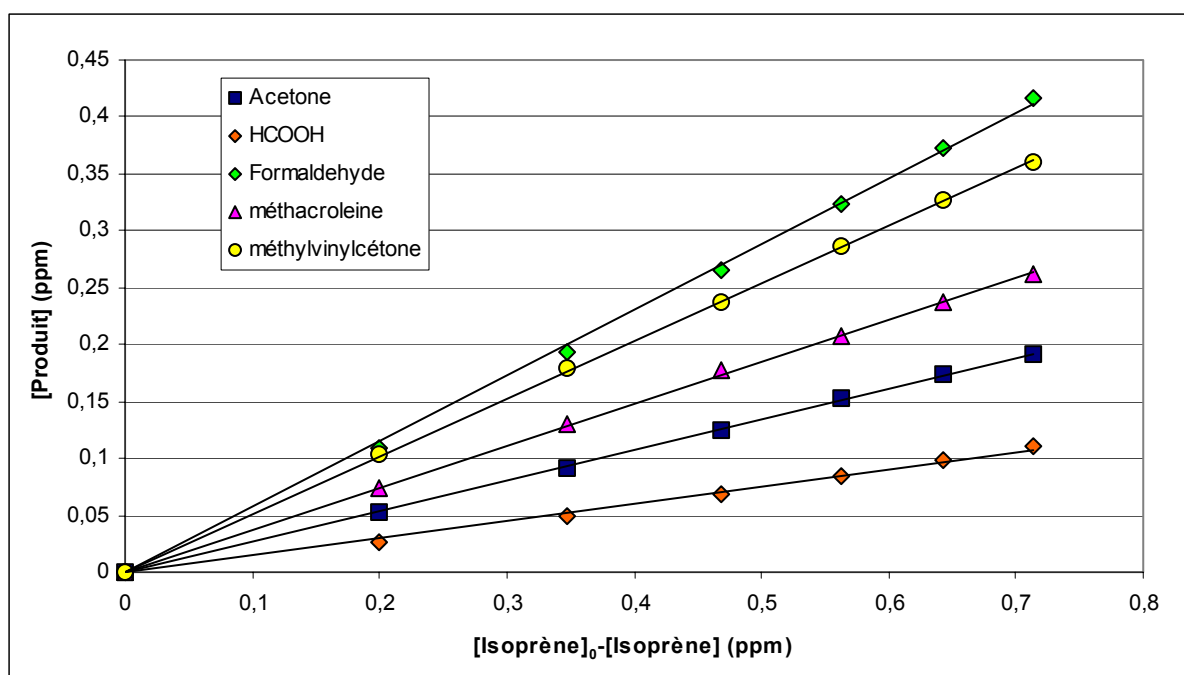


Figure 28 : Rendements de production de l'acétone, du formaldéhyde, de l'acide formique, de la méthacroléine et de la méthylvinylcétone pour l'expérience d'ozonolyse de l'isoprène du 10/11/03.

Les rendements de production des produits primaires observés pour chacune des expériences d'ozonolyse de l'isoprène sont reportés dans le Tableau 15.

	26/02/02 HR < 1 %	24/04/02 HR < 1 %	10/11/03 HR > 5 %	11/11/03 HR > 5 %	14/11/03 HR > 5 %
R _{HCHO}	0,74 ± 0,12	0,70 ± 0,09	0,58 ± 0,07	0,60 ± 0,07	0,59 ± 0,08
R _{MAC}	0,29 ± 0,09	0,43 ± 0,05	0,37 ± 0,05	0,37 ± 0,05	0,37 ± 0,04
R _{MVC}	0,29 ± 0,13	0,20 ± 0,04	0,51 ± 0,06	0,37 ± 0,05	0,50 ± 0,08
R _{Acétone}	<LD	<LD	0,27 ± 0,03	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,02
R _{HCOOH}	0,08 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,15 ± 0,03
Bilan de Carbone	0,63 ± 0,20	0,67 ± 0,09	1,01 ± 0,12	0,83 ± 0,11	0,93 ± 0,11

Tableau 15 : Rendements de formation des produits primaires obtenus au LISA et au CRAC pour les expériences d'ozonolyse de l'isoprène . (LD : Limite de Détection).

Notons tout d'abord une grande variabilité des rendements de production de méthacroléine entre les deux expériences réalisées en conditions sèches : $R_{MAC} = 0,29 \pm 0,09$ et $R_{MAC} = 0,43 \pm 0,05$. Nous ne nous expliquons pas cette différence, et une expérience supplémentaire serait nécessaire pour préciser ce résultat.

Il y a d'autre part des différences notables entre les expériences en condition humide et en condition sèche. Le rendement de formaldéhyde est plus important en conditions sèches, égal à $R_{HCHO} = 0,74 \pm 0,11$ en absence d'humidité et à $R_{HCHO} = 0,59 \pm 0,08$ en présence d'eau. Le rendement de méthylvinylcétone augmente considérablement en présence d'humidité, passant d'un rendement moyen de $R_{MVC} = 0,22 \pm 0,10$ au LISA à $R_{MVC} = 0,48 \pm 0,16$ au CRAC. L'acétone n'est détectée en infrarouge que pour les expériences réalisées en présence d'eau au

CRAC. Les analyses PFBHA confirment cette production d'acétone en conditions humides (voir plus haut). Nous trouvons un rendement moyen d'acétone en présence d'eau de $R_{\text{acétone}} = 0,14 \pm 0,03$. Enfin, l'acide formique voit également son rendement augmenter en présence de traces d'eau, passant d'un rendement égal à $R_{\text{HCOOH}} = 0,11 \pm 0,08$ au LISA à un rendement égal à $R_{\text{HCOOH}} = 0,15 \pm 0,02$ au CRAC .

Le bilan de carbone est par conséquent différent selon les conditions d'humidité utilisées. Proche de 90% en présence d'eau ($HR > 5\%$), il est un peu plus faible, 65%, pour les expériences en conditions sèches du LISA ($HR < 1\%$). Notons que les rendements obtenus sont identiques à 5, 10 ou 30 % d'humidité relative dans la chambre de simulation du CRAC. Il semblerait que le seuil d'humidité pour se placer dans le régime de condition humide soit assez bas, compris entre 1 et 5 % d'humidité relative dans la chambre de simulation.

2.2.1.1.2 Analyse PFBHA/GCMS des composés carbonylés produits

Les prélèvements et dérivatisation à la PFBHA réalisés au CRAC ont permis de mettre en évidence la formation de quatre composés carbonylés majoritaires : le formaldéhyde, l'acétone, la méthylvinylcétone et la méthacroléine, au cours des expériences d'ozonolyse de l'isoprène. Un exemple de chromatogramme obtenu en spectrométrie de masse est tracé Figure 29, qui montre les quatre pics caractéristiques des dérivés PFBHA de ces composés carbonylés.

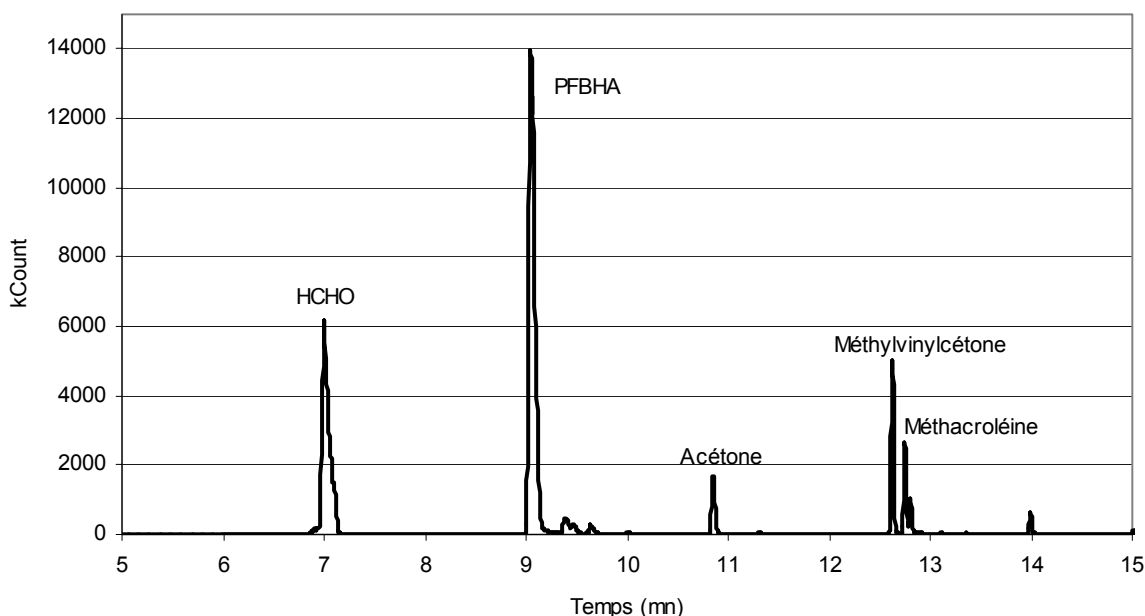


Figure 29 : Chromatogramme obtenu après dérivatisation à la PFBHA puis analyse en GCMS d'un échantillon de chambre prélevé au cours des 20 premières minutes d'ozonolyse de l'isoprène le 10/11/03 au CRAC.

L'analyse des spectres de masse des quatre composés carbonylés détectés pour l'ozonolyse de l'isoprène par dérivatisation PFBHA est résumée dans le Tableau 16. Les temps de rétention observés ont été confirmés par analyse de standards, notamment pour distinguer la méthylvinylcétone de la méthacroléine, de spectres de masse très similaires. Les spectres de masse des dérivés mis en évidence présentent tous un pic important à $m/z = 181$,

caractéristique du fragment PFBHA greffé sur la fonction carbonylée. Le pic à MW+1 (= masse molaire du dérivé PFBHA, non fragmenté et additionné d'un proton) est visible pour chacun des quatre composés carbonylés identifiés.

Temps de rétention (mn)	Pics caractéristiques en spectrométrie de masse (m/z)	Composé
7,1	181, MW+1=226	Formaldéhyde, M=30
10,8	181, MW+1=254	Acétone, M=58
12,6	181, MW=265, MW+1=266	Méthylvinylcétone, M=70
12,7 + 12,8	181, MW=265, MW+1=266	Méthacroléine, M=70

Tableau 16: Analyse des spectres de masse des espèces carbonylées détectées par dérivatisation PFBHA au cours d'une expérience d'ozonolyse de l'isoprène (141103 CRAC).

Les prélèvements et analyses par dérivatisation PFBHA des composés carbonylés formés lors de l'ozonolyse de l'isoprène n'ont été menées qu'au CRAC, c'est-à-dire dans le cas d'ozonolyses en conditions humides. Ils nous ont révélé dans ce cas la formation de quatre composés carbonylés : le formaldéhyde, l'acétone, la méthylvinylcétone et la méthacroléine. Ces résultats confirment les résultats obtenus par spectrométrie infrarouge.

2.2.1.1.3 Analyse des aérosols produits par l'ozonolyse de l'isoprène

La production d'aérosols organiques secondaires a été mesurée pour les trois expériences d'ozonolyse menées au CRAC en présence d'eau. Un exemple de courbe obtenue est donné Figure 30.

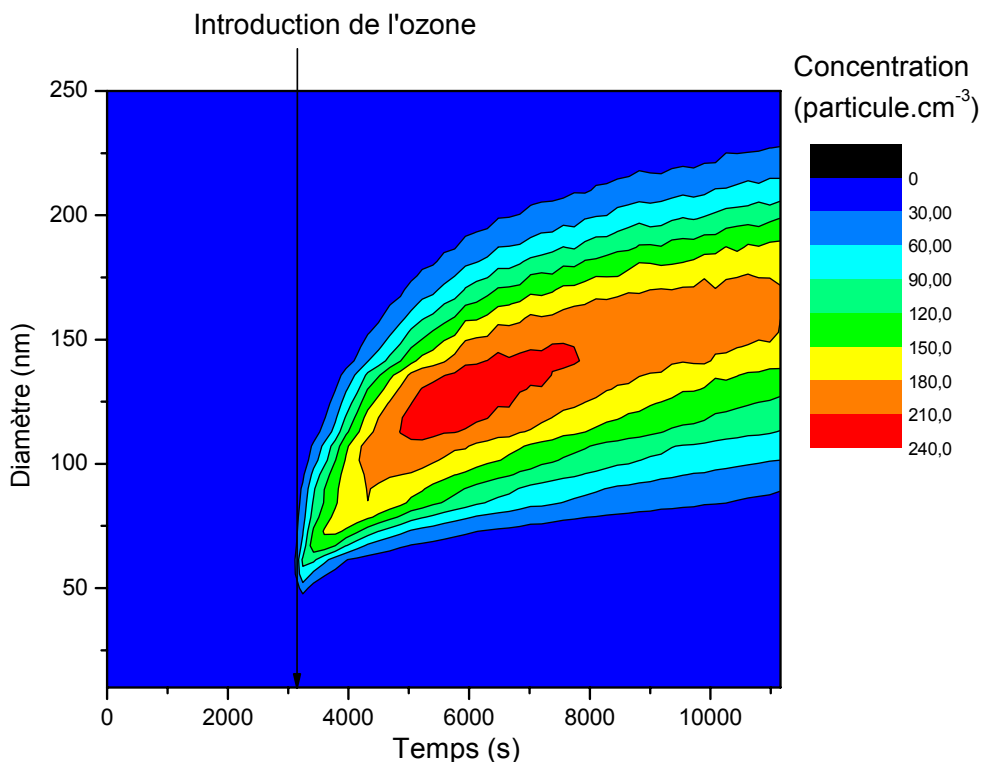


Figure 30 : Production d'aérosols au cours de l'expérience d'ozonolyse de l'isoprène du 101103, au CRAC (en présence d'eau).

Nous pouvons constater qu'une production d'aérosol commence dès l'introduction d'ozone dans l'enceinte réactionnelle. Les aérosols augmentent tout d'abord en nombre et en diamètre pendant les 50 premières minutes après l'introduction de l'ozone, passant d'un diamètre moyen de 50 à 125 nm. Leur nombre reste cependant faible puisque la concentration maximale relevée par classe de diamètre est de 240 particules. cm^{-3} . Au delà de 50 mn d'ozonolyse, les aérosols continuent de grossir jusqu'à un diamètre moyen de 175 nm, mais leur nombre diminue, les aérosols s'agglomèrent.

L'évolution en masse totale d'aérosols produits est visualisée Figure 31. Cette figure confirme l'augmentation en masse d'aérosols pendant les 50 premières minutes d'ozonolyse, avant d'atteindre un palier de production pendant lequel les aérosols ne font plus que s'agglomérer. On observe même une diminution sensible de la masse d'aérosol totale due à des pertes aux parois de ces particules.

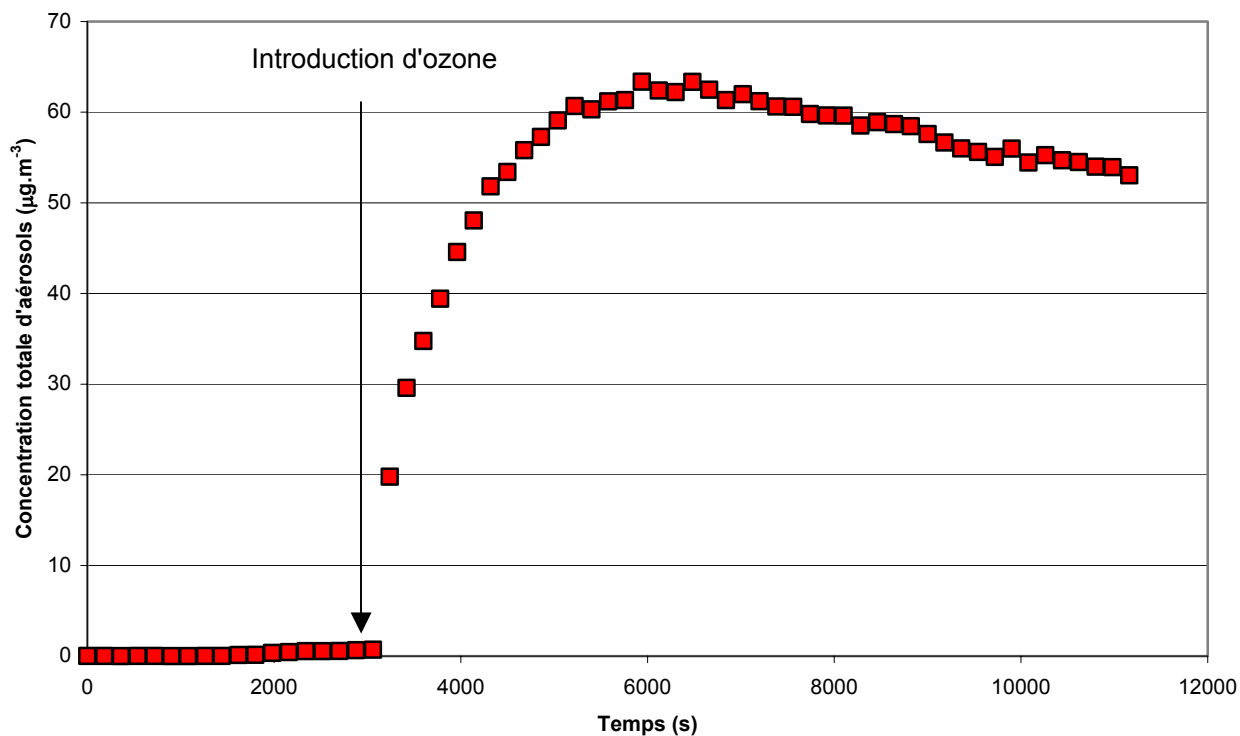


Figure 31 : Production en masse d'aérosols pour l'expérience d'ozonolyse de l'isoprène du 10/11/03, avec une densité d'aérosol prise égale à 1.

La production en masse d'aérosols est tracée Figure 32 en fonction de la disparition de l'isoprène pour les 50 premières minutes de l'expérience d'ozonolyse.

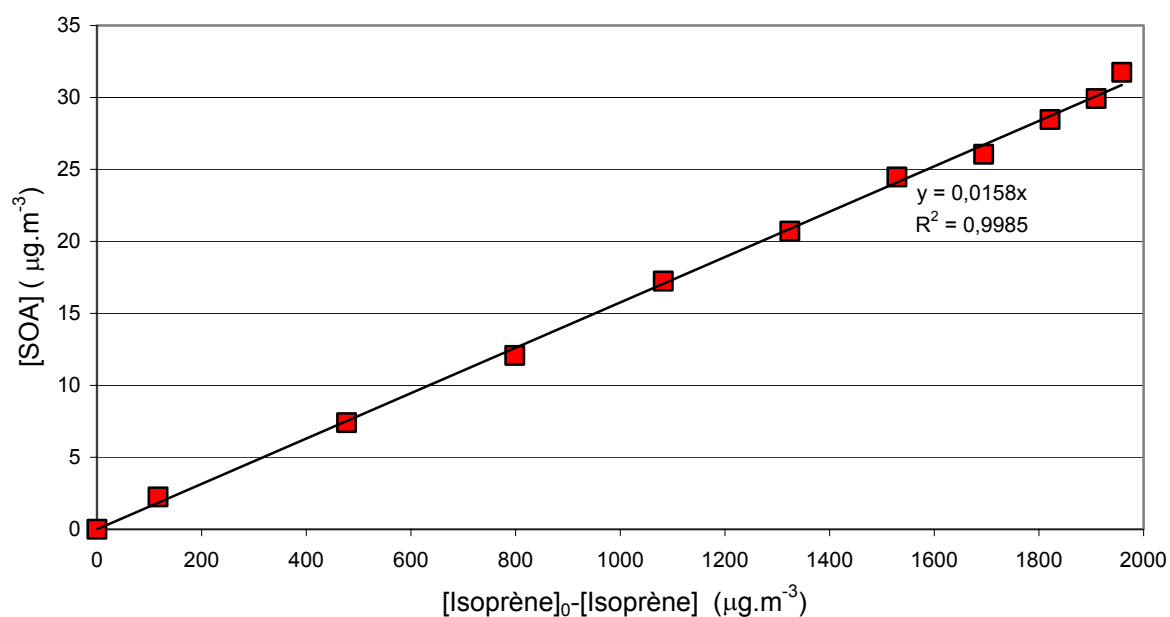


Figure 32 : Rendement de production d'aérosol pour l'expérience d'ozonolyse de l'isoprène du 10/11/03.

La pente de cette courbe nous donne le rendement de production d'aérosols comme décrit dans le chapitre 2. Les rendements obtenus pour les trois expériences d'ozonolyse de l'isoprène menées au CRAC sont reportés dans le Tableau 17.

Expérience	Rendement de production d'AOS
10/11/03 HR = 5 %	0,02
11/11/03 HR = 10 %	0,03
14/11/03 HR = 30 %	0,05

Tableau 17: Rendements de formation d'aérosols organiques secondaires observés pour les expériences d'ozonolyse de l'isoprène.

Le rendement de production d'aérosols est faible pour les trois expériences d'ozonolyse de l'isoprène réalisées au CRAC présence d'eau, inférieur à 5 % de la disparition en masse de l'isoprène. Il augmente d'autre part de 2 à 5 % lorsque l'humidité relative augmente de 5 à 30 % dans la chambre de simulation.

2.2.1.2 Discussion

2.2.1.2.1 Analyse PFBHA/GCMS des composés carbonylés produits

Les travaux de Yu, Jeffries et al. 1995 ont également étudié la production d'espèces carbonylées par la technique de dérivation à la PFBHA pour la réaction d'ozonolyse de l'isoprène. Ils rapportent eux-aussi la formation de formaldéhyde et d'acétone. Ils observent en revanche des productions beaucoup plus faibles de méthacroléine et de méthylvinylcétone que les nôtres, au profit de méthylglyoxal, que nous n'observons pas dans nos prélèvements. Cette différence provient très certainement de l'emploi dans notre cas d'un « scrubber » d'ozone, c'est-à-dire d'une colonne remplie de cristaux de KI intercalée entre la chambre de simulation et les barboteurs de prélèvements dont le rôle est de piéger l'ozone issu de la chambre de simulation. Les expériences de Yu, Jeffries et al. 1995 ont été effectuées sans scrubber d'ozone. Or, des études sur une méthode de dérivation similaire (par la DNPH) montrent que l'ozone réagit avec les composés carbonyles et leurs dérivés et poursuit le processus d'oxydation des espèces piégées dans les barboteurs. Nous pensons donc que la méthacroléine et la méthylvinylcétone ont été oxydées en méthylglyoxal dans les prélèvements de Yu, Jeffries et al. 1995 du fait de la présence d'ozone dans les échantillons. Si notre hypothèse est juste, il paraît nécessaire d'utiliser comme nous l'avons fait un scrubber d'ozone pour la méthode de dérivation à la PFBHA.

2.2.1.2.2 Analyse IRTF des COV produits

Les études de la littérature antérieures à 1999 portent sur des expériences en conditions sèches (Aschmann and Atkinson 1994, Grosjean, Williams et al. 1993, Paulson, Flagan et al. 1992 et Niki, Maker et al. 1983). Les différences de mécanisme pour l'ozonolyse de l'isoprène en conditions sèches et en conditions humides n'ont été abordées qu'à partir de 1999 avec les travaux de Sauer, Schäfer et al. 1999 et de Hasson, Ho et al. 2001. Nos résultats sont comparés à toutes ces données dans le Tableau 18.

Produit	Rendements Condition sèche	Rendements Condition humide	Référence
Méthacroléine	0,29 ± 0,09 et 0,43 ± 0,05 0,39 ± 0,03 0,44 0,67 ± 0,09 0,34 0,35	0,37 ± 0,04 0,40 0,45	Ce travail Aschmann and Atkinson 1994 Grosjean, Williams et al. 1993 Paulson, Flagan et al. 1992 Sauer, Schäfer et al. 1999 Hasson, Ho et al. 2001
Méthylvinylcétone	0,22 ± 0,11 0,16 ± 0,02 0,17 0,26 ± 0,06 0,14 0,17	0,48 ± 0,16 0,20 0,24	Ce travail Aschmann and Atkinson 1994 Grosjean, Williams et al. 1993 Paulson, Flagan et al. 1992 Sauer, Schäfer et al. 1999 Hasson, Ho et al. 2001
Formaldéhyde	0,72 ± 0,11 0,90 0,85 0,60	0,59 ± 0,08 0,75	Ce travail Grosjean, Williams et al. 1993 Niki, Maker et al. 1983 Sauer, Schäfer et al. 1999
HCOOH	0,11 ± 0,08 0,05	0,14 ± 0,03 non mesuré	Ce travail Sauer, Schäfer et al. 1999
HMHP	<LD	0,16	Hasson, Ho et al. 2001
Acétone	<LD	0,15 ± 0,02 Détecté	Ce travail Yu, Jeffries et al. 1995

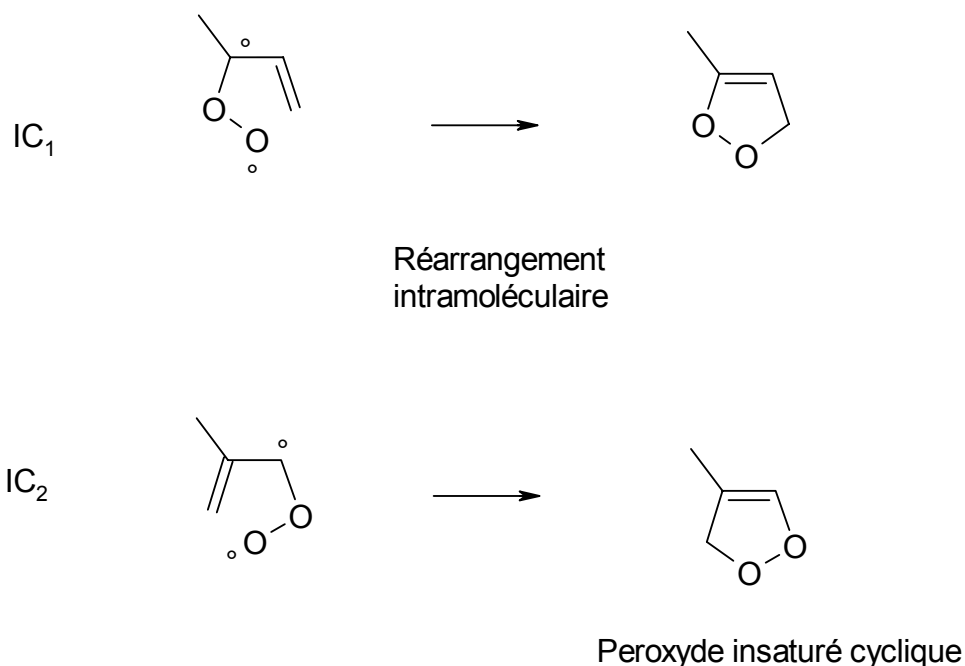
Tableau 18 : Rendements de formation des produits issus de l'ozonolyse de l'isoprène en condition sèche et en condition humide : comparaison à la littérature.

Conditions sèches :

Les rendements que nous avons obtenus en conditions sèches sont en bon accord avec l'ensemble de la littérature, hormis Paulson, Flagan et al. 1992 qui trouvent un rendement de production de méthacroléine environ deux fois supérieur à celui des autres études expérimentales. Les auteurs ont utilisé le méthylcyclohexane comme scavenger d'OH au cours de leurs expériences, mais d'après Aschmann and Atkinson 1994, en quantité insuffisante pour piéger efficacement les radicaux OH.

En tenant compte de toutes les espèces identifiées, le bilan de carbone en condition sèche est de l'ordre de 65 %, ce qui signifie que le devenir des gros intermédiaires de Criegee, IC₁ et IC₂, n'est pas complètement explicité (voir Figure 33) et qu'une partie de la perte de matière observée disparaît, soit en phase particulaire (voir plus bas), soit en phase gazeuse sous forme de composés volatils non encore identifiés.

Criegee issus de l'ozonolyse de l'isoprène, la formation d'un peroxyde insaturé cyclique. Aucune étude n'existe à notre connaissance sur ce réarrangement :

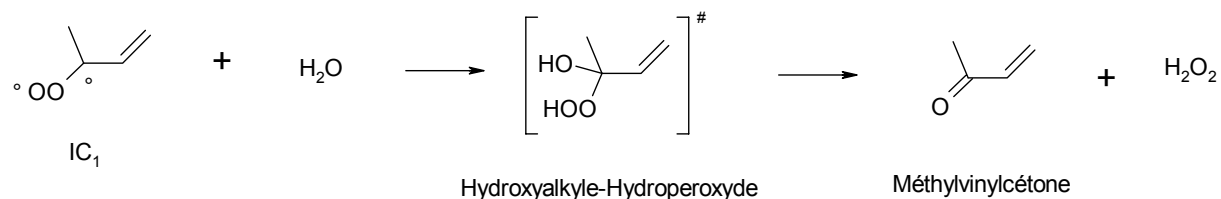


Conditions humides :

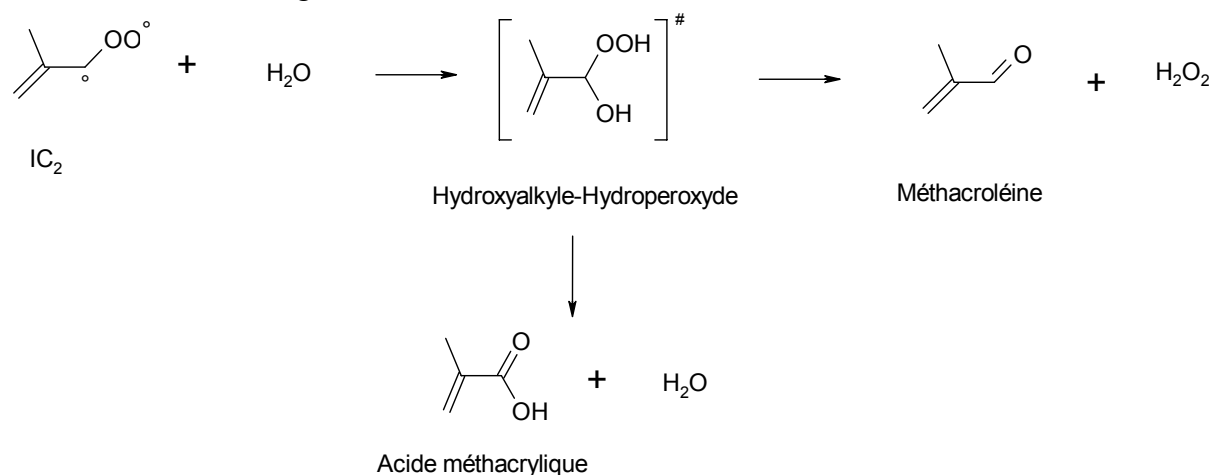
En condition humide, nous observons une production de méthylvinylcétone ($R_{MVC}=0,45$) environ deux fois supérieure à celles des équipes de Sauer, Schäfer et al. 1999 ($R_{MVC}=0,20$) et de Hasson, Ho et al. 2001 ($R_{MVC}=0,24$). Dans le cas de Hasson, Ho et al. 2001, la détection de la méthylvinylcétone s'effectue par analyse chromatographique en GC-FID. Elle s'effectue par suivi spectrométrique IRTF dans notre cas et celui de Sauer, Schäfer et al. 1999. Ces derniers n'ont d'autre part pas utilisé de scavenger d'OH, alors que Hasson, Ho et al. 2001 ont utilisé le cyclohexane et nous avons employé CO. Les analyses par dérivation PFBHA, même si elles ne sont pas exactement quantitatives donnent un ordre de grandeur des productions de composés carbonylés et semblent confirmer une production assez importante de méthylvinylcétone dans nos expériences, tout à fait comparable à celle de la méthacroléine (voir chromatogramme Figure 29). Ces analyses tendraient à confirmer le rendement important de méthylvinylcétone que nous avons trouvé par IRTF dans nos expériences en conditions humides, mais nous ne pouvons pas exclure un problème lié à la détection de ce composé. Les équipes de Hasson, Ho et al. 2001 et de Sauer, Schäfer et al. 1999 ont trouvé des rendements très similaires de méthylvinylcétone alors que Sauer, Schäfer et al. 1999 ont travaillé sans scavenger. Nous pouvons donc également suspecter que Hasson, Ho et al. 2001 et de Sauer, Schäfer et al. 1999 ne sont pas dans des conditions où les radicaux OH sont efficacement piégés.

Malgré ces différences, nos trois études convergent vers le même résultat, à savoir que la production de méthylvinylcétone augmente avec l'humidité. Pour expliquer ce phénomène, Sauer, Schäfer et al. 1999 suggèrent que l'intermédiaire de Criegee IC₁ réagit avec l'eau pour former un hydroperoxyde excité qui se décompose en méthylvinylcétone et en H₂O₂ (voir figure ci-dessous). Ils observent en effet une production de H₂O₂ et d'un hydroperoxyde plus simple, issu de la décomposition du petit intermédiaire de Criegee, H₂COO, en présence d'eau, l'hydroxyméthylhydroperoxyde (HMHP). La formation de ces deux composés appuie

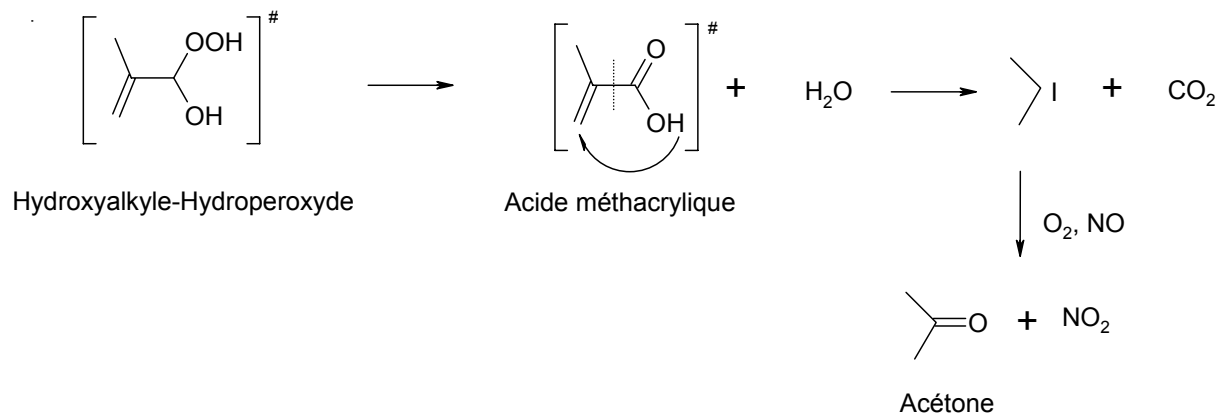
l'hypothèse d'un mécanisme de production d'hydroperoxydes au cours de l'ozonolyse de l'isoprène en présence d'eau.



De la même manière, Sauer, Schäfer et al. 1999 prévoient une augmentation de la production de méthacroléine, et d'acide méthacrylique, d'après la réaction d'addition entre l'intermédiaire de Criegee IC₂ et l'eau :



Dans nos expériences en conditions humides, nous n'avons observé ni augmentation du rendement de méthacroléine, ni production d'acide méthacrylique primaire. Une production d'acétone a été en revanche observée, à la fois en IRTF et dans les prélèvements PFBHA. Cette production d'acétone est confirmée par les travaux de Yu, Jeffries et al. 1995, qui rapportent la présence du dérivé PFBHA correspondant à l'acétone dans leurs prélèvements/dérivatisation effectués au cours d'expériences d'ozonolyse de l'isoprène. Le mécanisme de production de ce composé en présence d'eau n'apparaît pas comme trivial. Une explication possible de cette production pourrait provenir de la décomposition de l'acide méthacrylique produit dans un état excité :



D'autres études sont nécessaires pour confirmer la production primaire d'acétone observée et pour évaluer la plausibilité du mécanisme que nous proposons pour expliquer son origine.

2.2.1.2.3 Analyse des aérosols produits par l'ozonolyse de l'isoprène

Nos observations sont en accord avec l'étude de Kamens, Gery et al. 1982. Ils observent une faible production d'aérosols de diamètre augmentant de 50 à 100 nm, mais dont ils n'évaluent pas le rendement de formation. La dépendance du rendement de production d'aérosols avec l'humidité n'a pas donné lieu à d'autres études que la nôtre, l'ozonolyse de l'isoprène étant considérée jusqu'à présent comme un producteur très peu efficace d'AOS.

2.2.2 Attaque de l'isoprène par les radicaux OH

Trois expériences ont été réalisées au LISA et au CRAC à 298 ± 2 K pour étudier le mécanisme de la réaction entre l'isoprène et les radicaux OH, dont les détails expérimentaux sont rapportés dans le Tableau 19. Différentes sources de radicaux OH ont été choisies pour comparer l'influence de la présence ou de l'absence de NO_x sur ce mécanisme : le nitrite d'éthyle, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$, au LISA, et H_2O_2 au CRAC.

La réactivité du nitrite d'éthyle n'interfère pas avec la chimie de l'isoprène, puisque sa photolyse conduit essentiellement à la production d'éthanal (Meunier 2004), et ne forme ni méthylvinylcétone, ni méthacroléine. D'autre part nous avons vérifié qu'aucune perte de réactifs n'avait lieu avant les débuts des irradiations, confirmant que les systèmes chimiques étudiés étaient affranchis de régimes de pertes aux parois.

Lieu	Date / Source d'OH	Concentrations initiales
Sans NO _x CRAC	13/11/03 Photolyse de H ₂ O ₂	[Isoprène] ₀ = 1,1 ppm [H ₂ O ₂] ₀ = 0,8 ppm
	12/11/03 Photolyse de H ₂ O ₂	[Isoprène] ₀ = 1,3 ppm [H ₂ O ₂] ₀ = 0,6 ppm
Avec NO _x LISA	11/03/04 Photolyse du nitrite d'éthyle	[Isoprène] ₀ = 1,2 ppm [EtONO] ₀ = 2,2 ppm

Tableau 19: Conditions initiales des expériences d'oxydation de l'isoprène par OH, en présence ou en absence de NO_x.

Pour illustrer le déroulement d'une expérience entre l'isoprène et le radical OH, un exemple de courbe cinétique obtenue pendant une expérience menée au CRAC le 12/11/03 en absence de NO_x est donnée ci-dessous. Elle regroupe les données cinétiques de tous les COV détectés en phase gazeuse par spectrométrie IRTF, les conditions du prélèvement/dérivatisation PFBHA pour les espèces carbonylées en phase gazeuse, et les résultats cinétiques de production particulaire, en concentration massique.

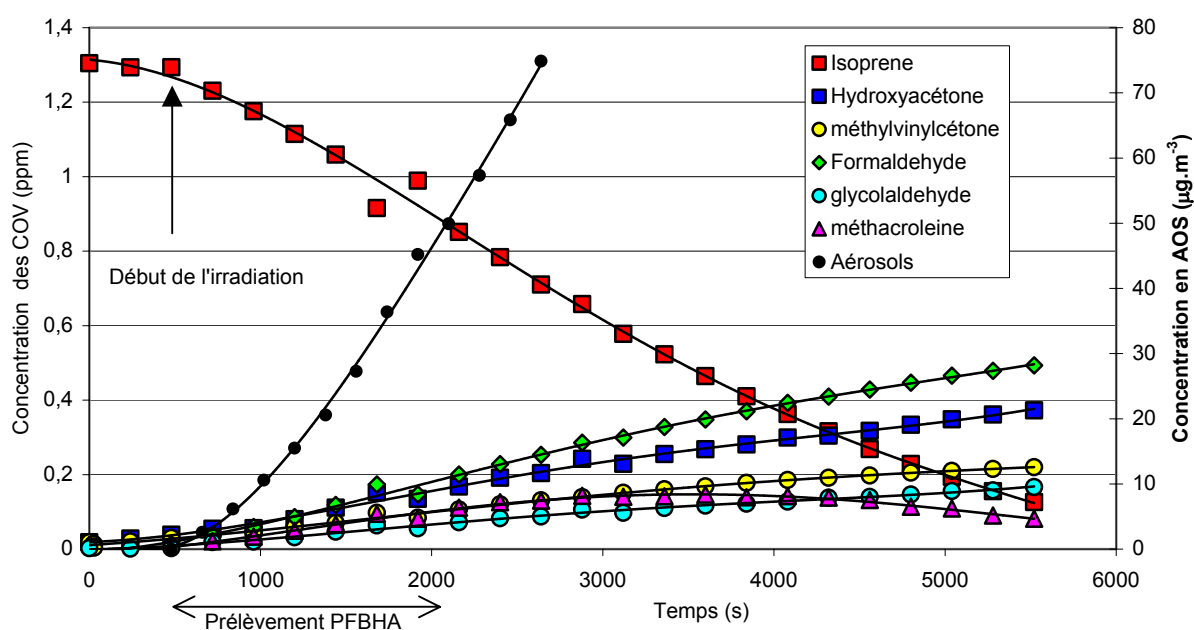


Figure 34 : Courbes cinétiques obtenues le 12/11/03 au CRAC pour une réaction de l'isoprène avec OH en absence de NO_x.

Dès que l'irradiation démarre, la concentration en isoprène diminue tandis qu'apparaissent produits en phase gazeuse et particules organiques. Un prélèvement PFBHA est effectué pendant les 20 premières minutes d'irradiation effective pour mettre en évidence les produits carbonylés éventuellement formés par la réaction.

2.2.2.1.1 Résultats

- Analyse IRTF des COV produits

Les spectres infrarouges acquis pendant les expériences d'oxydation de l'isoprène par le radical OH ont mis en évidence la formation de plusieurs produits en phase gazeuse : la méthylvinylcétone, le formaldéhyde, l'hydroxyacétone, le glycolaldéhyde et la méthacroléine. Un exemple de courbe cinétique d'une réaction entre l'isoprène et le radical OH (CRAC, le 12/11/03) est donné Figure 34 et les courbes de rendements correspondantes sont tracées Figure 35.

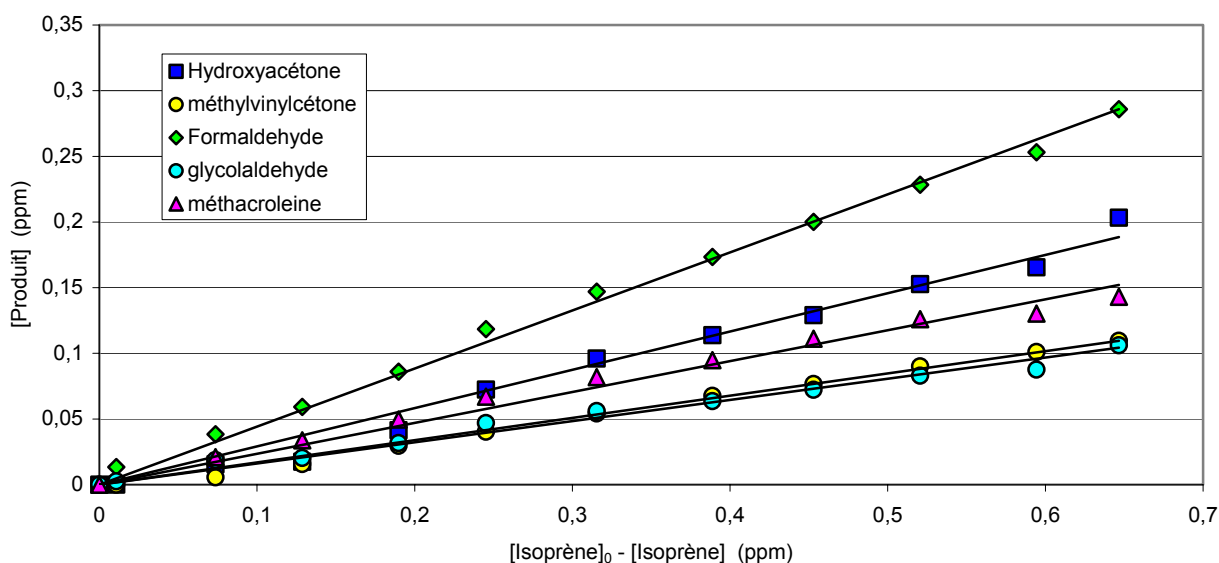


Figure 35 : Rendements de formation des produits primaires détectés en IRTF au cours de l'expérience entre l'isoprène et OH du 12/11/03 (CRAC, H₂O₂).

D'après l'allure des courbes de rendement de production, tous les produits identifiés sont des produits primaires. Les rendements de production obtenus pour chacun de ces produits sont présentés dans le Tableau 20.

Produits	Source d'OH	EtONO / LISA	H ₂ O ₂ / CRAC		
			12/11/03	13/11/03	Moyenne
MVC		0,25 ± 0,04	0,16 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,17 ± 0,03
MAC		0,18 ± 0,04	0,27 ± 0,04	0,26 ± 0,04	0,26 ± 0,04
HCHO		0,63 ± 0,08	0,37 ± 0,04	0,41 ± 0,05	0,39 ± 0,06
Acétone		ND	0,11 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,04
Hydroxyacétone		ND	0,54 ± 0,07	0,28 ± 0,04	0,39 ± 0,17
Méthylglyoxal		0,08 ± 0,02	ND	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,05
Glycolaldéhyde		ND	0,03 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,09 ± 0,07
Bilan de carbone		0,51 ± 0,13			0,63 ± 0,22

Tableau 20: Rendements de formation des COVs issus des réactions de l'isoprène avec OH et détectés par IRTF.

D'après le Tableau 20, les rendements obtenus sont relativement différents en présence et en absence de NO_x. Ainsi la production de formaldéhyde diminue de 63 % à 39 % entre les expériences avec NO_x et les expériences sans NO_x. L'hydroxyacétone d'autre part n'est pas observée au LISA alors qu'elle constitue un produit majoritaire (R=0,39) pour les expériences réalisées sans NO_x au CRAC. Enfin, l'acétone et le glycolaldéhyde ne sont observés qu'au cours des expériences réalisées sans NO_x.

Le bilan de carbone est d'environ 65 % dans le cas de la réaction de l'isoprène avec OH en absence de NO_x. Il n'est en revanche qu'à 50 % identifié dans le cas de la réaction avec OH en présence de NO_x. En effet, non seulement le rendement de méthacroléine est un peu plus important en absence de NO_x, mais certains produits à plusieurs carbones, comme l'acétone, l'hydroxyacétone et le glycolaldéhyde ne sont formés qu'au cours des expériences en absence de NO_x, au CRAC. Le bilan déficitaire en présence de NO_x peut s'expliquer par une production éventuelle de nitrates au cours de la réaction. Néanmoins, les spectres résiduels en IRTF ne nous permettent pas de conclure quant à cette production. En effet, les bandes du nitrate d'éthyle issu de la décomposition du nitrite d'éthyle recouvrent les bandes caractéristiques d'autres nitrates potentiellement présents dans le mélange réactionnel.

- Analyse PFBHA/GCMS des composés carbonylés produits

Des prélèvements suivis d'une dérivation à la PFBHA ont été réalisés au CRAC pour mettre en évidence les produits carbonylés principalement formés au cours des expériences d'oxydation de l'isoprène par le radical OH en absence de NO_x. Un exemple de chromatogramme obtenu est tracé et montre la formation de plusieurs composés carbonylés : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, la méthylvinylcétone, la méthacroléine, l'hydroxyacétone, un composé hydroxycarbonylé à cinq carbones, le glyoxal et le méthylglyoxal.

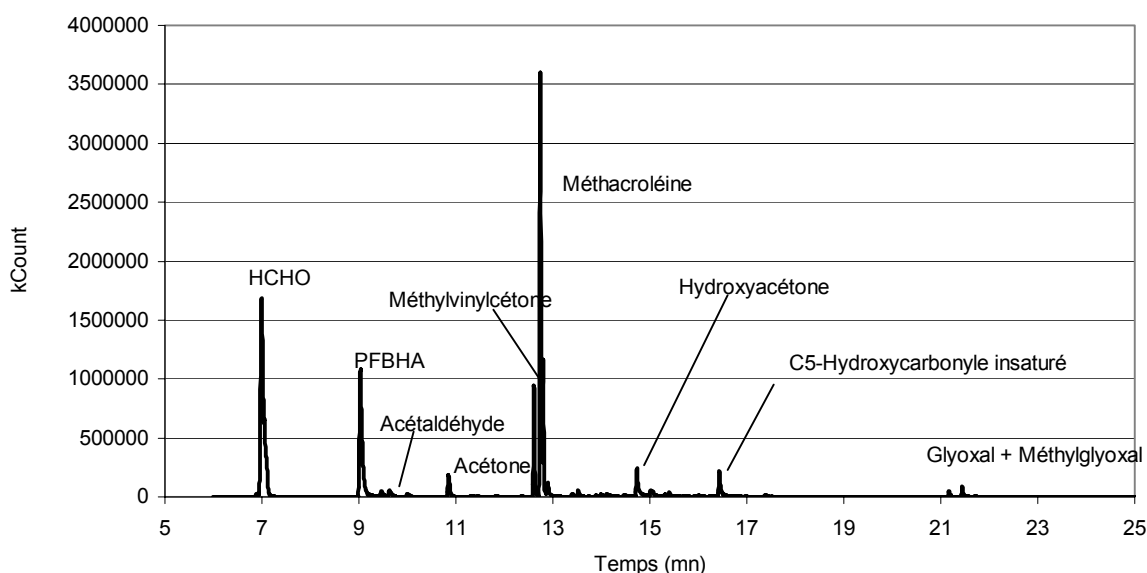


Figure 36 : Chromatogramme obtenu après dérivation à la PFBHA puis analyse en GCMS d'un échantillon de chambre prélevé au début (et pendant 20 mn) d'une expérience d'oxydation de l'isoprène par le radical OH (12/11/03 CRAC).

L'analyse des spectres de masse des composés carbonylés détectés est résumée dans le Tableau 21. Les spectres de masse des dérivés mis en évidence présentent tous un pic important à $m/z = 181$, caractéristique du fragment PFBHA greffé sur la fonction carbonylée. Le pic correspondant à la masse molaire du dérivé PFBHA, MW, est également visible pour chacun des composés carbonylés identifiés.

Temps de rétention (mn)	Pics caractéristiques en spectrométrie de masse (m/z)	Composé
7,0	181, MW = 225	Formaldéhyde, M=30
9,4 + 9,6	181, MW = 239	Acétaldéhyde
10,8	181, MW = 253	Acétone, M=58
12,6	181, MW = 265	Méthylvinylcétone, M=70
12,7 + 12,8	181, MW = 265	Méthacroléine, M=70
14,7	181, MW = 269	Hydroxyacétone, M=74
16,5	181, MW = 295	C ₅ -Hydroxycarbonyle, M=100
21,2	181, MW = 448 + 462	Glyoxal + Méthylglyoxal
21,4	181, MW = 462	Méthylglyoxal

Tableau 21: Analyse des spectres de masse des espèces carbonylées détectées par dérivatisation PFBHA au cours d'une expérience d'oxydation de l'isoprène par le radical OH (13/11/03 CRAC).

Les analyses par dérivatisation PFBHA n'ont été réalisées qu'au CRAC, c'est-à-dire dans le cas des expériences d'oxydation de l'isoprène en absence de NO_x (avec H₂O₂ comme source de radicaux OH). Nous ne disposons donc pas de points de comparaison entre les oxydations en présence et en absence de NO_x par cette technique.

- Production d'aérosols

La production d'aérosols issue de l'oxydation de l'isoprène par OH en absence de NO_x (source d'OH : la photolyse de H₂O₂) a été continûment mesurée lors des expériences réalisées au CRAC en novembre 2003. Un exemple de courbe obtenue est donné Figure 37.

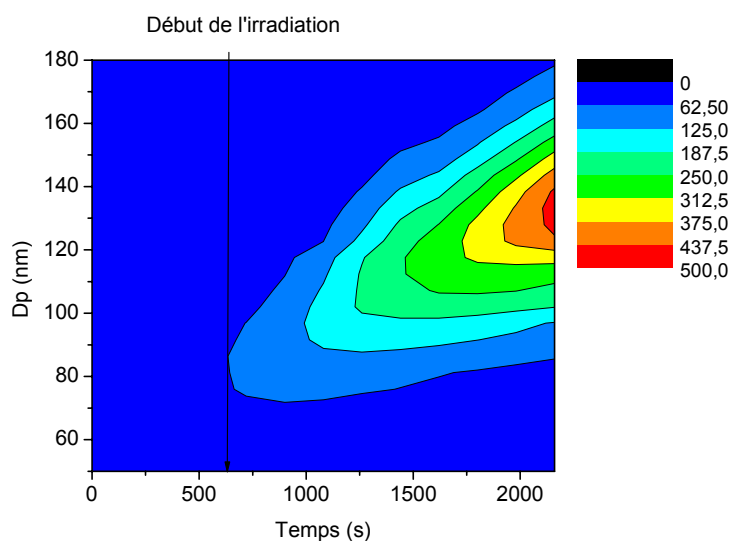


Figure 37 : Production d'aérosols au cours de l'expérience du 12/11/03 oxydation de l'isoprène par OH en absence de NO_x (CRAC).

Une fine production d'aérosol commence dès le début de l'irradiation dans l'enceinte réactionnelle. Les aérosols augmentent en nombre et en diamètre pendant les 20 premières minutes d'irradiation, passant d'un diamètre moyen de 70 à 140 nm. La concentration maximale relevée par classe de diamètre est de 500 particules.cm⁻³.

L'évolution en masse totale d'aérosols produits est visualisée Figure 34. Cette figure confirme l'augmentation en masse d'aérosols pendant les 20 premières minutes d'ozonolyse. Le rendement de production instantané (IAY d'après le chapitre 2) est tracé Figure 38. Il n'est pas constant et augmente au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, jusqu'à 6% au bout de 10 minutes de réaction.

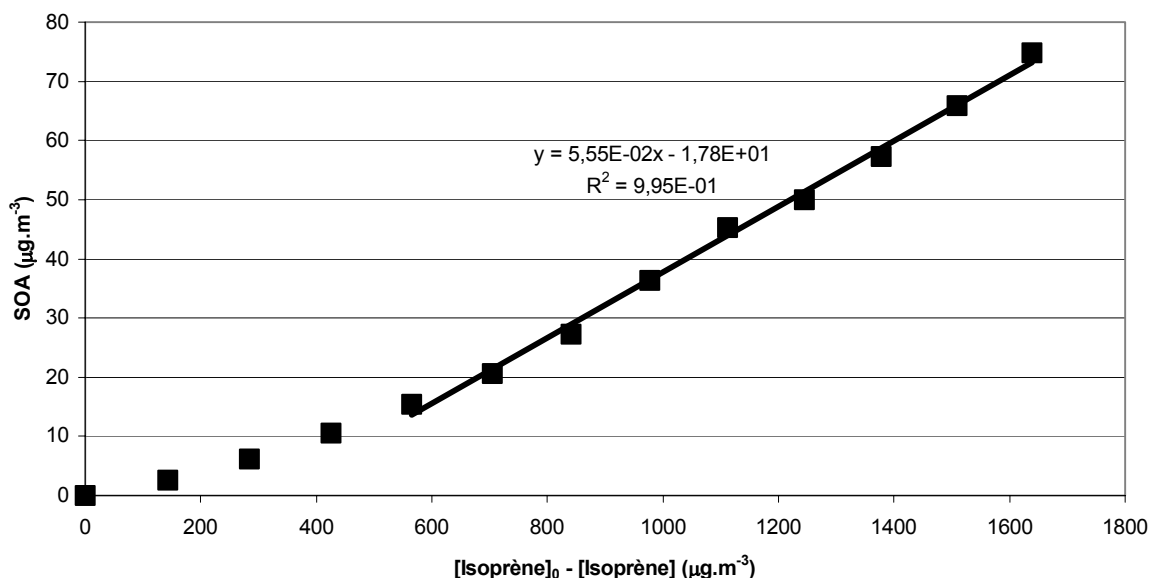


Figure 38 : Rendement de production d'aérosol pour l'expérience d'oxydation de l'isoprène par OH du 12/11/03.

2.2.2.1.2 Discussion

- Analyse PFBHA/GCMS des composés carbonylés produits

Les travaux de Yu, Jeffries et al. 1995 ont également étudié la production d'espèces carbonylées par la technique de dérivatisation à la PFBHA pour la réaction de l'isoprène avec le radical OH. Les produits détectés sont les mêmes que dans nos expériences, c'est-à-dire le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, la méthylvinylcétone, la méthacroléine, l'hydroxyacétone, un composé hydroxycarbonylé à cinq carbones insaturé, le glyoxal et le méthylglyoxal, avec dans leur cas la détection de composés supplémentaires hydroxycarbonylés à quatre carbones insaturés (ou de dérivés de composés C₄-dicarbonylés monosubstitués) non encore identifiés.

Les pics correspondant à la méthacroléine, à la méthylvinylcétone et au composé hydroxycarbonylé à cinq carbones insaturé sont proportionnellement beaucoup plus faibles dans leurs expériences que dans les nôtres. En revanche, ils détectent des concentrations d'acétaldéhyde, de glyoxal et de méthylglyoxal proportionnellement plus importantes.

Les prélèvements PFBHA sont réalisés dans le cas de Yu, Jeffries et al. 1995 pendant 30 mn au bout de sept heures de photooxydation. Les courbes cinétiques des principaux produits montrent que l'isoprène a complètement disparu au bout de deux heures de réaction et que la méthacroléine et la méthylvinylcétone disparaissent à leur tour complètement au cours des cinq heures suivantes. Le prélèvement réalisé correspond donc au mélange réactionnel à la fin des processus de chimie secondaire, après disparition des produits d'oxydation primaires comme la méthacroléine et la méthylvinylcétone. Dans notre cas, les prélèvements étaient effectués au bout de deux heures de réaction de l'isoprène avec OH, c'est-à-dire après disparition complète de l'isoprène, avec parfois amorce de chimie secondaire pour les composés les plus réactifs comme la méthacroléine. Les avancements réactionnels sont donc très différents entre nos deux études : situés à la fin des processus secondaires dans le cas de Yu, Jeffries et al. 1995, et à la fin du processus primaire d'oxydation de l'isoprène dans notre cas.

Ceci nous permet de conclure que la méthylvinylcétone, la méthacroléine et le composé hydroxycarbonylé à cinq carbones insaturé sont issus de la dégradation primaire de l'isoprène. Nous n'observons pas de composés hydroxycarbonylés insaturés à quatre carbones comme Yu, Jeffries et al. 1995 : soit ces composés sont liés à la chimie secondaire de l'isoprène, soit ils sont primaires mais ils ne sont formés qu'en présence de NO_x (car rappelons que nos expériences au CRAC sont menées sans NO_x).

Yu, Jeffries et al. 1995 suggèrent notamment pour le composé hydroxycarbonylé insaturé à cinq carbones la voie de production primaire suivante :

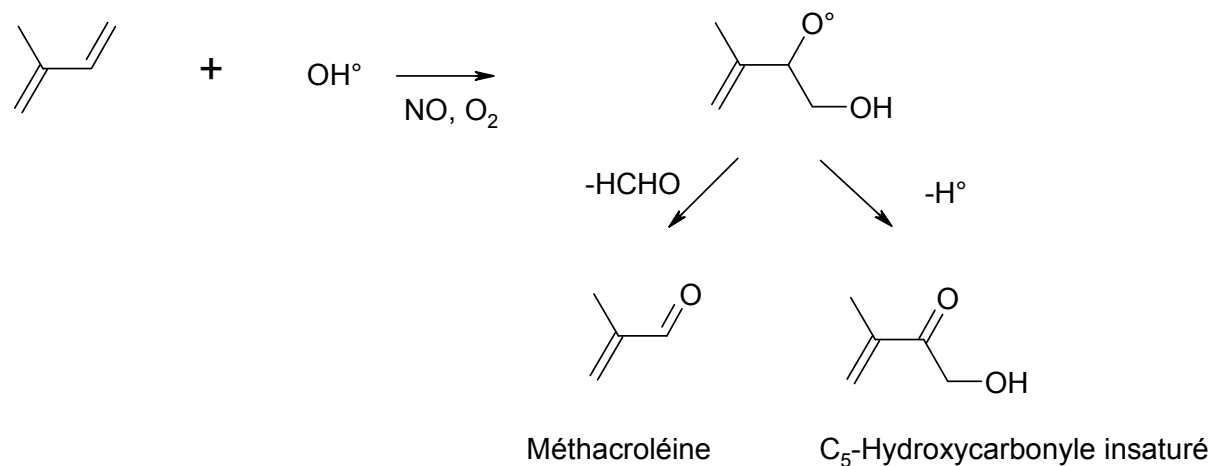


Figure 39 : Voie de production primaire du composé C5-hydroxycarbonyle insaturé proposée par Yu, Jeffries et al. 1995.

Ils proposent en outre une voie de production primaire pour les composés hydroxycarbonylés insaturés à quatre carbones (Figure 40). Dans nos expériences, réalisées à un avancement réactionnel moindre et en absence de NO_x , un tel composé n'est pas observé. Nous en concluons que,

- soit la production est plutôt de type secondaire, et dans les expériences de Yu, Jeffries et al. 1995, le fort avancement de la réaction ne permet pas de distinguer les produits primaires des produits de seconde génération,
- soit les radicaux alcoxyles sont insuffisamment excités en absence de NO_x dans notre cas pour subir une perte de radical méthyle selon le mécanisme proposé par Yu, Jeffries et al. 1995.

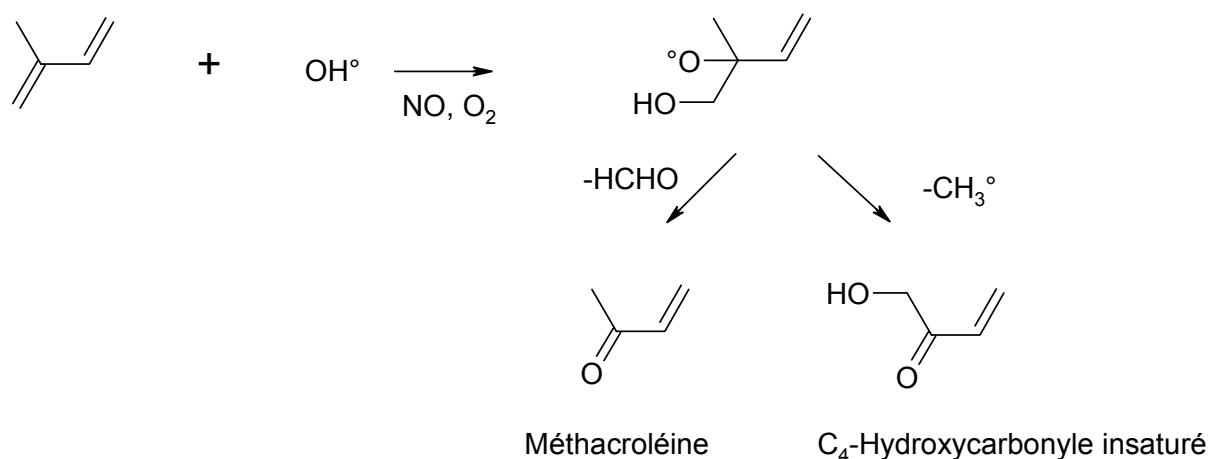


Figure 40 : Voie de production primaire d'un composé C4-hydroxycarbonyle insaturé proposée par Yu et al. 1995.

- Analyse IRTF des COV produits

Les expériences en présence et en absence de NO_x sont moyennées et comparées aux données de la littérature respectivement dans le Tableau 22 et le Tableau 23.

Produits	Rendements en présence de NO _x	Référence
Méthylvinylcétone	0,25 ± 0,04	Ce travail Ruppert and Becker 2000 Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994 Paulson, Flagan et al. 1992 Tuazon and Atkinson 1990
	0,31 ± 0,03	
	0,32 ± 0,05	
	0,36 ± 0,04	
	0,32 ± 0,07	
Méthacroléine	0,18 ± 0,07	Ce travail Ruppert and Becker 2000 Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994 Paulson, Flagan et al. 1992 Tuazon and Atkinson 1990
	0,20 ± 0,02	
	0,22 ± 0,02	
	0,25 ± 0,03	
	0,22 ± 0,05	
Formaldéhyde	0,63 ± 0,08	Ce travail Ruppert and Becker 2000 Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994 Tuazon and Atkinson 1990
	0,57 ± 0,06	
	0,57 ± 0,06	
	0,63 ± 0,10	

Tableau 22: Rendements de formation des produits issus de la réaction entre l'isoprène et le radical OH en présence de NO_x : comparaison à la littérature.

Produits	En absence de NO _x	Référence
Méthylvinylcétone	0,17 ± 0,03	Ce travail Ruppert and Becker 2000 Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994
	0,15 ± 0,02	
	~0,17	
Méthacroléine	0,26 ± 0,04	Ce travail Ruppert and Becker 2000 Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994
	0,18 ± 0,02	
	~0,22	
Formaldéhyde	0,39 ± 0,06	Ce travail Ruppert and Becker 2000 Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994
	0,33 ± 0,03	
	~0,34	
Acétone	0,09 ± 0,04	Ce travail
Hydroxyacétone	0,04 ± 0,03	Ce travail
Méthylglyoxal	0,07 ± 0,02	Ce travail
Glycolaldéhyde	0,09 ± 0,07	Ce travail

Tableau 23 : Rendements de formation des produits issus de la réaction entre l'isoprène et le radical OH en absence de NO_x : comparaison à la littérature.

En présence de NO_x , les produits majoritaires observés dans toutes les études les plus récentes sont la méthacroléine, la méthylvinylcétone et le formaldéhyde. Les rendements sont tous en bon accord. Le 3-méthylfurane a de plus été détecté avec un rendement de 4 % dans les travaux de Ruppert and Becker 2000, Paulson, Flagan et al. 1992 et Tuazon and Atkinson 1990. Le bilan de carbone en phase gazeuse n'est donc pas résolu à plus 50 % dans le cas des conditions à hautes teneurs en NO_x .

Des produits majoritaires de la dégradation de l'isoprène par OH restent donc à identifier. Il est envisageable qu'une partie de la matière manquante corresponde aux nitrates organiques et aux PANs issus des radicaux peroxydes formés par addition de OH sur une double liaison de l'isoprène (voir Figure 41). Mais ces derniers sont complexes et délicats à synthétiser, et nous n'avons pas pu le faire pendant ce travail.

Notons également qu'en présence de NO_x , Kwok, Atkinson et al. 1995 constatent la production d'hydroxycarbonyles à 4 et 5 carbones par API-MS (spectrométrie de masse - ionisation à pression atmosphérique) et Yu, Jeffries et al. 1995 celle de composés hydroxycarbonylés insaturés à 4 et 5 carbones par la méthode de dérivation à la PFBHA.

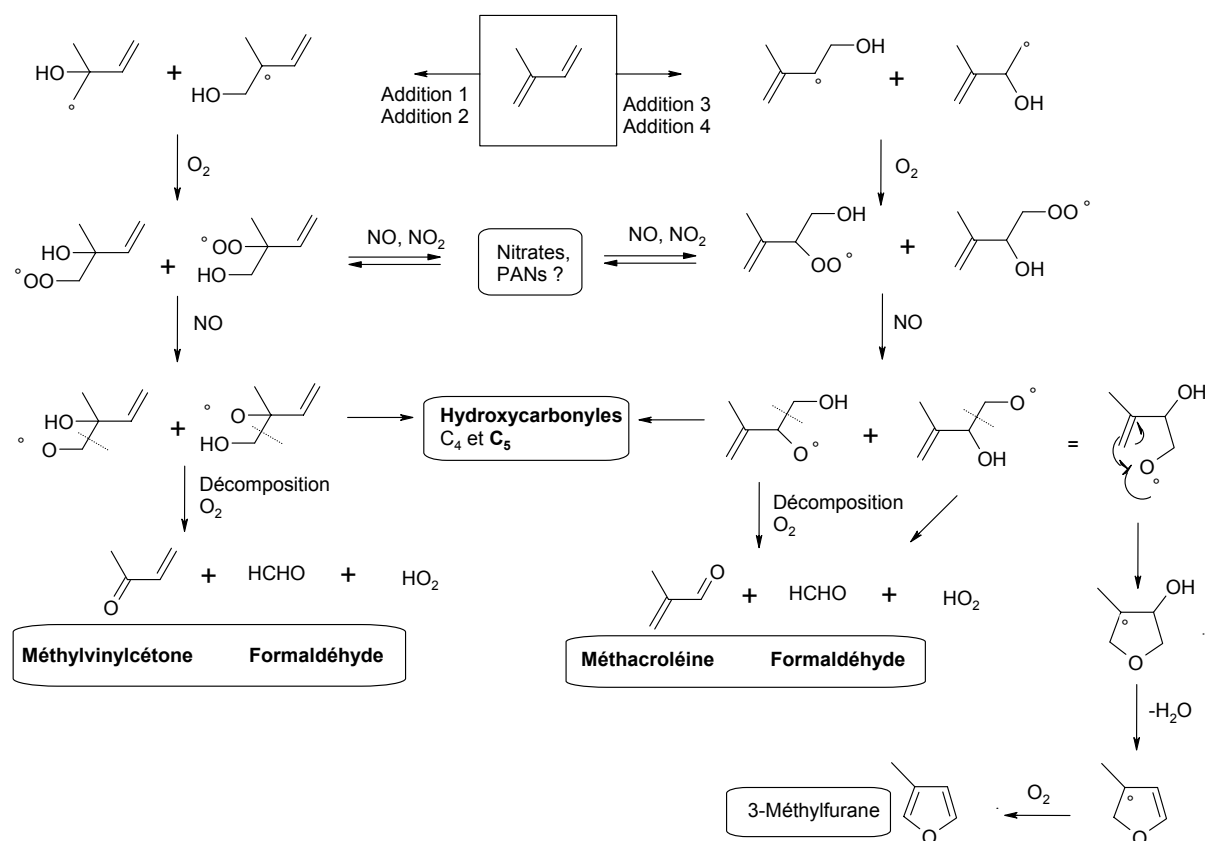


Figure 41 : schéma du mécanisme de la réaction Isoprène+OH en présence de NO_x (En gras, les produits détectés dans cette étude).

Deux autres études réalisées par Ruppert and Becker 2000 et Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994 déterminent les rendements de production de la méthacroléine, de la méthylvinylcétone et du formaldéhyde issue de la réaction de l'isoprène avec OH en l'absence de NO_x . Nos résultats sont en assez bon accord compte tenues des incertitudes même si le rendement de

méthacroléine est supérieur d'environ 20 % par rapport à l'étude la plus récente de Ruppert and Becker 2000. Comparons les conditions expérimentales utilisées pour comprendre d'où proviennent les différences entre nos deux études :

- l'outil analytique utilisé est le même : l'isoprène et la méthacroléine ont tous les deux été quantifiés par spectroscopie infrarouge, d'autant que nos résultats concordent pour les expériences en présence de NO_x,
- la source de radicaux OH est également semblable : il s'agit de la photolyse de H₂O₂,
- les chambres de simulation n'ont par contre pas le même rapport surface sur volume puisque la chambre utilisée dans les expériences menées par Ruppert and Becker 2000 est de 1 m³, en quartz, et la nôtre est de 4 m³, en téflon.

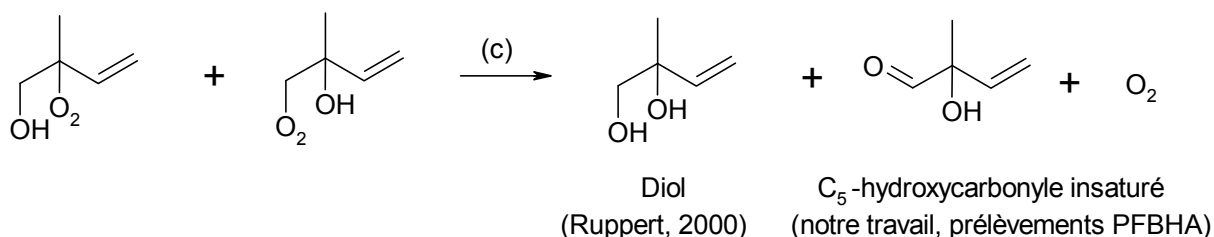
Il est donc possible que les pertes aux parois soient significativement plus importantes dans le cas de Ruppert and Becker 2000, d'autant qu'ils ont travaillé à des concentrations assez élevées : [Isoprène]₀=2-12 ppm ([Isoprène]₀=1 ppm dans notre cas) et [H₂O₂]₀=1-6 ppm ([H₂O₂]₀< 1 ppm dans nos expériences). Cette hypothèse irait effectivement dans le sens d'un rendement plus faible pour un composé oxygéné sensible aux pertes aux parois comme la méthacroléine. D'autres études seraient utiles pour mieux appréhender ces différences.

En l'absence de NO_x, l'évolution des radicaux peroxy ROO° est dominée par les réactions suivantes :



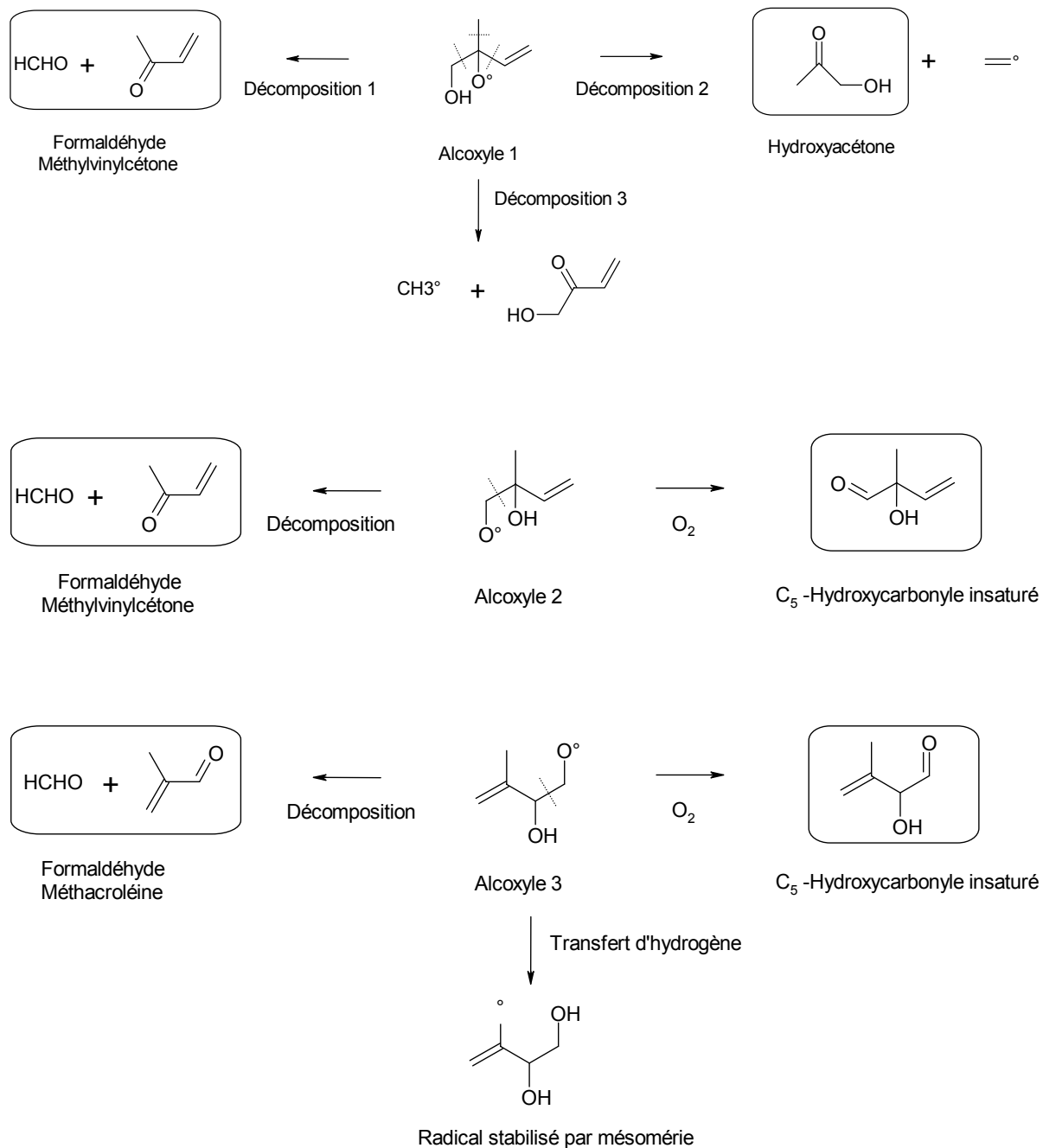
Ainsi, Miyoshi, Hatakeyama et al. 1994 explique la baisse sensible du rendement de production de méthylvinylcétone entre les réactions avec et sans NO_x en invoquant une contribution importante de la réaction (b) de production d'hydroperoxyde à partir du précurseur tertiaire de la méthylvinylcétone, CH₂=C(CH₃)(OO°)-CH₂OH (pour lequel la réaction (a) est moins efficace que pour un radical primaire ou secondaire d'après Lightfoot, Cox et al. 1992). Cependant, aucune étude n'a encore mis en évidence la formation de peroxydes pour la réaction entre l'isoprène et le radical OH en l'absence de NO_x, selon l'équation (b). Il est également possible que les rapports de stabilisation et de décomposition des radicaux alcoxyles excités RO[#] changent en l'absence de NO_x, ce qui expliquerait aussi un changement dans la production de méthylvinylcétone.

L'étude de Ruppert and Becker 2000 rapporte quant à elle une production de diols, détectée par GC-FID et qui serait issue de la réaction (c) :



Remarquons que cette réaction est également cohérente avec notre observation par la méthode de dérivation à la PFBHA d'un composé hydroxycarbonyle insaturé à 5 carbones.

Enfin, nous avons pu mesurer par infrarouge des productions primaires d'acétone, d'hydroxyacétone et de glycolaldéhyde. La figure suivante propose des voies de production possibles de ces composés en détaillant les décompositions et les réactions avec O₂ des quatre radicaux alcoyles excités issus de la réaction (a).



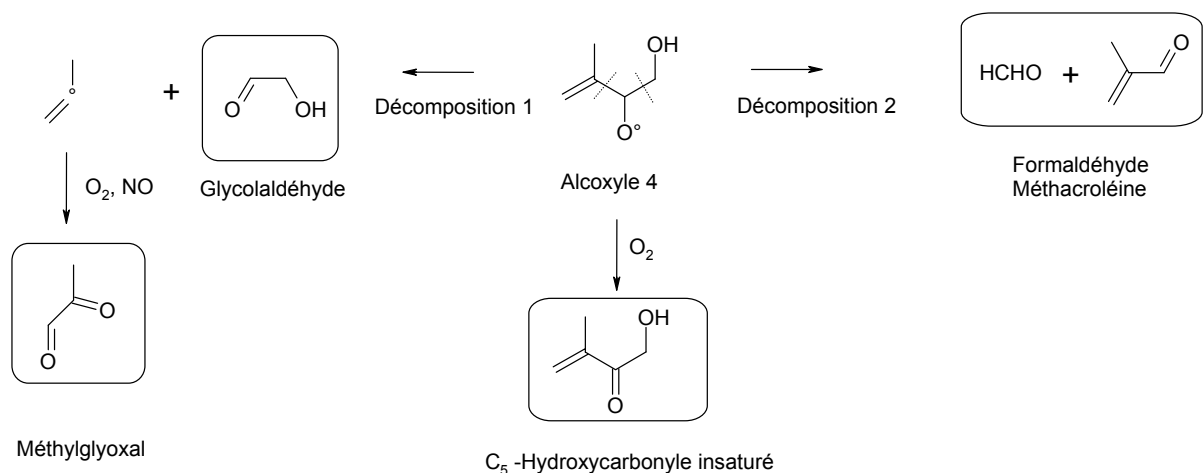


Figure 42: Evolutions possibles des quatre radicaux alcoxyles issus de la réaction entre l'isoprène et le radical OH en absence de NO_x. Dans les cartouches : les produits détectés par IRTF et par la PFBHA dans notre étude.

La décomposition 2 de l'alcoxy 1 et la décomposition 1 de l'alcoxy 4 sont des voies a priori plutôt défavorables car elles conduisent à la formation de radicaux vinyle et méthylvinyle instables. Néanmoins, ce sont les seules voies envisagées qui expliquent les productions d'hydroxyacétone, de glycolaldéhyde, et de méthylglyoxal.

Notons également que le transfert d'hydrogène de l'alcoxy 3 conduit à la production d'un radical alkyle particulièrement stabilisé par conjugaison avec la double liaison C=C adjacente.

Enfin, aucun de ces mécanismes n'explique la production d'acétone que nous avons observée en absence de NO_x. Aucune trace d'acétone n'étant détectable dans le blanc de prélèvements PFBHA, l'hypothèse d'une éventuelle pollution dans la CSA en acétone est donc à plutôt exclure, d'autant que l'étude de Yu, Jeffries et al. 1995 confirme ce résultat. Compte tenu de sa structure, la formation d'acétone nécessiterait néanmoins la présence de deux groupements -CH₃ dans la structure carbonée d'un radical intermédiaire. On peut par conséquent imaginer une réorganisation non triviale de l'un des radicaux alcoxyles présenté sur la Figure 42.

- Production d'aérosols

La production d'aérosols organiques secondaires par la réaction de l'isoprène avec le radical OH n'a pas été étudiée. En effet, il était admis que la dégradation photochimique de l'isoprène était une source négligeable d'aérosols dans la troposphère (Pandis, Paulson et al. 1991).

Néanmoins, notre travail montre que, avec H₂O₂ comme source de radicaux OH en absence de NO_x, la réaction de l'isoprène avec OH produit des AOS de manière primaire, avec un rendement qui augmente de 0 à 6% dans les conditions de nos expériences avec l'avancement des réactions.

3 Réactivité de la méthacroléine et de la méthylvinylcétone

La méthacroléine et la méthylvinylcétone sont toutes les deux produites par les réactions de l'isoprène avec l'ozone et avec le radical OH. L'étude de la réactivité de ces deux composés permettra donc de mieux appréhender le schéma de décomposition global de l'isoprène dans la troposphère.

Or, des études cinétiques de la littérature prévoient des durées de vie de ces composés de l'ordre de quelques heures avec le radical OH ($\tau_{MAC+OH} = 4,3h$ et $\tau_{MVC+OH} = 6,3h$) et de l'ordre de plusieurs jours avec l'ozone ($\tau_{MAC+O_3} = 12j$ et $\tau_{MVC+O_3} = 3j$) (voir chapitre 1). Ces deux composés sont donc principalement oxydés par le radical OH dans l'atmosphère. Par conséquent, nous nous sommes particulièrement intéressés au mécanisme de dégradation de la méthacroléine et de la méthylvinylcétone sous l'action du radical OH.

3.1 Mécanisme de la réaction de la méthacroléine avec le radical OH

La méthacroléine est un aldéhyde insaturé qui peut subir sous l'action du radical OH soit une addition sur l'un des deux sites de la double liaison C=C, soit un arrachement de l'hydrogène aldéhydique. Seule deux études existent (Orlando, Tyndall et al. 1999, Tuazon and Atkinson 1990) pour expliquer ce mécanisme en présence de NO_x.

Deux expériences ont donc été menées pour étudier ce mécanisme dans la chambre de simulation du LISA, en utilisant la photolyse de HONO comme source de radicaux OH. Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau 24.

LISA	Mélange initial (ppm _v)	T (K)	P (mbar)
01/06/04	[MAC] ₀ = 2,3 [HONO] ₀ = 0,15	295 ± 2	Pression atmosphérique
25/06/04	[MAC] ₀ = 2,8 [HONO] ₀ = 0,15	295 ± 2	

Tableau 24 : Conditions initiales des expériences d'oxydation de la méthacroléine par OH

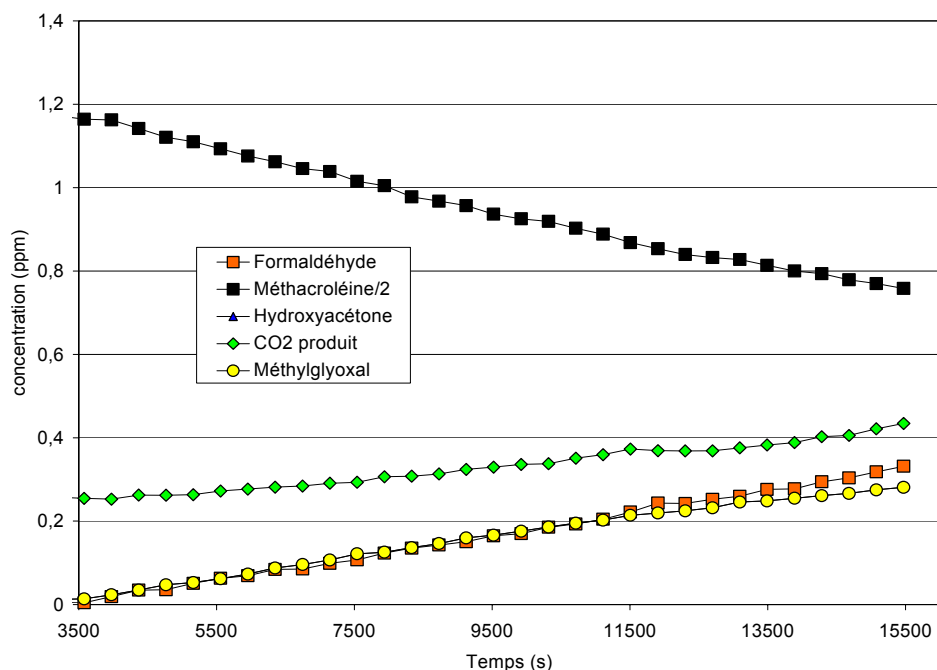


Figure 43 : Oxydation de la méthacroléine par OH en présence de NO_x (LISA, le 01/06/04).

3.1.1 Résultats

Les données IRTF permettent d'observer une production primaire de méthylglyoxal, d'hydroxyacétone, de formaldéhyde et de CO₂. Un exemple de courbe de rendement obtenue est tracé Figure 44.

Les rendements de production des COV détectés au cours des deux expériences sont reportés dans le Tableau 25.

Expérience	CO ₂	HCHO	Hydroxyacétone	Méthylglyoxal
01/06/04	0,22 ± 0,02	0,39 ± 0,04	0,34 ± 0,04	0,24 ± 0,08
25/06/04	ND	0,41 ± 0,05	0,33 ± 0,04	0,10 ± 0,05
Rendements moyens	0,22 ± 0,02	0,40 ± 0,05	0,34 ± 0,04	0,18 ± 0,09

Tableau 25: Rendements de formation des produits primaires issus de l'oxydation de la méthacroléine par le radical OH en présence de NO_x.

Avec de tels rendements, le bilan de carbone moyen au cours de nos expériences est de 0,49 ± 0,09. De nombreux composés restent non identifiés.

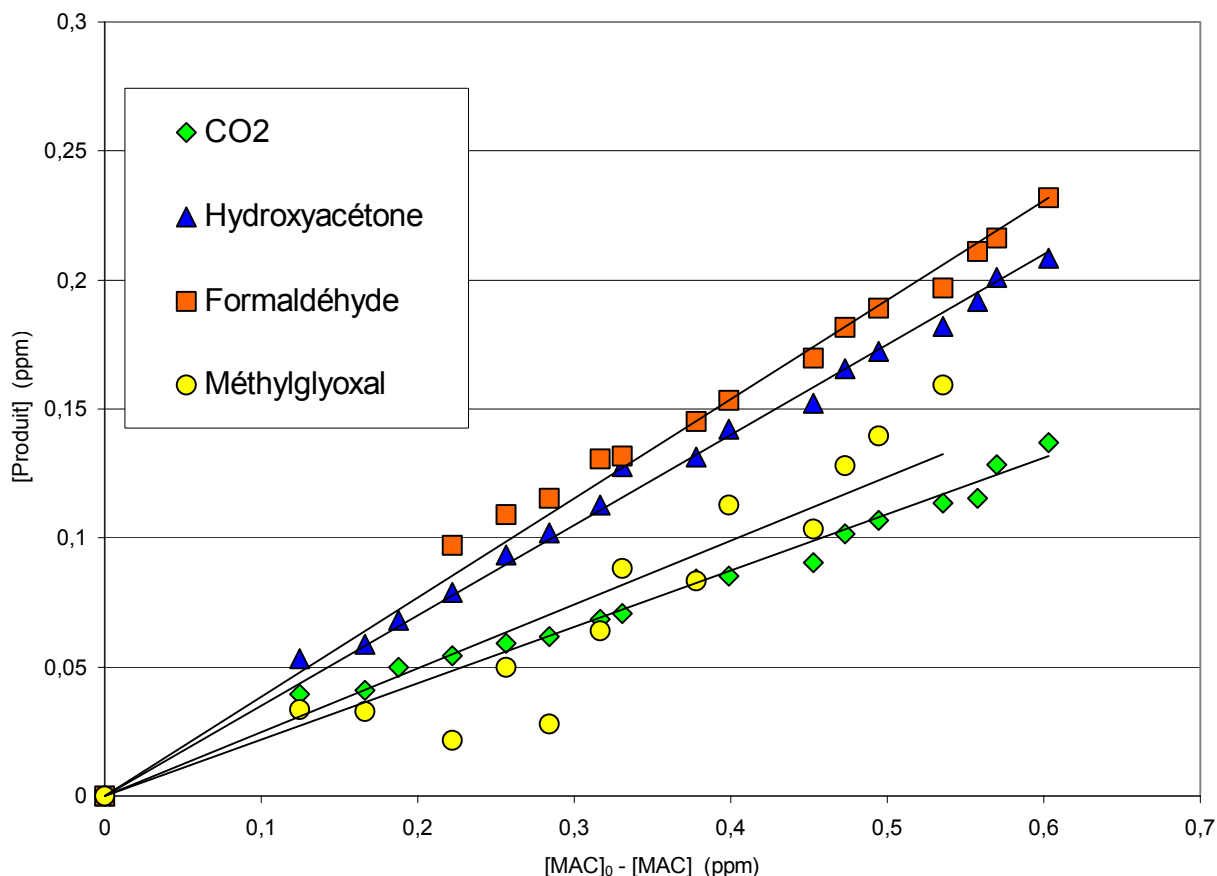


Figure 44 : Rendements de production obtenus au LISA pour la réaction MAC+OH du 01/06/04.

3.1.2 Discussion

Les rendements moyens de nos expériences d'oxydation de la méthacroléine par OH sont comparés aux données de la littérature dans le Tableau 26.

Produit	CO ₂	HCHO	Hydroxyacétone	Méthylglyoxal
Ce travail	0,22 ± 0,02	0,40 ± 0,05	0,34 ± 0,04	0,12 ± 0,07
Orlando, Tyndall et al. 1999	0,35 ± 0,17	0,40 - 0,70	0,47 ± 0,05	< 0,12
Tuazon and Atkinson 1990	-	-	0,41 ± 0,03	0,08 ± 0,02

Tableau 26 : Rendements de production des produits primaires de l'oxydation de la méthacroléine par OH : Comparaison des données de la littérature.

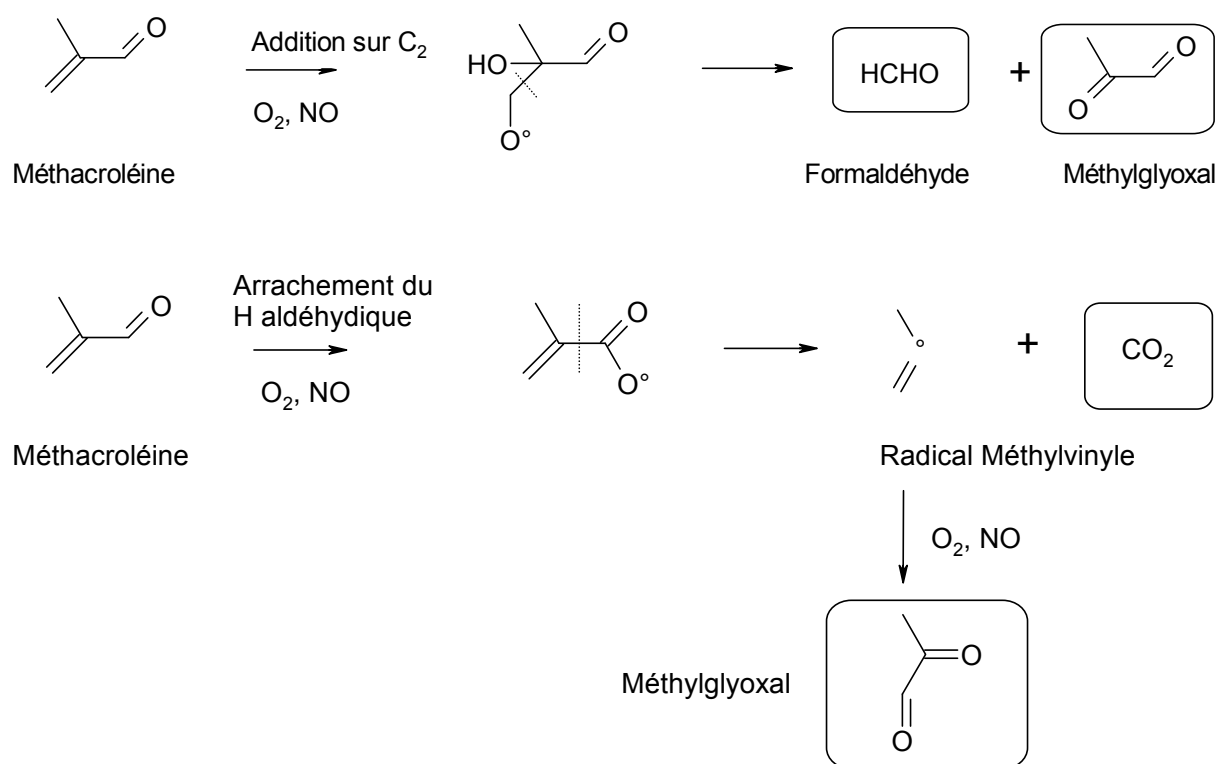
Les rendements obtenus pour CO₂, le formaldéhyde, l'hydroxyacétone et le méthylglyoxal sont comparables aux rendements de la littérature. Notons seulement un rendement un peu plus faible en hydroxyacétone dans notre travail que dans celui de Orlando, Tyndall et al. 1999 et de Tuazon and Atkinson 1990. Les trois études ont été faites avec la spectrométrie IRTF comme outil d'analyse et l'on peut suspecter une différence de calibration du composé

entre les études. Malheureusement, les IBI employées ne sont pas détaillées ni dans Orlando, Tyndall et al. 1999, ni dans Tuazon and Atkinson 1990 et nous ne pouvons pas vérifier cette hypothèse.

Notre étude apporte une précision très supérieure sur le rendement de formaldéhyde et celui de CO₂. Il confirme le rendement de méthylglyoxal déterminé par Tuazon and Atkinson 1990. Le travail de Yu, Jeffries et al. 1995 confirme qualitativement par analyse PFBHA la production des trois composés carbonyles que sont le formaldéhyde, l'hydroxyacétone et le méthylglyoxal.

Avec ces seules espèces (et CO₂), nous avons vu que le bilan de carbone en phase gazeuse n'était résolu qu'à 50 % environ. Les études d'Orlando, Tyndall et al. 1999 et de Tuazon and Atkinson 1990 rapportent également une production importante de CO, de l'ordre de 50 %, ainsi qu'une production de 4 % de MPAN (Peroxymethacrylic nitric anhydride) dans le cas d'Orlando, Tyndall et al. 1999, ramenant le bilan de carbone à environ 70 %.

Le mécanisme de dégradation de la méthacroléine dans l'état actuel des connaissances est donné dans la Figure 45. Au vu de la longueur et des ramifications des chaînes carbonées des radicaux hydroxyles mis en jeu, les voies de décomposition sont privilégiées par rapport à la réaction avec O₂ (voir chapitre 1, paragraphe 3.2.1.2).



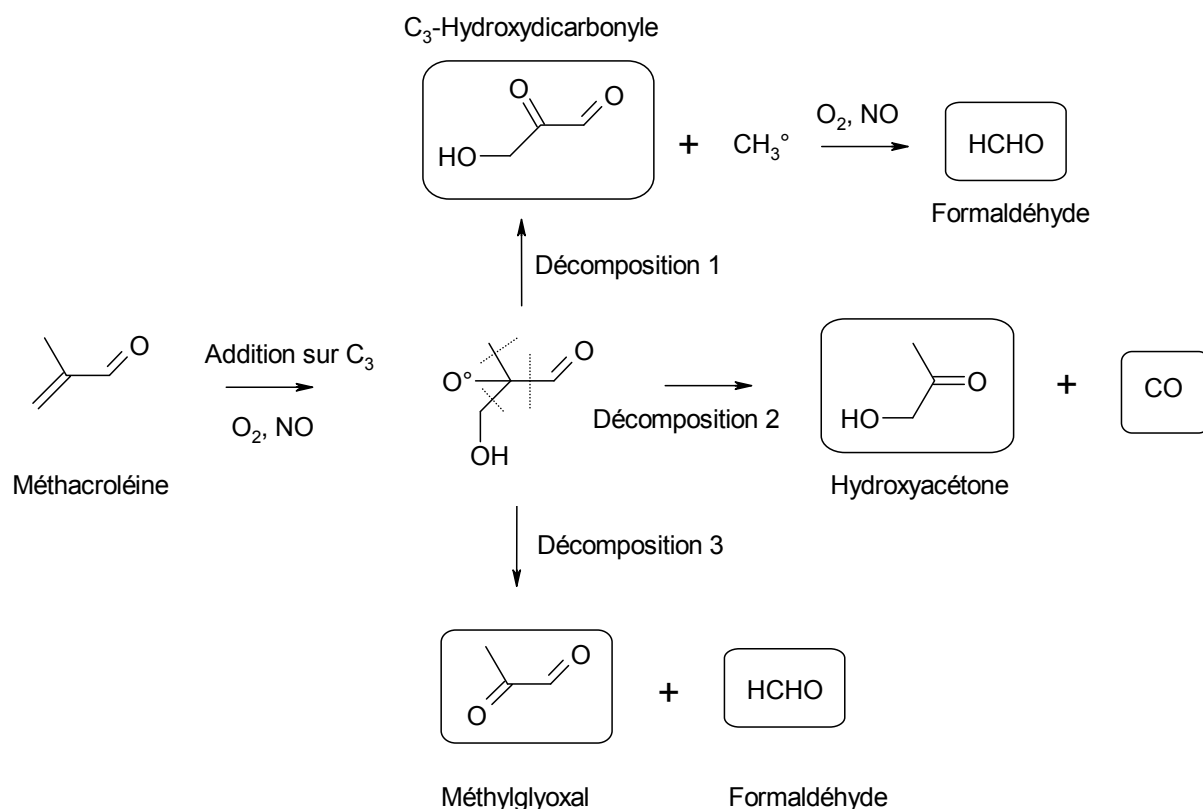


Figure 45 : Mécanisme de l'oxydation de la méthacroléine par le radical OH en présence de NO_x.

Comme elle conduit à la production d'un radical tertiaire, l'addition sur le carbone C₃ est la voie majoritaire, ce qui est confirmé par le faible rendement de méthylglyoxal observé ($R_{\text{mgly}} = 0,10$). L'arrachement du H-aldéhydique en revanche est peu probable car les réactions d'addition sur la double liaison C=C sont beaucoup plus rapides (un à deux ordres de grandeur d'après Kwok and Atkinson 1995).

L'addition sur C₃ conduit à une voie de production de formaldéhyde indépendante de la production de méthylglyoxal. Ceci est bien cohérent avec le rendement important de formaldéhyde obtenu ($R_{\text{HCHO}} = 0,40$).

Enfin, en considérant différentes voies d'évolution possibles de la méthacroléine avec OH sur la Figure 45, on constate également que l'addition de OH sur le carbone C₃ peut conduire à un composé C₃-hydroxydicarbonylé. Comme la molécule est trifonctionnelle, il est tout à fait raisonnable que l'étude de Yu, Jeffries et al. 1995, n'ait pu la mettre en évidence par la technique de dérivatisation à la PFBHA. La formation de ce produit constitue une hypothèse possible quant au manque actuel dans le bilan de carbone du mécanisme.

3.2 Mécanisme de la réaction de la méthylvinylcétone avec le radical OH

Le mécanisme de la réaction de la méthylvinylcétone avec OH en présence de NO_x a été quasiment complètement résolu par Tuazon and Atkinson 1989 et Grosjean, Williams et al. 1993 (bilan de carbone = 90 %). Aucune étude en revanche n'existe sur ce mécanisme à faibles taux de NO_x . C'est pourquoi, deux expériences ont été menées au CRAC pour étudier le mécanisme de cette réaction avec H_2O_2 comme source de radicaux OH. Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau 27. Un exemple de courbes cinétiques obtenues est donné Figure 46.

Date	Mélange initial (ppm _v)	T (K)	P (mbar)
24/11/03	[MVC] ₀ = 3,3 [H ₂ O ₂] ₀ = 0,7	295 ± 2	Pression atmosphérique
26/11/03	[MVC] ₀ = 4,4 [H ₂ O ₂] ₀ = 2,0	295 ± 2	

Tableau 27 : Conditions initiales des expériences d'oxydation de la méthylvinylcétone par OH en absence de NO_x (CRAC).

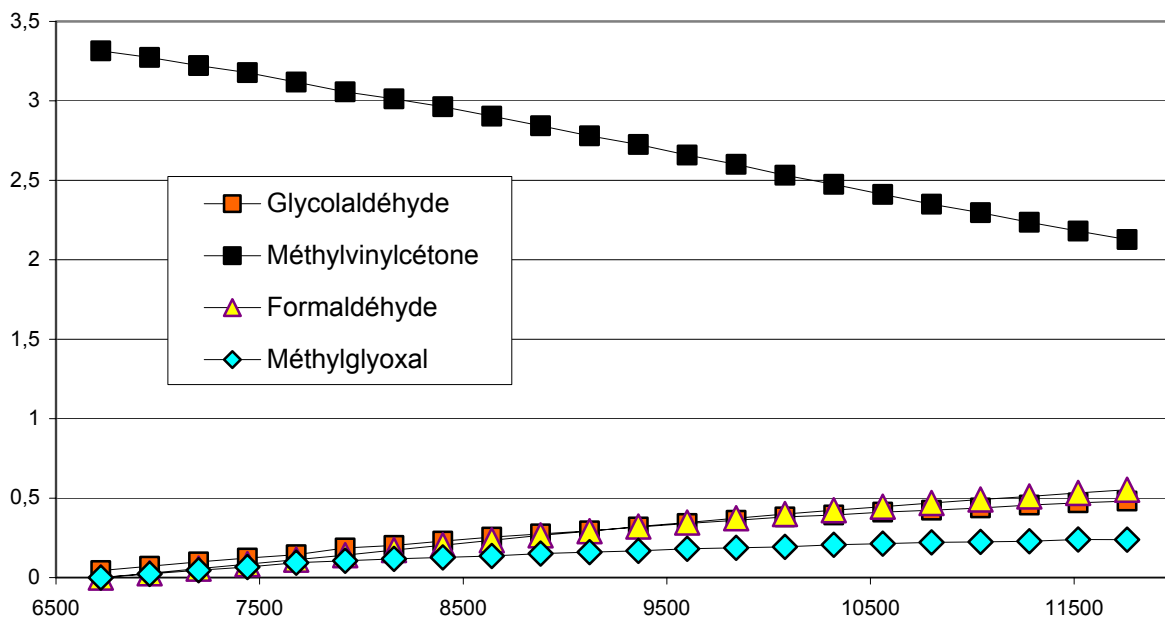


Figure 46 : Oxydation de la méthylvinylcétone par OH en absence de NO_x (CRAC 24/11/03).

3.2.1 Résultats

3.2.1.1 Données IRTF

Une production de formaldéhyde, de glycolaldéhyde et de méthylglyoxal a été observée pour chacune des expériences d'oxydation de la méthylvinylcétone par OH en absence de NO_x. Un exemple de courbe de rendement obtenue est tracée Figure 47, sur laquelle ces trois composés apparaissent comme des produits primaires. La courbe de rendement du méthylglyoxal montre une décroissance du rendement de formation avec l'avancement de la réaction, indiquant l'existence d'un puits pour ce produit.

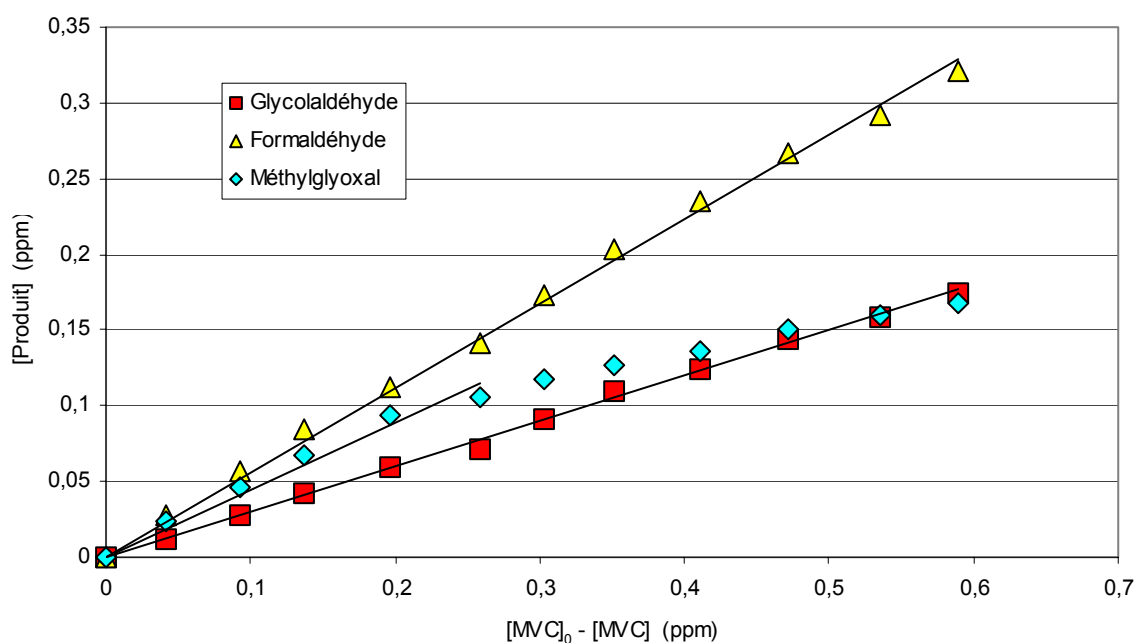


Figure 47 : Rendements de formation des COV détectés par IRTF au cours de l'expérience MVC+OH du 24/11/03 (CRAC).

La Figure 46 met en évidence la présence d'un puits important pour le méthylglyoxal, dont le rendement de production diminue avec l'avancement de la réaction. Or la méthylvinylcétone, de part sa concentration très importante dans la CSA, agit comme un scavenger d'OH vis à vis du méthylglyoxal. Ce dernier ne peut donc pas disparaître selon la réaction avec le radical hydroxyle. Par ailleurs, les radicaux OH sont générés au CRAC par la photolyse assez énergétique du peroxyde d'hydrogène, H₂O₂. Le méthylglyoxal disparaît donc certainement par un phénomène de photolyse au fur et à mesure de sa formation. Nous en déduisons que cette espèce dicarbonylée est notablement plus sensible à la photolyse que le glycolaldéhyde et le formaldéhyde.

Les rendements obtenus au cours des deux expériences sont reportés dans le tableau suivant.

Expérience	24/11/03	26/11/03	Valeur Moyenne
Formaldéhyde	0,56 ± 0,07	0,36 ± 0,06	0,45 ± 0,14
Glycolaldéhyde	0,30 ± 0,07	0,23 ± 0,06	0,26 ± 0,07
Méthylglyoxal	0,47 ± 0,12	0,30 ± 0,11	0,38 ± 0,15

La somme de ces trois composés détectés par IRTF conduit à un bilan de carbone de $0,53 \pm 0,18$. De nombreux produits restent donc non identifiés pour la réaction de la méthylvinylcétone avec le radical OH en absence de NO_x avec la seule technique d'analyse par spectrométrie IRTF. Afin de compléter notre connaissance de la réactivité de la méthylvinylcétone avec le radical OH, nous avons donc effectué des prélèvements PFBHA, suivis d'une seconde dérivatisation à la BSTFA afin de mettre en évidence d'éventuels produits hydroxycarbonylés non identifiés en infrarouge.

3.2.1.2 Données PFBHA-BSTFA

Les résultats des prélèvements et dérivatisation à la PFBHA mettent en évidence la formation de trois composés carbonylés : le formaldéhyde, le glycolaldéhyde et le méthylglyoxal, comme on peut le voir sur l'exemple du chromatogramme Figure 48.

Un pic à $t_r=11$ mn correspond à un produit présent dans le blanc et n'est donc pas pris en compte dans la réactivité propre de la méthylvinylcétone. Le détail des spectres de masse des dérivés des composés carbonylés observés est donné dans le Tableau 28.

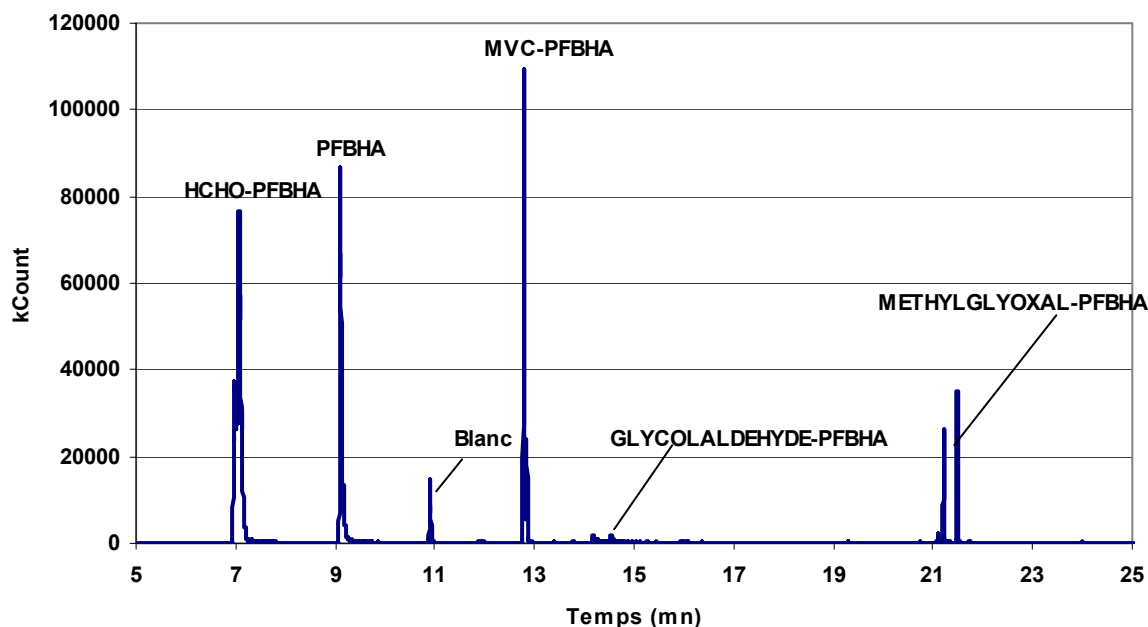


Figure 48 : Chromatogramme d'un prélèvement PFBHA réalisé au cours de l'expérience du 24/11/03 au CRAC.

Temps de rétention (mn)	Pics caractéristiques en spectrométrie de masse (m/z)	Composé
7,0	181, MW = 225	Formaldéhyde, M=30
12,9	181, MW = 265	Méthylvinylcétone, M=70
14,3 + 14,6	181, MW = 255	Glycolaldéhyde, M=60
21,2 + 21,5	181, MW = 462	Méthylglyoxal

Tableau 28 : Analyse des spectres de masse des espèces carbonylées détectées par dérivatisation PFBHA au cours de l'oxydation de la méthylvinylcétone par OH du 24-11-03 (CRAC).

Une seconde dérivatisation à la BSTFA permet de plus de révéler la formation d'un composé plurifonctionnel carbonylé (pic à $m/z = 181$) et hydroxylé (pics à $m/z = 73$ et 75). Son temps de rétention est de $t_R = 23,2$ mn et sa masse molaire est de $MW = 564$ g.mol⁻¹. Cette masse molaire importante, corrélée à un temps de rétention proche de celui du méthylglyoxal signifient qu'il s'agit d'une espèce dicarboxylée, dérivée deux fois à la PFBHA. Le spectre de masse du dérivé est détaillé dans le Tableau 29.

On peut donc déduire la masse molaire du composé non dérivé :

$$M = 564 - 2 \times 181 - 72 = 102 \text{ g.mol}^{-1}$$

Ce composé est saturé, contient deux fonctions carbonylées et une fonction hydroxylée, ainsi qu'un groupe méthyle (fragmentation à $m/z = MW - 15 = 549$).

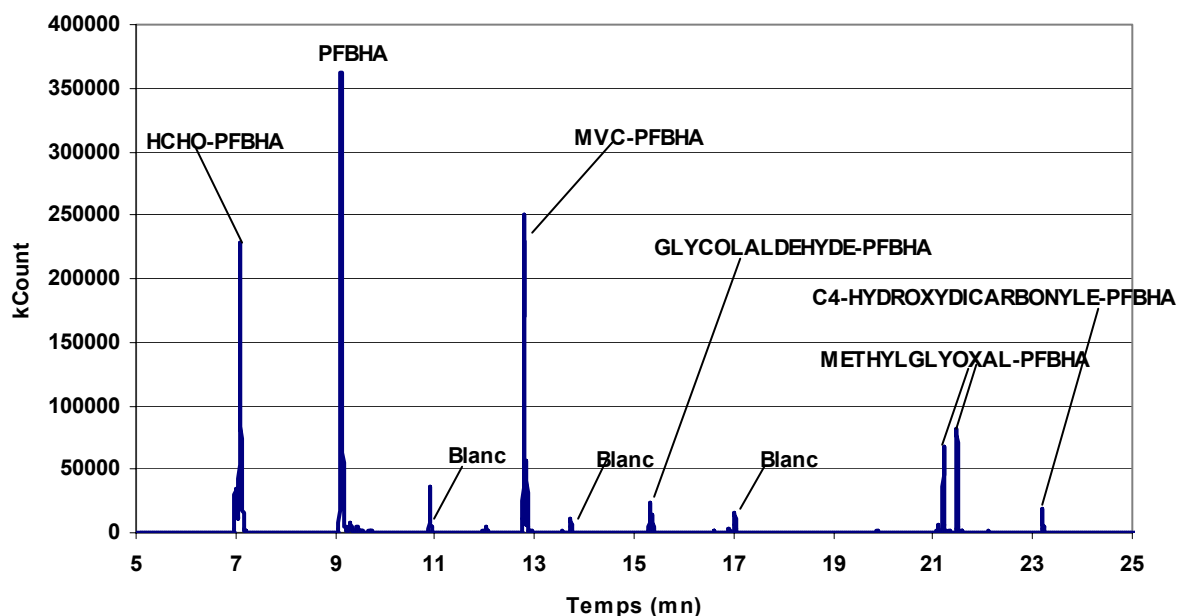


Figure 49: Chromatogramme d'un prélèvement PFBHA-BSTFA réalisé au cours de l'expérience du 24/11/03 au CRAC.

Pics caractéristiques en spectrométrie de masse (m/z) du composé à t _R = 25,2 mn	Fragmentation
565	MW + 1
564	MW
549	MW – CH ₃
383	MW – 181
367	MW – 197
181	Fragment à 181

Tableau 29: Pics caractéristiques du spectre de masse du dérivé PFBHA/BSTFA à t_R = 25,2 mn.

3.2.1.3 Discussion

Les données de la littérature sur la réaction de la méthylvinylcétone avec OH en présence de NO_x sont récapitulées et comparées aux rendements que nous avons obtenus en absence de NO_x dans le tableau suivant. Seules trois études existent sur le sujet : les études de Grosjean, Williams et al. 1993 et de Tuazon and Atkinson 1989 ont utilisé la spectrométrie IRTF et l'étude de Yu, Jeffries et al. 1995 s'est servie de la méthode de dérivation à la PFBHA.

MVC + OH Avec NO _x	Methylglyoxal	DéTECTÉ 0,32 ± 0,06	Yu, Jeffries et al. 1995 Grosjean, Williams et al. 1993
	Glycolaldéhyde	0,25 ± 0,04	Tuazon and Atkinson 1989
		DéTECTÉ 0,60 ± 0,12	Yu, Jeffries et al. 1995 Grosjean, Williams et al. 1993
	Formaldéhyde	0,64 ± 0,08	Tuazon and Atkinson 1989
		DéTECTÉ 0,28 ± 0,06	Yu, Jeffries et al. 1995 Grosjean, Williams et al. 1993
PAN	DÉTECTÉ 0,54 ± 0,04	Tuazon and Atkinson 1989	
		Grosjean, Williams et al. 1993	
	DÉTECTÉ	Tuazon and Atkinson 1989	
MVC + OH Sans NO _x	Méthylglyoxal	0,38 ± 0,15	Ce travail
	Glycolaldéhyde	0,26 ± 0,07	
	Formaldéhyde	0,45 ± 0,14	
	C ₄ -Hydroxydicarbonyle saturé	DÉTECTÉ en PFBHA/BSTFA	

Tableau 30 : Rendements de production des produits carbonylés issus de la réaction Méthylvinylcétone+OH.

La différence notable concernant les produits communs aux deux conditions (absence ou présence de NO_x) est un rendement plus faible en glycolaldéhyde dans notre cas : R_{glyco} = 0,26 ± 0,07 pour R_{glyco} = 0,60 ± 0,12 et 0,64 ± 0,08 dans les études respectivement de Grosjean, Williams et al. 1993 et Tuazon and Atkinson 1989.

D'autre part, les bilans de carbone sont tout aussi incomplets dans les études en présence de NO_x que dans notre étude en absence de NO_x puisque dans les deux cas, il vaut environ 55-60 %. Les produits manquants identifiés ne sont cependant pas les mêmes dans les deux cas. En présence de NO_x, Grosjean, Williams et al. 1993 et Tuazon and Atkinson 1989 mettent en évidence une production de composés peroxyacétylnitrate (PAN). Dans notre cas, les analyses

PFBHA-BSTFA permettent de montrer la formation d'une espèce hydroxydicarbonylée saturée à quatre carbones.

D'après la Figure 50, la production de glycolaldéhyde est en compétition avec la production du composé hydroxydicarbonylée saturée à quatre carbones (= C4). La plus faible production de glycolaldéhyde dans nos expériences et l'observation du composé C4 dans notre cas laissent penser que la voie de production de glycolaldéhyde est favorisée en présence de NO_x au détriment de la voie de production de C4. Cependant, il n'est pas exclu que C4 soit également produit en présence de NO_x, mais les analyses de Yu, Jeffries et al. 1995 réalisées seulement avec la PFBHA ne permettent pas de le savoir. Des analyses PFBHA/BSTFA pendant une expérience d'oxydation de la méthylvinylcétone en présence de NO_x constitueraient un complément d'information intéressant.

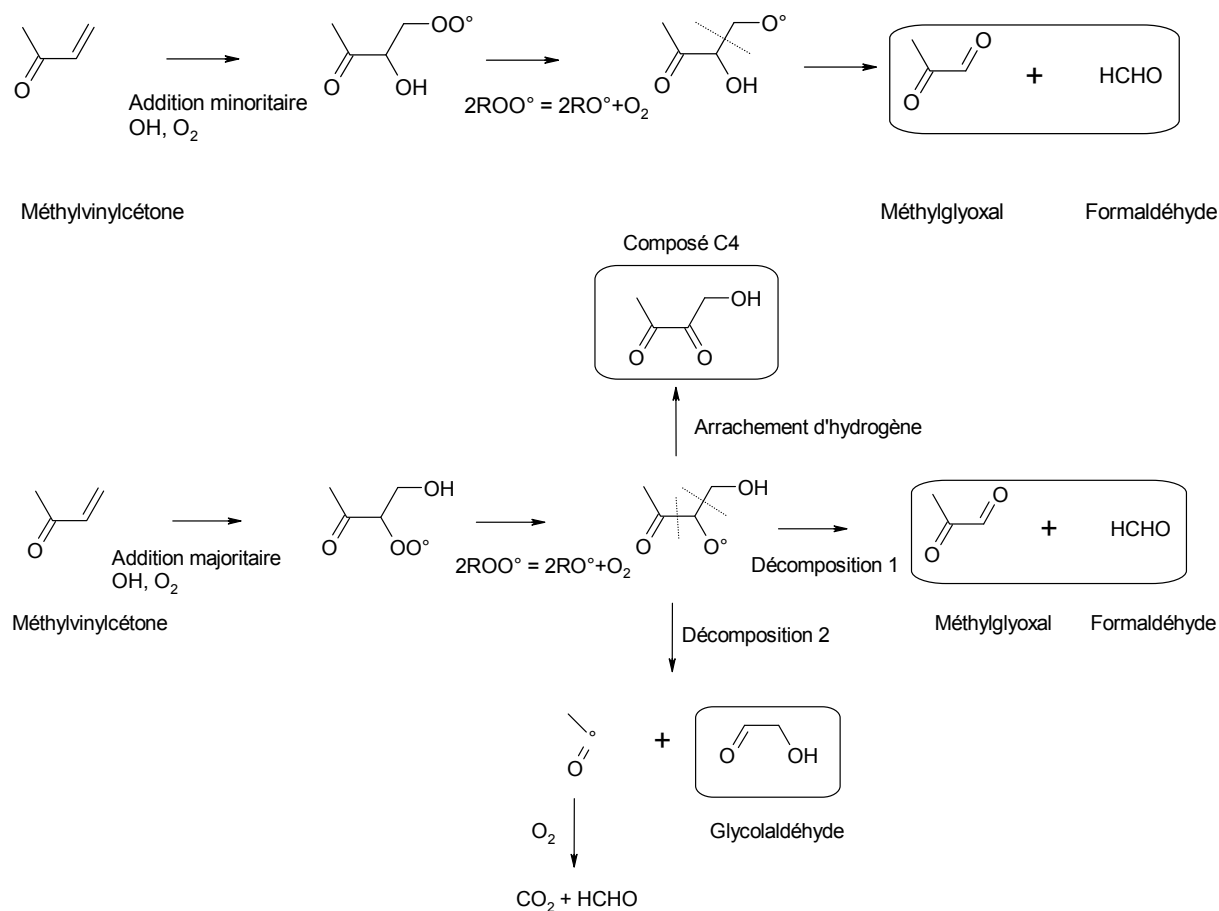


Figure 50: Mécanisme d'oxydation de la méthylvinylcétone par le radical OH.

En conclusion, les expériences réalisées sur la réactivité de la méthylvinylcétone et de la méthacroléine ont permis de mettre en évidence la formation de plusieurs produits primaires hydroxylés et carbonylés, notamment le méthylglyoxal, le formaldéhyde, l'hydroxyacétone et le glycolaldéhyde. Ces derniers ont également été observés au cours de l'étude de la réactivité de l'isoprène avec OH en l'absence de NO_x. Ces quatre espèces sont donc issues à la fois des processus de dégradation primaires mais également secondaires de l'isoprène dans la troposphère, lorsque le milieu est pauvre en NO_x.

Chapitre 4 - Le devenir troposphérique du MBO

Devenir Troposphérique du MBO

Le méthylbuténol (MBO), proche de l'isoprène en structure, a été mesuré sur des sites aux Etats-Unis à des concentrations très supérieures à celles de l'isoprène (voir chapitre 1). La chimie diurne de ce composé a, dans ce cas, un impact probablement très important sur la composition locale des masses d'air. Nous avons donc cherché à quantifier le devenir troposphérique du MBO, du point de vue des COV produits, mais aussi de la production d'ozone et d'aérosols organiques.

Comme pour l'étude de la réactivité de l'isoprène, nous avons donc tout d'abord simulé expérimentalement la dégradation du MBO dans des conditions les plus réalistes possibles. Ces expériences regroupent tous les modes d'attaques du MBO dans la troposphère simultanément ainsi que la dégradation de ses composés secondaires. Nous avons, par la suite, étudié les processus chimiques propres à la réactivité du MBO séparément, c'est-à-dire l'oxydation du MBO par OH et par l'ozone. Enfin, nous avons abordé les processus de dégradation propres à un COV majeur issu de l'oxydation primaire du MBO, l'hydroxyméthylpropanal (HMPr) afin d'avoir une vue d'ensemble du devenir du MBO dans la troposphère.

1 Simulation expérimentale de la dégradation du MBO dans la troposphère

1.1 Description des expériences de photo-oxydation

Afin d'évaluer le devenir global du MBO lorsqu'il est soumis au rayonnement solaire dans une atmosphère contenant des oxydes d'azote, deux expériences de photo-oxydation réalistes du MBO ont été menées dans la chambre de simulation d'EUPHORE.

Comme pour les expériences de photo-oxydation réalistes de l'isoprène (voir chapitre 3), 250ppb de MBO ont été introduits dans l'enceinte à ciel ouvert d'EUPHORE en présence de 25 ou de 50ppb de monoxyde d'azote puis ont été soumis à une irradiation naturelle. Ces expériences permettent d'évaluer l'impact atmosphérique moyen de la réactivité du MBO par rapport à celui de tous les composés organiques volatils présents dans l'atmosphère. Les conditions expérimentales sont explicitées en détail dans le Tableau 31.

Date	19 mai 2003	20 mai 2003
Concentrations Initiales	[MBO] ₀ = 250ppb [NO] ₀ =50ppb	[MBO] ₀ = 230ppb [NO] ₀ =25ppb
Conditions météo	Ensoleillées	Ensoleillées
J _{NO2} (s ⁻¹)	$(8,3 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(8,5 \pm 0,8) \times 10^{-3}$
Temps d'irradiation	11h30 – 16h GMT	12h – 16h GMT
Paramètres physiques	P= 1 bar T= 301 ± 1 K	P= 1 bar T= 301 ± 1 K

Tableau 31: Conditions expérimentales des expériences de photo-oxydation du MBO menées dans la chambre de simulation d'EUPHORE.

1.2 Résultats

Un exemple de données cinétiques obtenues (expérience du 19 mai 2003) de production d'ozone, d'aérosols organiques et de composés organiques volatils obtenues sont reportées sur la figure suivante.

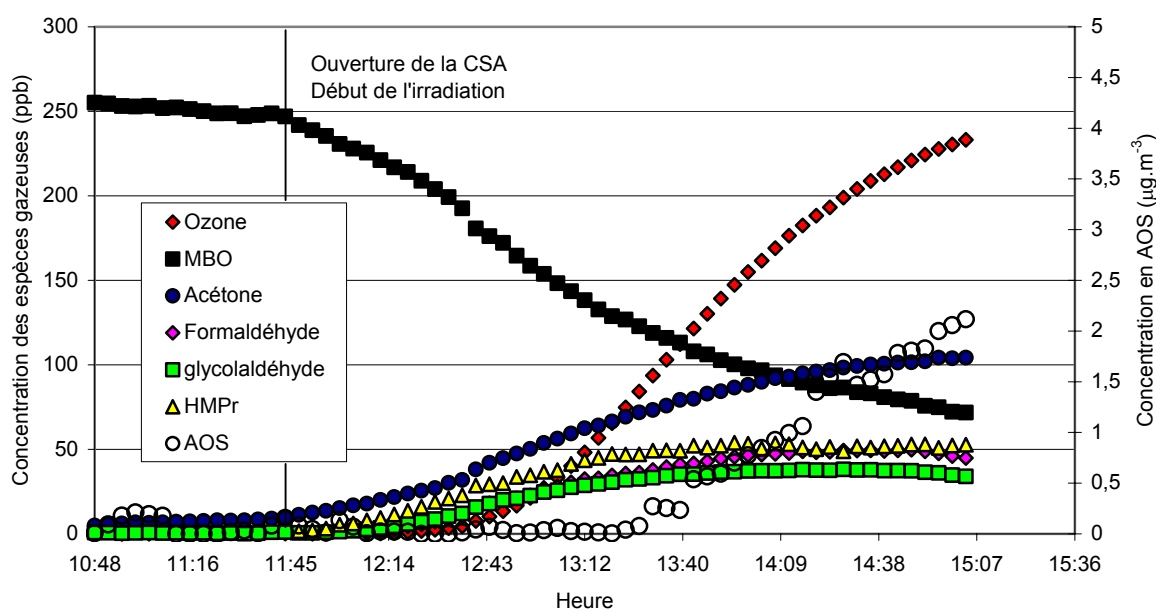


Figure 51: Expérience de photo-oxydation réaliste du MBO (EUPHORE 19/05/03).

1.2.1 Production de composés organiques volatils

L'analyse de la phase gazeuse nous a permis d'identifier la formation de quatre composés carbonylés : le formaldéhyde, l'acétone, le glycolaldéhyde et le 2-hydroxy-2-méthylpropanal (HMPPr). Les rendements observés sont identiques d'une expérience à l'autre (voir Tableau 32), c'est-à-dire que les rendements de production sont indépendants de la concentration initiale en NO_x. En moyennant les deux expériences, nous obtenons des rendements de $R_{\text{HCHO}} = 0,33 \pm 0,08$, $R_{\text{acétone}} = 0,55 \pm 0,09$, $R_{\text{glycolaldéhyde}} = 0,27 \pm 0,08$ et $R_{\text{HMPPr}} = 0,34 \pm 0,10$. Le bilan de carbone est donc résolu en phase gazeuse à $78 \pm 18 \%$.

Date	19 mai 2003	20 mai 2003
Formaldéhyde	0,36 ± 0,05	0,30 ± 0,04
Acétone	0,54 ± 0,07	0,59 ± 0,09
Glycolaldéhyde	0,29 ± 0,07	0,26 ± 0,07
HMPPr	0,37 ± 0,09	0,32 ± 0,08

Tableau 32 : Rendements de formation des composés carbonylés obtenus pour les expériences de photooxydation réalistes du MBO.

1.2.2 Production d'ozone

Une production d'ozone relativement importante a été observée puisque plus d'un équivalent d'ozone se forme pour un équivalent de MBO qui disparaît. Plus précisément, nous avons obtenu les rendements de production d'ozone suivants :

$$\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{MBO}] = 1,40 \text{ pour } [\text{NO}]_0 = 50 \text{ ppb le 19/05/03}$$

$$\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{MBO}] = 1,20 \text{ pour } [\text{NO}]_0 = 25 \text{ ppb le 20/05/03}$$

L'activité photochimique était stable durant les quatre heures d'irradiation, assez importante ($J_{\text{NO}_2} \approx 8,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et comparable du 19 au 20 mai 2003. La production légèrement supérieure d'ozone observée le 19 mai (rendement de 1,40 au lieu de 1,20 le 20 mai) semble donc reliée à la concentration en NO_x (50 ppb, dans la chambre de simulation le 19/05/03 et 25 ppb le 20/05/03).

1.2.3 Production d'aérosols organiques secondaires

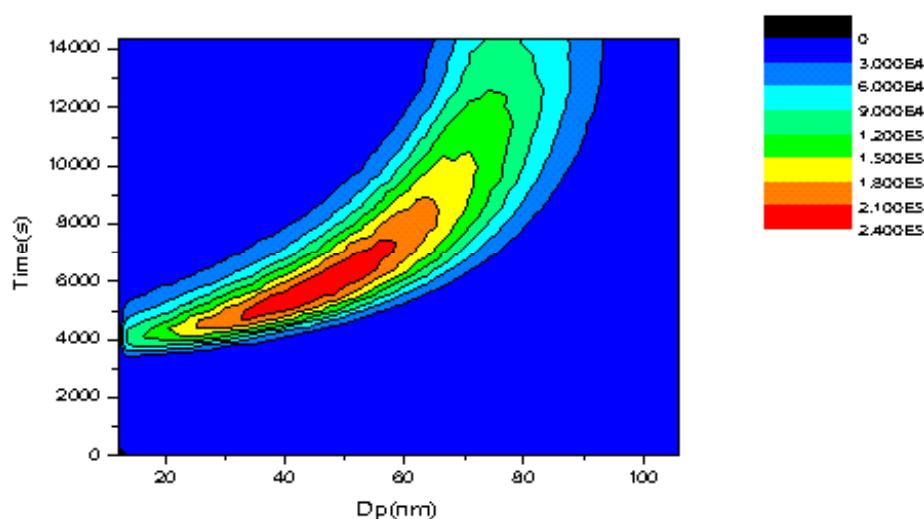


Figure 52 : Production d'aérosols organiques au cours de la réaction de photo-oxydation du MBO du 19/05/03 : nombre de particules produites par unité de volume (cm^{-3}) en fonction des classes de diamètre (nm) et du temps (s).

Après une heure de réaction, une faible production d'aérosols très fins apparaît (voir Figure 51). Leur diamètre moyen est de l'ordre de la dizaine de nanomètres et augmente de 10 à 100 nm au cours de l'expérience (voir Figure 52).

Avec une densité de 1 pour les particules, la production d'aérosols correspond à un rendement massique total égal à $Y=0,5\%$. La courbe de rendement instantané IAY est tracée ci-dessous et montre en réalité deux régimes de production différents.

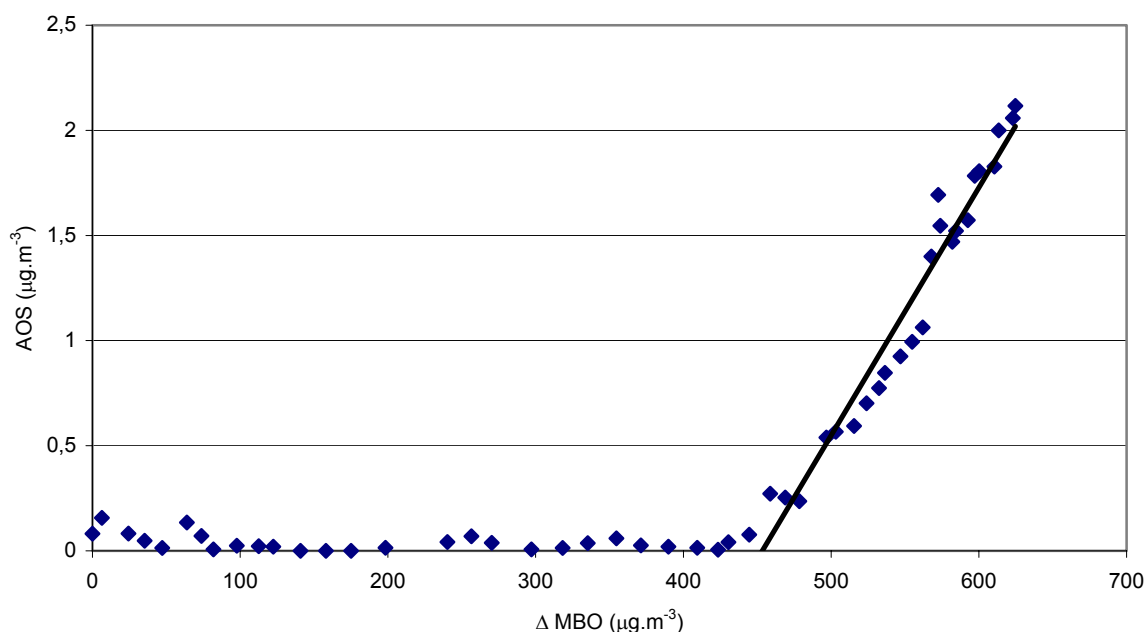


Figure 53 : Courbe de rendement de production instantané d'aérosols pour l'expérience de photo-oxydation du MBO du 19/05/03.

En effet, la production d'aérosol n'a lieu qu'à partir d'un état avancé de l'expérience de photo-oxydation. Lorsqu'elle démarre, le rendement de production instantané IAY est alors constant et vaut $1,2 \pm 0,1$ au cours de l'expérience du 19/05/03 et $0,6 \pm 0,2$ le 20/05/03.

1.3 Discussion

Les expériences réalisées permettent de prévoir tout d'abord que, dans la troposphère, la production d'aérosols par photooxydation du MBO est assez faible ($Y=0,5\%$). La majorité de la masse de carbone issue des dégradations du MBO reste dans la phase gazeuse. Nous avons ainsi pu identifier 80% du bilan de carbone sous la forme de quatre composés carbonylés en phase gazeuse, le formaldéhyde, l'acétone, le glycolaldéhyde et HMPPr.

Les mesures d'émission nord-américaines de Goldan, Kuster et al. 1993 suggèrent que le MBO pourrait être une espèce particulièrement abondante sur certains sites forestiers. Par conséquent, malgré le faible rendement de production d'aérosols, $Y=0,5\%$, la photo-oxydation du MBO pourrait contribuer de façon non négligeable aux productions locales d'aérosols.

D'autre part, comme dans le cas de la photo-oxydation de l'isoprène (voir chapitre 3), la comparaison des courbes cinétiques de production d'ozone et d'aérosols (voir Figure 51) montre que le changement de régime de production d'aérosols correspond à l'accumulation d'ozone dans la CSA. Ces expériences laissent donc présumer que parmi les deux processus d'oxydation diurne du MBO dans la troposphère (l'ozonolyse et la réaction avec les radicaux OH), l'ozonolyse est la principale source de production d'aérosols.

2 Réactivité du MBO

Au cours des expériences de photo-oxydation présentées précédemment, les deux réactions auxquelles est soumis le MBO dans l'atmosphère ont été envisagées simultanément. Grâce maintenant à l'étude indépendante de l'ozonolyse et de la réaction du MBO avec OH, nous espérons mieux connaître la vitesse et les mécanismes de dégradation de ce composé.

2.1 Etude cinétique

2.1.1 Cinétique de la réaction entre le MBO et le radical OH

2.1.1.1 Description des expériences

La constante cinétique de la réaction entre le MBO (1 ppm) et les radicaux OH a été déterminée par la méthode de cinétique relative décrite dans le chapitre 2, en utilisant l'isoprène comme composé de référence (500 ppb). Les deux sources de radicaux OH disponibles au LISA ont été utilisées afin d'éviter d'éventuels artefacts liés au choix de la source : la photolyse de HONO (deux expériences) et la photolyse du nitrite de n-propyle (une expérience). Nous avons travaillé à pression atmosphérique et la température a été ajustée à 298 ± 2 K.

Il a été vérifié que le MBO et l'isoprène étaient stables dans la chambre de simulation pendant des durées caractéristiques d'expérience et sous plusieurs conditions : avec irradiation sans source de radicaux, et en présence des sources de radicaux OH mais sans irradiation. Aucune perte de MBO ni d'isoprène, notamment aux parois, n'a été détectée dans la chambre avant le début des réactions. D'autre part, le MBO et l'isoprène ne sont pas produit l'un de l'autre dans les conditions de la réaction avec le radical OH.

Un exemple de courbe cinétique illustrant le déroulement d'une de ces expériences est donné ci-dessous.

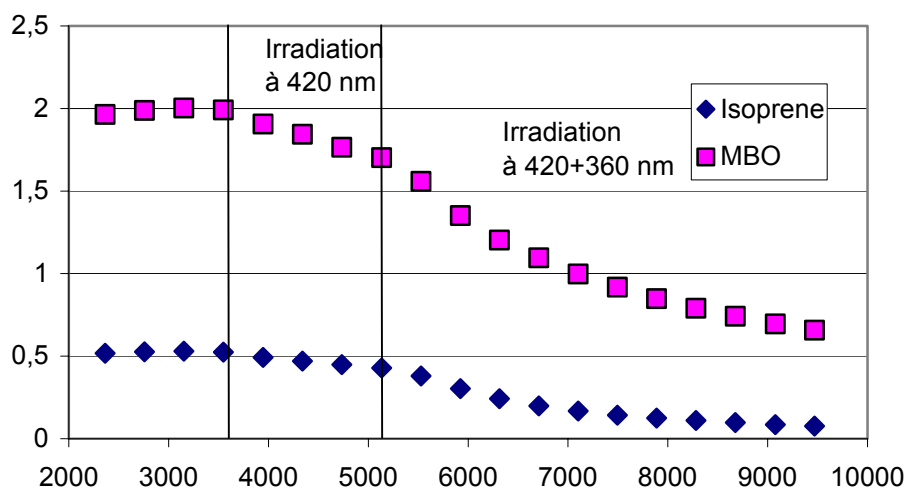


Figure 54 : Expérience de cinétique relative du 30/07/03. Réaction du MBO avec le radical OH, avec l'isoprène comme composé de référence et HONO comme source de radicaux OH.

2.1.1.2 Résultats

D'après le chapitre 2, la relation linéaire de cinétique relative qui permet de déterminer la valeur de $k_{\text{MBO}+\text{OH}}$, connaissant $k_{\text{Isoprène}+\text{OH}} = 1,01 \pm 0,10 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson 1997) est la suivante :

$$\text{Ln} \frac{[\text{MBO}]_0}{[\text{MBO}]_t} = \frac{k_{\text{MBO}+\text{OH}}}{k_{\text{Isoprène}+\text{OH}}} \times \text{Ln} \frac{[\text{Isoprène}]_0}{[\text{Isoprène}]_t}$$

La courbe de cinétique relative correspondant aux trois expériences du LISA est donnée Figure 55. Malgré l'emploi de sources de radicaux différentes, les trois expériences sont toutes en très bon accord.

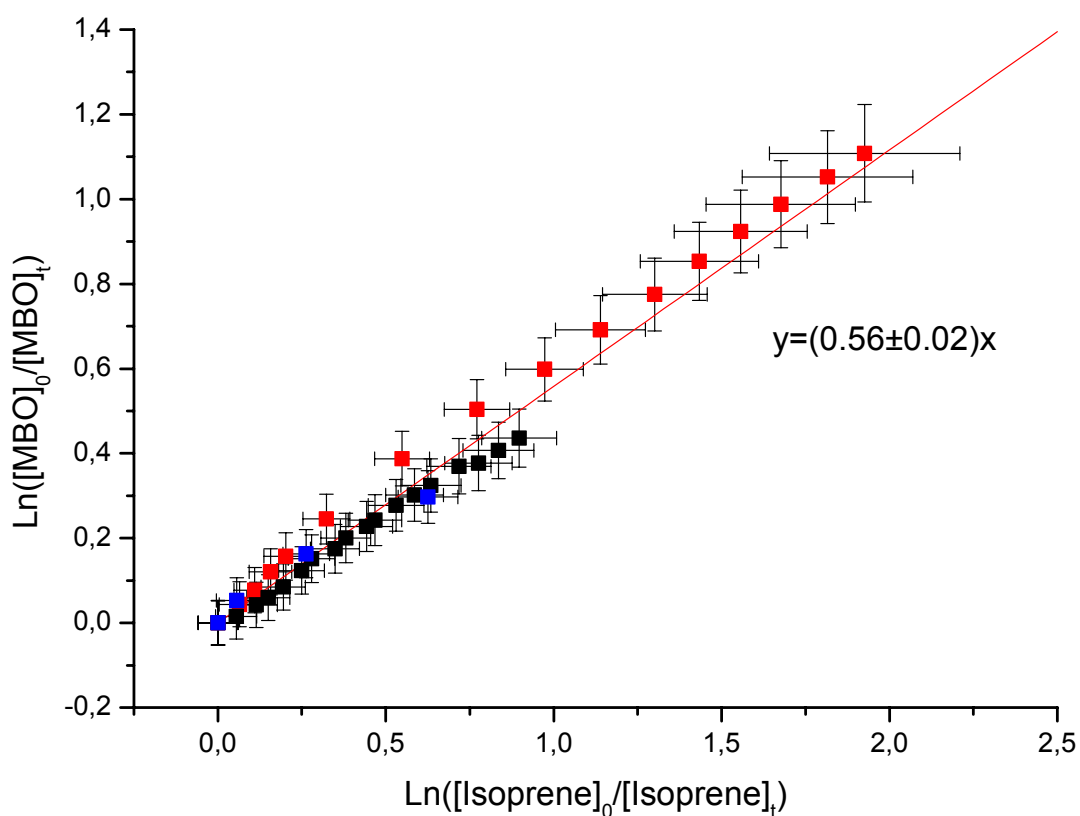


Figure 55: Décroissances relatives du MBO et de l'isoprène sous l'action de radicaux OH.

Le rapport $k_{\text{MBO}+\text{OH}}/k_{\text{Isoprène}+\text{OH}}$ est trouvé égal à $0,56 \pm 0,02$. En utilisant la valeur d'Atkinson 1997 pour $k_{\text{Isoprène}+\text{OH}}$, nous en déduisons la valeur $k_{\text{MBO}+\text{OH}} = (5,6 \pm 0,6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.1.1.3 Discussion

Notre détermination est en accord avec les études en cinétique relative de Imamura et al., de Papagni et al. et de Ferronato et al. et avec l'étude en cinétique absolue de Rudich, Talukdar et al. 1995, compte tenu des incertitudes et des différences entre les méthodes utilisées (voir Tableau 33).

T (K)	$k_{\text{MBO}+\text{OH}} \times 10^{11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Référence	Méthode
298 ± 2	5,6 ± 0,6	Ce travail	Cinétique relative (Isoprène)
298±2	6,6 ± 0,5	Imamura, Lida et al. 2004	RR (n-Butylether and Propene)
296±2	5,7 ± 0,1 ^a	Papagni, Arey et al. 2001	RR (1,3,5- trimethylbenzene)
295 ± 1	6,9 ± 1,0	Ferronato, Orlando et al. 1998	Cinétique relative (Ethène et Propène)
298 ± 2	3,92 ± 0,96	Fantechi, Jensen et al. 1998	Cinétique relative (Isoprène)
298 ± 1	6,4 ± 0,6	Rudich, Talukdar et al. 1995	PLP-LIF *

Tableau 33: Constante cinétique de la réaction entre le MBO et les radicaux OH. Comparaison à la littérature. (*PLP-LIF : pulsed laser photolysis - laser induced fluorescence)

En revanche, la valeur trouvée par Fantechi, Jensen et al. 1998 est sensiblement plus faible que celle des autres études. Nous avons pourtant utilisé la même méthode de cinétique relative, avec l'isoprène comme référence. Comme nous, ils ont considéré la valeur d'Atkinson 1997 pour $k_{\text{Isoprène}+\text{OH}} = 1,01 \pm 0,10 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La seule différence notable entre nos protocoles expérimentaux est la source de radicaux OH utilisée. Ces auteurs ont travaillé en absence de NO_x , par photolyse de H_2O_2 , alors que nous avons utilisé la photolyse de HONO ou du nitrite de n-propyle. Il est possible que la forte irradiation utilisée dans leur cas pour photolyser H_2O_2 ait induit des voies additionnelles de consommation des réactifs, mais aucune raison évidente ne permet d'expliquer la valeur plus basse déterminée par Fantechi, Jensen et al. 1998 en comparaison aux autres publications.

2.1.2 Cinétique de la réaction entre le MBO et l'ozone

2.1.2.1 Description des expériences

Six expériences d'ozonolyse du MBO ont été réalisées au LISA à 295 ± 2 K qui nous ont permis d'étudier la vitesse de la réaction d'ozonolyse (voir détails des conditions opératoires dans le Tableau 12). CO a été systématiquement utilisé pour piéger pour les radicaux OH formés par l'ozonolyse en phase gazeuse, à la concentration de 1000 ppm (nous avons vérifié qu'un ajout supérieur de scavenger était inutile et ne modifiait pas la valeur de la constante cinétique $k_{\text{MBO}+\text{O}_3}$).

Expérience	22/04/02	23/04/02	23/09/02	24/09/02	25/09/02	26/09/02
[MBO] ₀	1,4 ppm	3,0 ppm	5,0 ppm	2,5 ppm	3, 6 ppm	2,5 ppm
[O ₃] ₀	0,8 ppm	2,2 ppm	4,0 ppm	2,0 ppm	2,0 ppm	2,3 ppm

Tableau 34: Conditions expérimentales des expériences de cinétique d'ozonolyse du MBO.

Le MBO est stable dans la chambre de simulation avant tout ajout d'ozone. Par conséquent, en présence de scavenger de radicaux OH, le MBO ne disparaît que par le procédé d'ozonolyse une fois la réaction démarrée (voir Figure 56). Notons que $\frac{-d[O_3]}{dt} > \frac{-d[MBO]}{dt}$. L'ozone disparaît donc à la fois par la réaction avec le MBO, mais aussi par d'autres processus connexes.

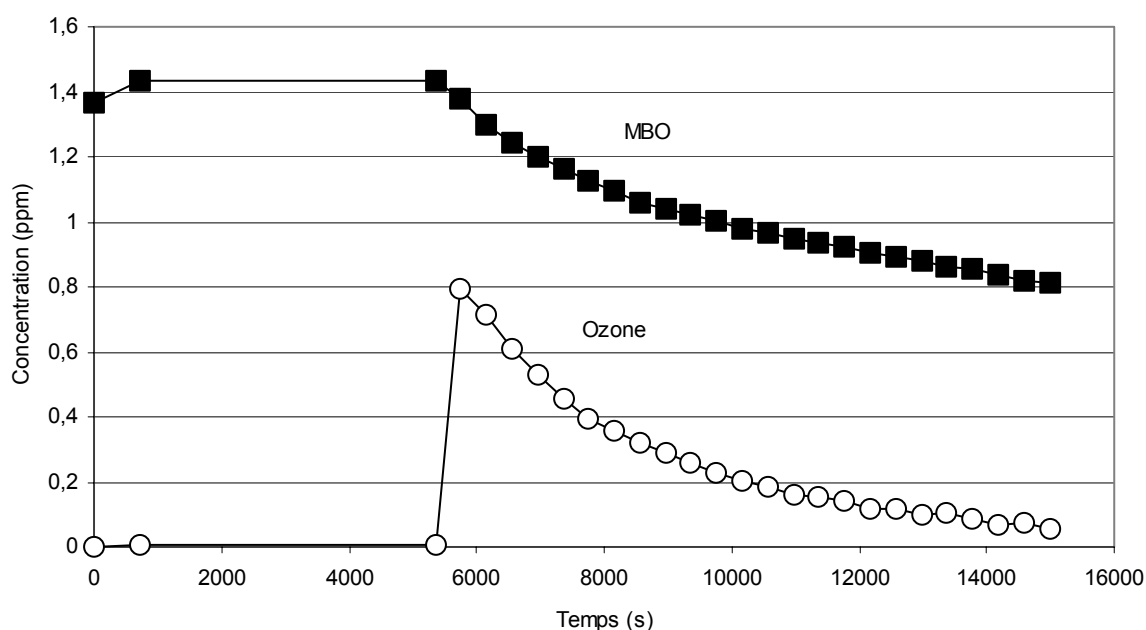


Figure 56 : Expérience d'ozonolyse du MBO suivie par IR-TF.

2.1.2.2 Résultats

Un tracé caractéristique de la variation de la concentration en MBO, $\delta(MBO)$ par rapport au produit $\delta t \times (MBO) \times (O_3)$, est donné en Figure 57, et montre une tendance linéaire conforme à la relation cinétique attendue $-\frac{d[COV]}{dt} = k \times [COV] \times [O_3]$, de pente $k = (8,3 \pm 1,0) \times 10^{-18}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹.

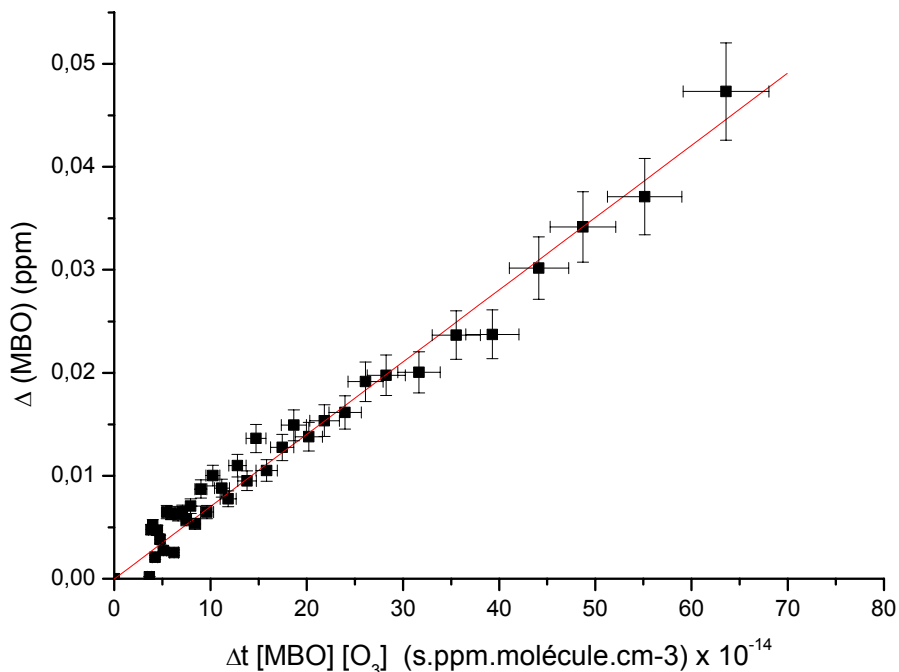


Figure 57: Courbe de cinétique absolue pour l'expérience d'ozonolyse du MBO du 23/04/02.

2.1.2.3 Discussion

Notre détermination est comparée aux deux données de la littérature dans le Tableau 35.

T (K)	$k_{\text{MBO}+\text{O}_3} \times 10^{-18}$ $\text{cm}^{-3} \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Référence	Méthode
295 ± 2	$8,3 \pm 1,0$	Ce travail	Cinétique absolue Suivi des deux réactifs, [MBO] et [O ₃] Scavenger CO
295 ± 2	$8,6 \pm 2,9$	Fantechi, Jensen et al. 1998	Cinétique relative Références : propène et isobutène
295 ± 2	$10,0 \pm 0,3$	Grosjean and Grosjean 1994	Cinétique de pseudo-ordre 0 en MBO Suivi de [O ₃] Scavenger cyclohexane

Tableau 35: Constante cinétique de la réaction MBO+Ozone. Données de la littérature.

L'incertitude sur la valeur de Fantechi, Jensen et al. 1998 est suffisamment large pour être en accord la détermination de Grosjean and Grosjean 1994 et la nôtre. En revanche, notre valeur est sensiblement plus faible que celle de Grosjean. Aucune raison évidente ne permet d'expliquer cette différence. Nous pouvons cependant remarquer que la méthode employée par Grosjean and Grosjean 1994 est une méthode de dégénérescence de l'ordre qui considère la concentration en MBO constante dans le réacteur et ne suit que la décroissance en ozone.

Les auteurs utilisent ainsi la relation :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{MBO+O_3} [MBO]_0 [O_3],$$

quand nous nous servons de la relation :

$$-\frac{d[MBO]}{dt} = k_{MBO+O_3} [MBO][O_3].$$

Dans le cas de Grosjean and Grosjean 1994, même si toutes les précautions ont été prises, des artefacts sont possibles du fait que seule la décroissance de la concentration d’ozone a été mesurée. Nous pouvons en particulier suspecter une consommation supplémentaire d’ozone, par des réactions radicalaires impliquant des radicaux OH, HO₂ ou RO₂, ou par une variation du régime de pertes aux parois en présence de la quantité très importante de cyclohexane dans la chambre (200-400 ppm).

Cette idée est confirmée par une observation que nous avons faite au cours de nos expériences : l’ozone décroît systématiquement plus rapidement que le MBO comme nous pouvons le constater sur la Figure 56. Ceci signifie que d’autres processus que la réaction MBO+O₃ consomment l’ozone dans la chambre, par exemple la réaction entre l’ozone et les radicaux HO₂. Suivre la décroissance de l’ozone plutôt que celle du MBO conduit donc à une surestimation de la constante cinétique k_{MBO+O₃}.

C’est la raison pour laquelle nous avons décidé de mesurer d(MBO)/dt plutôt que d(O₃)/dt. Notre détermination est proche de celle trouvée par Fantechi, Jensen et al. 1998 et en améliore la précision. D’autre part, nous confirmons une constante cinétique k_{MBO+O₃} d’une valeur inférieure de 20% à celle trouvée par Grosjean and Grosjean 1994.

2.2 Etude des mécanismes des réactions entre le MBO et le radical OH et entre le MBO et l’ozone

2.2.1 Mécanisme de l’attaque du MBO par l’ozone

2.2.1.1 Description des expériences

Afin d’étudier le mécanisme d’ozonolyse du MBO, et en particulier l’influence de l’eau sur ce mécanisme, nous avons souhaité réaliser des expériences en présence, et en absence d’eau.

Comme décrit dans le chapitre 2, la chambre de simulation du LISA ne permet pas d’étude dans des conditions humides. C’est pourquoi les expériences dites « humides » ont toutes été réalisées dans la chambre de simulation du CRAC, alors que les expériences dites « sèches » ont pu être conduites à la fois au LISA et CRAC. Le détail des expériences est reporté dans le Tableau 36.

Date / Lieu / Humidité Relative	Concentrations initiales
22/04/02 / LISA / HR = 0%	[MBO] ₀ = 3,95 ppm [O ₃] ₀ = 2,47 ppm [CO] ₀ = 700 ppm
23/04/02 / LISA / HR = 0%	[MBO] ₀ = 2,96 ppm [O ₃] ₀ = 2,22 ppm [CO] ₀ = 700 ppm
23/09/02 / LISA / HR = 0%	[MBO] ₀ = 5,04 ppm [O ₃] ₀ = 3,95 ppm [CO] ₀ = 1000 ppm
24/09/02 / LISA / HR = 0%	[MBO] ₀ = 2,49 ppm [O ₃] ₀ = 2,05 ppm [CO] ₀ = 700 ppm
25/09/02 / LISA / HR = 0%	[MBO] ₀ = 3,56 ppm [O ₃] ₀ = 1,98 ppm [CO] ₀ = 700 ppm
26/09/02 / LISA / HR = 0%	[MBO] ₀ = 2,52 ppm [O ₃] ₀ = 2,35 ppm [CO] ₀ = 1000 ppm
04/11/02 / CRAC / HR = 0%	[MBO] ₀ = 1,63 ppm [O ₃] ₀ = 2,22 ppm [CO] ₀ = 400 ppm
05/11/02 / CRAC / HR = 30%	[MBO] ₀ = 1,24 ppm [O ₃] ₀ = 1,72 ppm [CO] ₀ = 0,4 %
06/11/02 / CRAC / HR = 30%	[MBO] ₀ = 1,46 ppm [O ₃] ₀ = 3,39 ppm [CO] ₀ = 0,4 %
07/11/02 / CRAC / HR = 30%	[MBO] ₀ = 1,69 ppm [O ₃] ₀ = 1,07 ppm [CO] ₀ = 0,4 %
08/11/02 / CRAC / HR = 20%	[MBO] ₀ = 1,74 ppm [O ₃] ₀ = 1,26 ppm [CO] ₀ = 0,4 %
12/11/02 / CRAC / HR = 20%	[MBO] ₀ = 0,89 ppm [O ₃] ₀ = 1,40 ppm [CO] ₀ = 0,4 %

Tableau 36 : Conditions initiales des expériences d'ozonolyse du MBO.

Au cours des réactions d'ozonolyse, la phase gazeuse a été analysée par spectrométrie IRTF en continu et par dérivation à la PFBHA pour caractériser les espèces carbonylées (prélèvement de 20 mn au début de la réaction). La phase particulaire a quant à elle été étudiée en continu par le SMPS du CRAC. Afin d'illustrer le déroulement d'une expérience d'ozonolyse, les courbes cinétiques obtenues au CRAC le 04/11/02 sont tracées sur la figure ci-dessous.

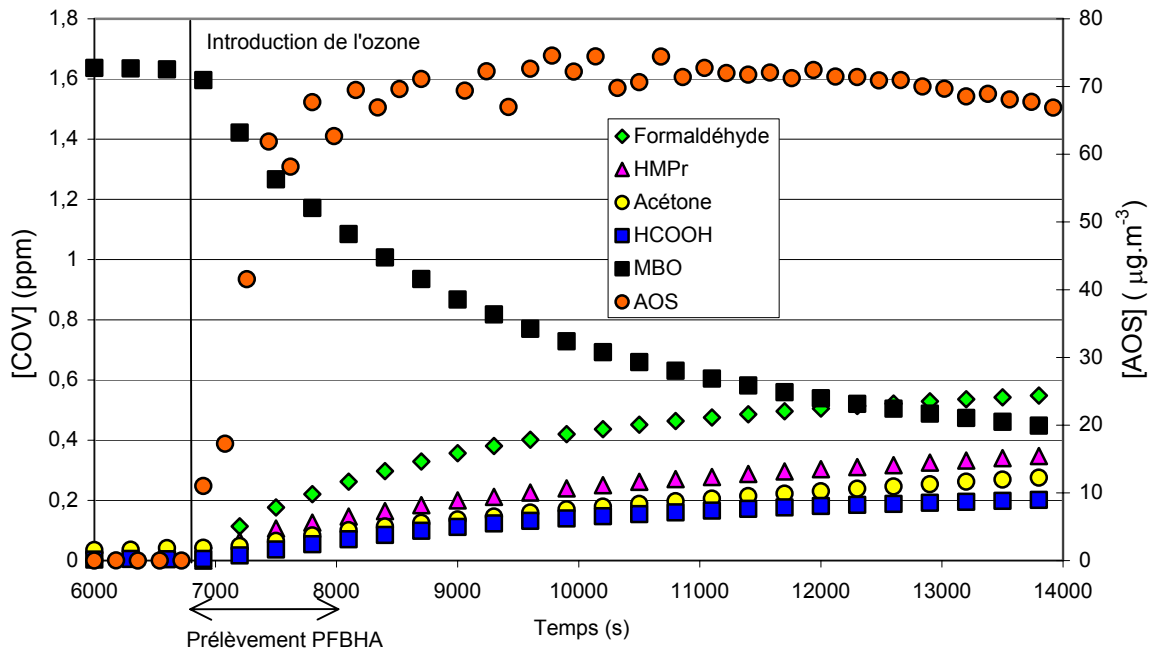


Figure 58 : Courbes cinétiques obtenues lors d'une expérience d'ozonolyse, le 04/11/02 au CRAC.

2.2.1.2 Résultats

- Analyses PFBHA des composés carbonylés produits

Les prélèvements - dérivatisation à la PFBHA - et analyse en GCMS ont permis de mettre en évidence la formation de trois espèces carbonylées, en voie humide comme en voie sèche (voir Figure 59).

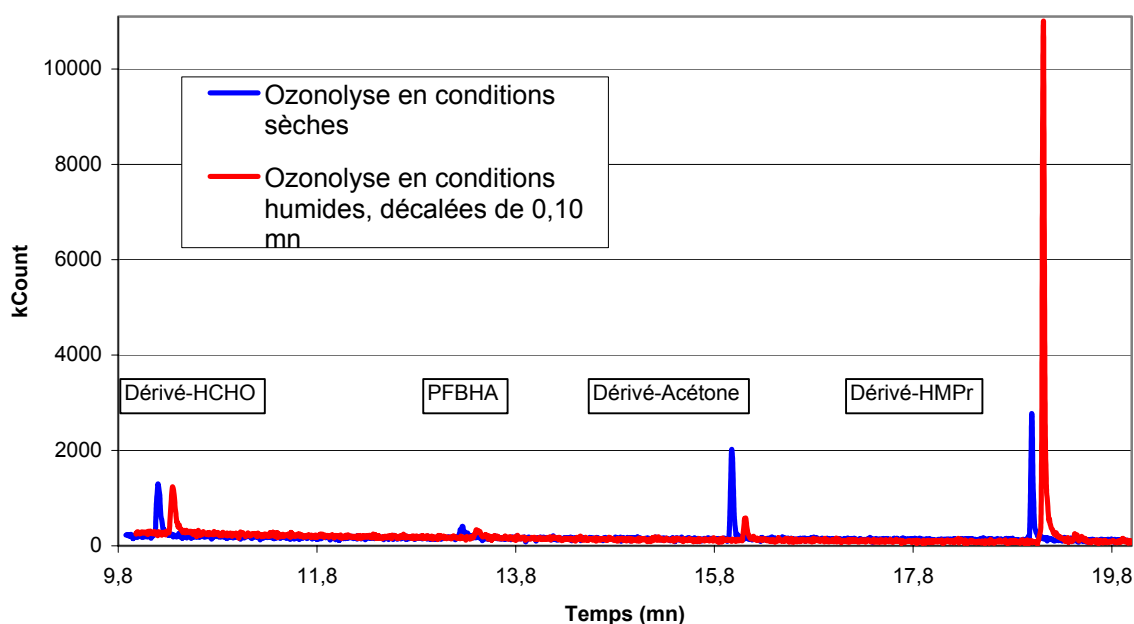


Figure 59 : Chromatogrammes d'expériences MBO+Ozone réalisées au CRAC en conditions sèches et en conditions humides. Pour une meilleure lisibilité du diagramme, le chromatogramme de l'expérience en condition humide a été décalé de 0,10 mn.

Grâce à plusieurs fragments caractéristiques en spectrométrie de masse, les dérivés ont pu être identifiés comme étant issus du formaldéhyde, de l'acétone et de l'hydroxyméthylpropanal (voir Tableau 37).

Temps de rétention (mn)	Pics caractéristiques en spectrométrie de masse (m/z)	Composé
10,0	181, MW+1=226	Formaldéhyde, M=30
15,8	181, MW+1=254	Acétone, M=58
19,1	181, MW+1=284	HMPr, M=88

Tableau 37: Analyse des spectres de masse des espèces carbonylées détectées par dérivatisation PFBHA au cours des expériences d'ozonolyse du MBO menées au CRAC.

Qualitativement, nous pouvons constater sur la Figure 59 que le pic correspondant au dérivé PFBHA du HMPr augmente et que, inversement, le pic correspondant au dérivé de l'acétone diminue drastiquement avec l'humidité. Les résultats du prélèvement et dérivatisation à la PFBHA semblent ainsi suggérer que les mécanismes d'ozonolyse du MBO diffèrent en conditions sèches et humides. Une voie susceptible de produire de l'acétone en voie sèche serait court-circuitée en présence d'eau au profit d'une production plus importante de HMPr.

- Analyse IRTF des COV produits

A titre d'exemple, la courbe de rendement d'une des réactions d'ozonolyses du MBO réalisées est tracée ci-dessus.

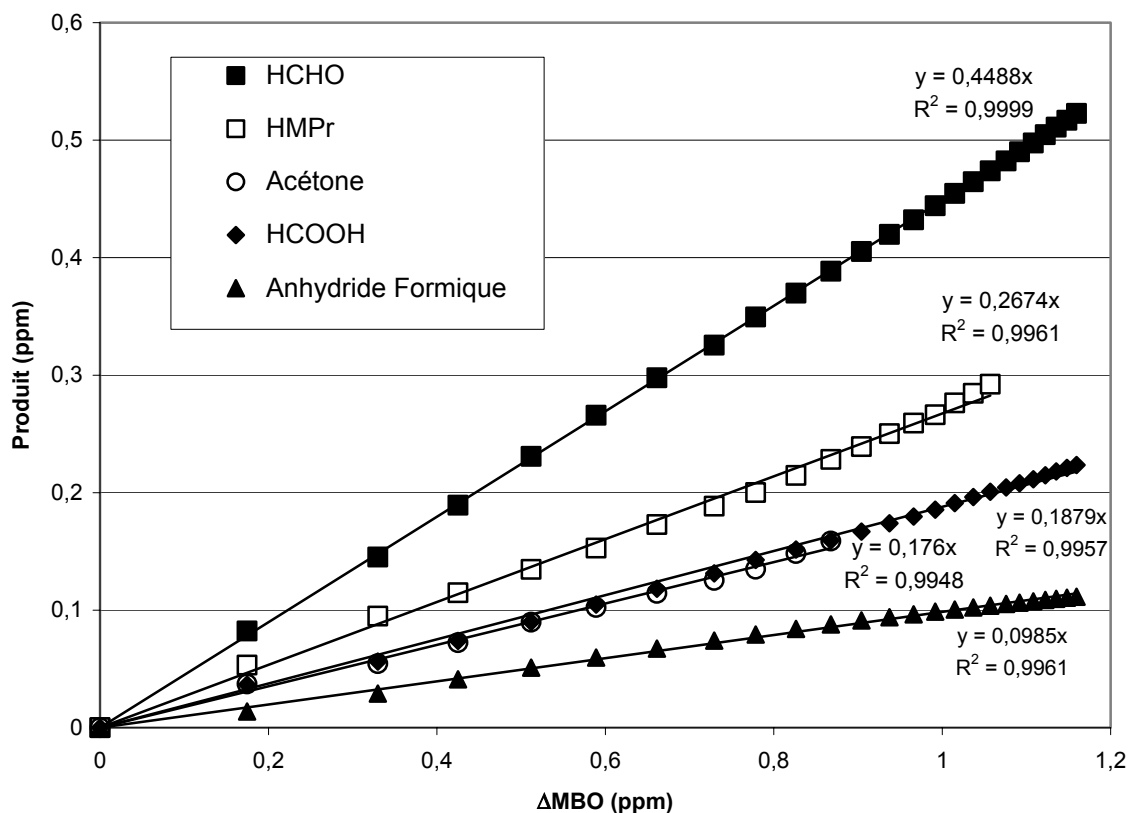


Figure 60 : Formation de formaldéhyde, de HMPPr et d'acétone au cours d'une réaction entre le MBO et l'ozone en condition sèche.

Les rendements de production des produits primaires (formaldéhyde, acétone, HMPPr, acide formique et anhydride formique) sont reportés dans le Tableau 38. Il y a des différences notables entre les expériences en condition humide et en condition sèche.

Les productions d'acétone, d'acide formique et d'anhydride formique ne sont observées qu'au cours des expériences en condition sèche. A l'inverse, le rendement d'HMPPr augmente de manière importante entre les expériences en condition humide par rapport aux expériences en condition sèche.

Nous n'avons pas pu quantifier les productions de CO et de CO₂ pendant ces expériences à cause de l'emploi de CO comme scavenger de radicaux OH.

Conditions expérimentales	R _{HCHO}	R _{HMPr}	R _{Acétone}	R _{HCOOH}	R _{anhydride}	Bilan de Carbone
HR=0%-LISA	0,44 ± 0,03	0,36 ± 0,08	0,13 ± 0,02	0,09 ± 0,03	0,10 ± 0,04	0,51 ± 0,10
HR=0%-LISA	0,53 ± 0,04	0,51 ± 0,10	0,41 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,21 ± 0,10	0,87 ± 0,15
HR=0%-LISA	0,46 ± 0,04	0,48 ± 0,10	0,36 ± 0,04	0,14 ± 0,03	0,15 ± 0,04	0,78 ± 0,13
HR=0%-LISA	0,38 ± 0,04	0,44 ± 0,08	0,60 ± 0,04	0,12 ± 0,06	0,22 ± 0,06	0,90 ± 0,16
HR=0%-LISA	0,38 ± 0,04	0,41 ± 0,12	0,64 ± 0,04	0,18 ± 0,04	0,23 ± 0,07	0,92 ± 0,16
HR=0%-LISA	0,45 ± 0,04	0,38 ± 0,10	0,40 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0,17 ± 0,05	0,73 ± 0,13
HR=0%-CRAC	0,45 ± 0,03	0,27 ± 0,05	0,17 ± 0,02	0,16 ± 0,04	0,10 ± 0,03	0,39 ± 0,08
HR=20%-CRAC	0,58 ± 0,05	0,84 ± 0,16	-	-	-	0,79 ± 0,14
HR=20%-CRAC	0,56 ± 0,05	0,83 ± 0,15	-	-	-	0,78 ± 0,13
HR=30%-CRAC	0,55 ± 0,04	0,88 ± 0,16	-	-	-	0,81 ± 0,14
HR=30%-CRAC	0,51 ± 0,04	0,80 ± 0,15	-	-	-	0,74 ± 0,13
HR=30%-CRAC	0,54 ± 0,04	0,86 ± 0,16	-	-	-	0,80 ± 0,14

Tableau 38 : Rendements de formation des produits primaires observés pendant les douze expériences d'ozonolyse, sept en condition sèche et cinq en condition humide.

- Production d'aérosols

Les mesures du SMPS, prises au CRAC en novembre 2002, montrent des productions d'aérosols à la fois en voie humide et en voie sèche. Dans les deux cas, la production d'aérosols démarre instantanément dès l'introduction d'ozone dans la chambre (voir Figure 58). La production en masse d'aérosol augmente pendant les dix premières minutes de l'ozonolyse. Les particules condensent et s'agglomèrent : le diamètre des particules observées augmente d'environ 30 nm à 200 nm au cours de chacune des réactions d'ozonolyse, humides ou sèches (voir Figure 61). Au delà de dix minutes, un palier de production est atteint et l'on observe une légère diminution de la masse totale d'aérosols par perte aux parois.

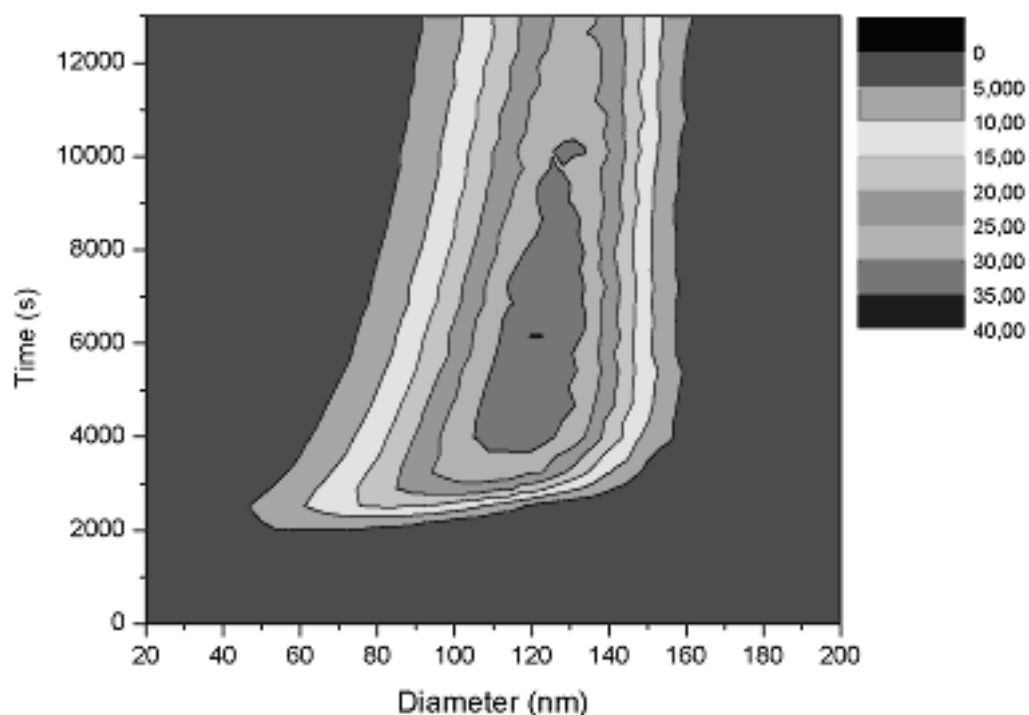


Figure 61 : Production typique d'aérosols au cours d'une expérience d'ozonolyse du MBO réalisée au CRAC. $[MBO]_0=1.5 \text{ ppm}_v$, $[O_3]=3.0 \text{ ppm}_v$. L'ozone est introduit 2000s après le MBO. La production d'aérosol est instantanée.

Les taux de production ($Y=\Delta M_O/\Delta MBO$) et les rendements de production instantané IAY (pente à l'origine de la relation $[SOA]=f([MBO]_0-[MBO])$) conduisent au même résultat dans le cas des ozonolyses du MBO (voir expérience du 06/11/02 : $Y=0,015$ dans le Tableau 39 et $R=0,015$ sur la Figure 62). Ils sont reportés dans le Tableau 39 et ont été calculés avec une densité d'aérosol égale à 1.

Expérience	ΔMBO (ppm)	ΔM_O ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	IAY
04/11/02 HR<1%	1,63	74	0,018
05/11/02 HR=30%	0,76	25	0,009
07/11/02 HR=30%	0,75	12	0,004
06/11/02 HR=30%	0,74	21	0,015
08/11/02 HR=20%	0,89	10	0,003
12/11/02 HR=20%	0,85	9	0,003

Tableau 39: Production d'aérosols organiques secondaires pour les réactions d'ozonolyse du MBO réalisée au CRAC (en novembre 2002) à différentes humidités relatives.

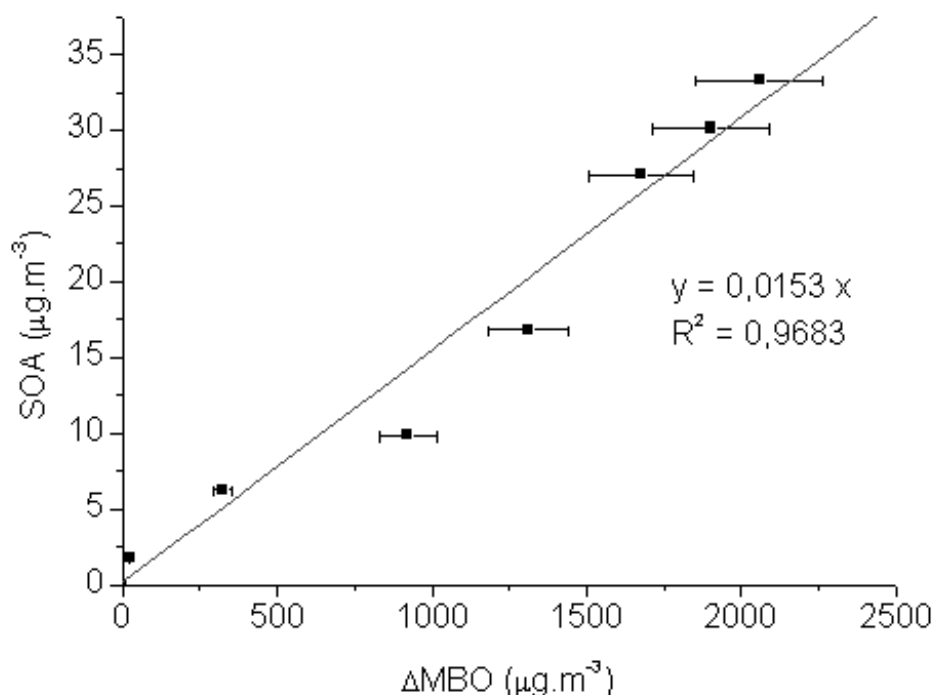


Figure 62 : Rendement de production instantané d'aérosols pour une expérience d'ozonolyse du MBO. $[\text{MBO}]_0=1.5 \text{ ppm}_v$, $[\text{O}_3]=3.0 \text{ ppm}_v$ (06/11/02)

Il a été vérifié qu'aucune production d'aérosol ne provenait de l'introduction en grande quantité du scavenger CO dans la chambre de simulation. En condition sèche, le rendement de production d'aérosol est égal à 1,8 % pour l'ozonolyse du MBO, et décroît légèrement en condition humide. La diminution n'est néanmoins pas significative.

2.2.1.3 Discussion

Trois études seulement sont publiées dans la littérature sur l'ozonolyse du MBO : Alvarado, Tuazon et al. 1999, Fantechi, Jensen et al. 1998, et Grosjean and Grosjean 1995, et toutes ont été faites en condition sèche. Nos résultats sont comparés à ces données dans le Tableau 40.

Produit	Rendements Condition sèche	Rendements Condition humide	Référence
Formaldéhyde	0,44 ± 0,05 0,29 ± 0,03 0,47 ± 0,06 0,36 ± 0,09	0,55 ± 0,03	Ce travail Alvarado, Tuazon et al. 1999 Fantechi, Jensen et al. 1998 Grosjean and Grosjean 1995
HMPr	0,43 ± 0,12	0,84 ± 0,08	Ce travail
Acétone	0,39 ± 0,22 -- 0,08 ± 0,05 0,23 ± 0,06	<LD	Ce travail Alvarado, Tuazon et al. 1999 Fantechi, Jensen et al. 1998 Grosjean and Grosjean 1995
Acide Formique	0,14 ± 0,04	<LD	Ce travail
Anhydride Formique	0,16 ± 0,07	<LD	Ce travail

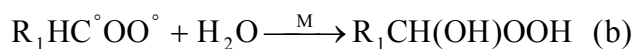
Tableau 40 : Rendements moyens de formation des produits issus de l'ozonolyse du MBO en condition sèche et en condition humide: comparaison à la littérature (LD : Limite de Détection).

Le rendement de production du formaldéhyde que nous avons trouvé est en accord avec les travaux de Fantechi, Jensen et al. 1998 et de Grosjean and Grosjean 1995, et vaut environ 45 %. Alvarado, Tuazon et al. 1999 en revanche trouvent une valeur sensiblement plus faible. En condition sèche, le formaldéhyde est coproduit avec l'intermédiaire de Criegee le plus gros, alors que HMPr est coproduit avec le plus petit (voir le mécanisme Figure 63). Ceci signifie que, contrairement aux intermédiaires de Criegee dissymétriques précédemment étudiés (Horie and Moortgat 1991, Grosjean, Grosjean et al. 1994, Atkinson, Tuazon et al. 1995, Grosjean and Grosjean 1998), la formation du plus gros intermédiaire de Criegee semble favorisée durant l'ozonolyse du MBO. On peut penser que cette stabilisation particulière provient de l'effet inductif attracteur du groupement alcool sur le carbone en alpha.

Concernant HMPr, les trois autres groupes suspectaient sa formation. mais ce travail est le premier à pouvoir quantifier sa production. Nous avons trouvé des rendements respectifs de 0,43 et 0,84 en conditions sèche et humide. La valeur plus élevée observée en condition humide s'explique par une production primaire additionnelle due à la décomposition du gros intermédiaire de Criegee en présence d'eau. Elle est par ailleurs confirmée par l'analyse à la PFBHA (voir Figure 59).

La production d'acétone présente quant à elle une très grande variabilité (voir Tableau 38). Ces différences peuvent être dues à la difficulté de mesurer l'acétone par spectrométrie infrarouge, l'acétone possédant une bande d'absorption IR faible, située dans le domaine d'absorption de l'eau, et au rôle très important de l'humidité. En effet, nous avons observé que la production d'acétone disparaissait en condition humide. La voie de décomposition du gros Criegee, développée par Grosjean and Grosjean 1995, qui conduit à l'acétone, pourrait être annihilée en présence d'humidité. L'eau stabiliserait la liaison O-H du gros intermédiaire de Criegee. Cette liaison ne pourrait par conséquent plus être cassée pour former l'acétone. La présence d'une quantité infime d'eau est sans doute suffisante pour bloquer la décomposition du gros Criegee en acétone, ce qui expliquerait la grande variabilité de la production d'acétone au cours des expériences dites sèches. Par conséquent, dans les conditions naturelles usuelles (HR > 1 %), l'ozonolyse du MBO ne forme pas d'acétone.

Enfin, nous avons constaté une production d'acide formique et d'anhydride formique dans les seules expériences en condition sèche, et aucune en condition humide. Cette observation doit être rapprochée des mécanismes d'évolution maintenant couramment acceptés de décomposition des radicaux de Criegee en présence d'eau (Finlayson-Pitts and Pitts 2000) :



Dans le cas des expériences d'ozonolyse en présence d'eau, la voie (a) qui mène aux acides est minoritaire devant la voie (b) de décomposition des hydroperoxydes. Nos outils ne nous permettent pas de détecter directement les hydroperoxydes. Néanmoins, nous avons remarqué une augmentation importante de composés carbonylés (en particulier de HMP), qui pourrait provenir comme l'indique la réaction (c) d'une décomposition d'hydroperoxydes aux parois du réacteur (Neeb, Sauer et al. 1997, Sauer, Schäfer et al. 1999).

La Figure 63 schématise le mécanisme d'ozonolyse du MBO en condition sèche et en condition humide.

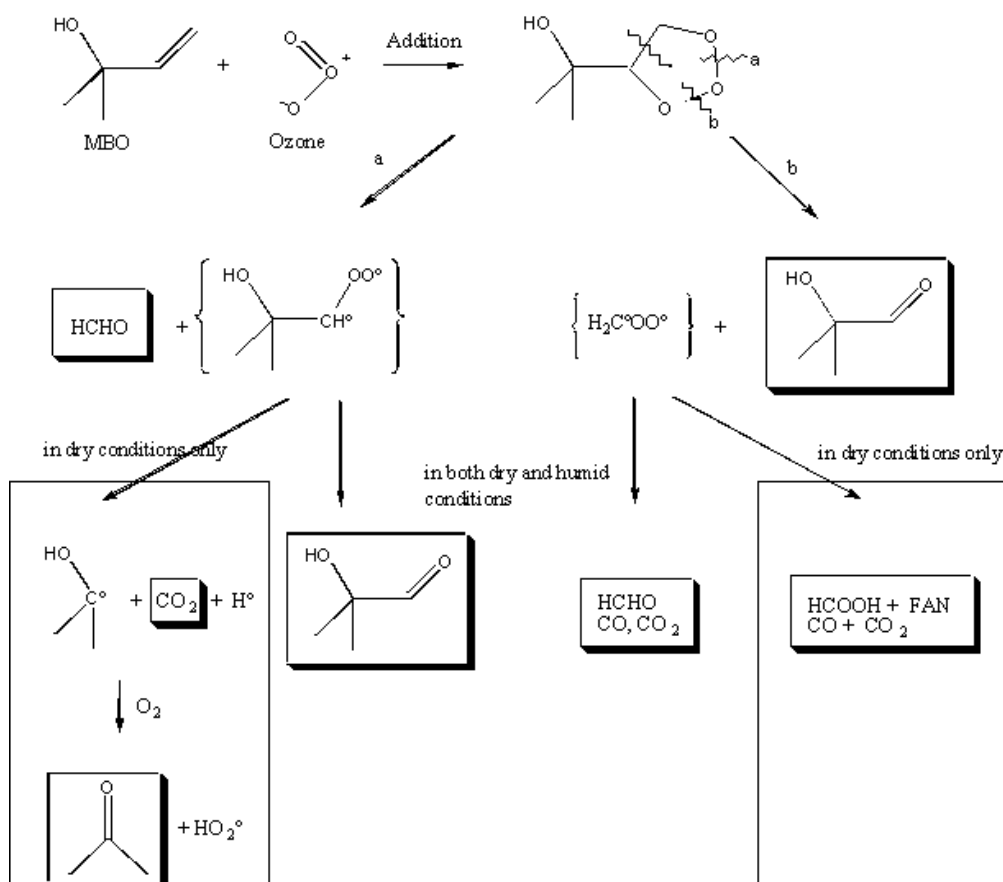


Figure 63 : Schéma d'ozonolyse du MBO en condition sèche et en condition humide. Les produits encadrés ont été détectés et quantifiés expérimentalement.

2.2.2 Mécanisme de l'attaque du MBO par les radicaux OH

Les radicaux alcoyles issus de la réaction entre un COV et le radical OH n'ont pas les mêmes états d'excitation selon que la réaction se produit en présence ou en absence de NO_x (voir chapitre 1). Les mécanismes n'étant pas identiques, nous avons souhaité étudier les deux cas pour la réactivité du MBO dans la troposphère.

2.2.2.1 Description des expériences

Six expériences ont été réalisées au LISA et à EUPHORE à 298 ± 2 K pour étudier le mécanisme de la réaction entre le MBO et les radicaux OH. Différentes sources de radicaux OH ont été choisies pour comparer l'influence de la présence ou de l'absence de NO_x : HONO et le n-propylnitrite au LISA (qui ne conduisent ni à l'acétone, ni au formaldéhyde, produits communs à la chimie du MBO), et H₂O₂ à EUPHORE. Les expériences sont détaillées dans le Tableau 41. Nous avons vérifié qu'aucune perte de réactifs n'avait lieu avant le début de l'irradiation.

Lieu	Date / Source d'OH	Concentrations initiales
Sans NO _x EUPHORE	21/05/03 Photolyse de H ₂ O ₂	[MBO] ₀ = 0,85 ppm [H ₂ O ₂] ₀ = 3,9 ppm
	23/05/03 Photolyse de H ₂ O ₂	[MBO] ₀ = 1,7 ppm [H ₂ O ₂] ₀ = 4,0 ppm
Avec NO _x LISA	07/02/03 Photolyse de HONO	[MBO] ₀ = 1,7 ppm [HONO] ₀ = 2,8 ppm
	25/03/03 Photolyse de HONO	[MBO] ₀ = 2,0 ppm [HONO] ₀ = 4,7 ppm
	26/03/03 Photolyse de HONO	[MBO] ₀ = 3,1 ppm [HONO] ₀ = 14,2 ppm
	03/03/04 Photolyse du n-propylnitrite	[MBO] ₀ = 1,2 ppm [HONO] ₀ = 3,8 ppm

Tableau 41: Conditions initiales des expériences d'oxydation du MBO par OH, en présence ou en absence de NO_x.

La courbe cinétique Figure 64 illustre le déroulement de ces expériences sur l'exemple du 26/03/03 au LISA, avec la photolyse de HONO comme source de radicaux OH.

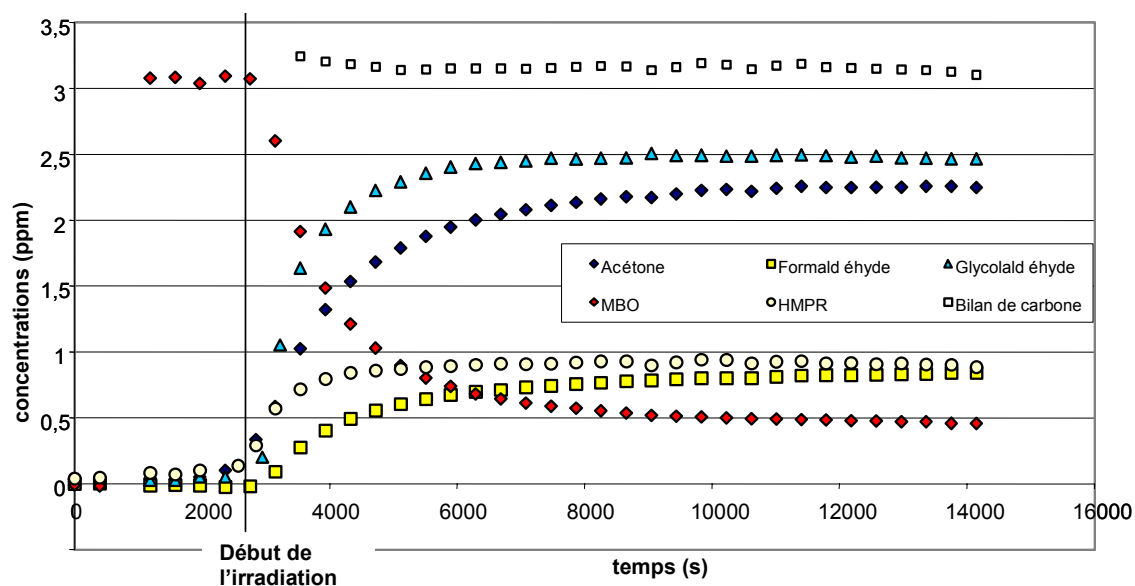


Figure 64 : Courbe cinétique de la réaction entre le MBO et OH du 26/03/03 (LISA, HONO).

2.2.2.2 Résultats

La phase gazeuse a été analysée par spectrométrie IRTF au LISA et à EUPHORE et la phase particulaire par un SMPS à EUPHORE.

2.2.2.2.1 Analyse spectrométrique des produits en phase gazeuse

Quatre composés carbonylés ont été identifiés et quantifiés par spectrométrie infrarouge pour la réaction entre le MBO et OH : l'acétone, le formaldéhyde, le glycolaldéhyde et HMPr. Un exemple de courbe [Produits] vs. $([MBO]_0 - [MBO])$ est tracé Figure 65. Les rendements de formation de produits sont déduits de la pente à l'origine.

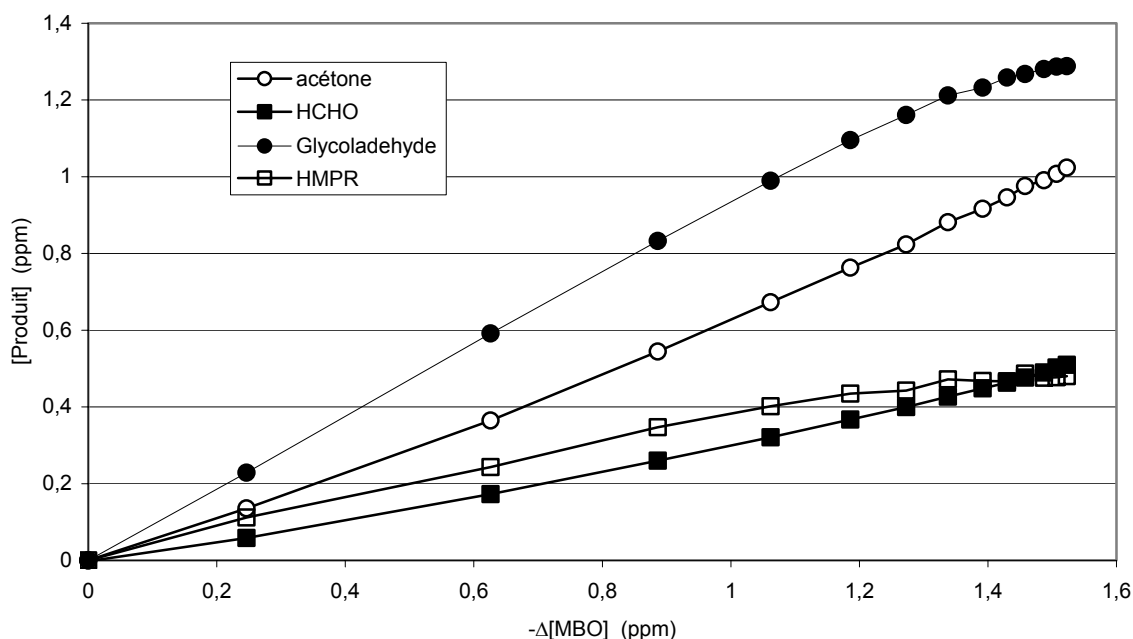


Figure 65 : Courbe de rendements de production pour une réaction entre le MBO et les radicaux OH (LISA, le 26/03/03).

Sur l'exemple de la Figure 65, les quatre produits carbonylés présentent une pente non nulle et sont donc des produits de première génération. Cependant, l'HMPr et le glycolaldéhyde ont un rendement qui diminue avec l'avancement de la réaction. A l'inverse les rendements de production de l'acétone et du formaldéhyde augmentent au fur et à mesure de l'avancement réactionnel. Des réactions secondaires entre l'HMPr et le radical OH pourraient donc être la source d'une production secondaire d'acétone et de formaldéhyde (voir paragraphe 3.2 page 157). De même l'avancement réactionnel est tel que la réaction du glycolaldéhyde avec OH est vraisemblablement une source de formaldéhyde dans le milieu réactionnel au cours de l'expérience du 26/03/03.

Les rendements des composés carbonylés détectés au cours de toutes les expériences sont récapitulés dans le Tableau 42.

Source d'OH / Produits	Acétone	Formaldéhyde	Glycolaldéhyde	HMPr
Nitrite de n-propyle / LISA	0,67 ± 0,08	0,45 ± 0,06	0,83 ± 0,17	0,33 ± 0,11
HONO LISA	0,66 ± 0,04	0,35 ± 0,03	0,66 ± 0,10	0,27 ± 0,06
	0,68 ± 0,04	0,34 ± 0,03	0,86 ± 0,10	0,37 ± 0,08
	0,68 ± 0,05	0,29 ± 0,03	0,76 ± 0,11	0,29 ± 0,06
H ₂ O ₂ EUPHORE	0,91 ± 0,28	0,16 ± 0,06	0,89 ± 0,24	0,20 ± 0,08
	0,75 ± 0,07	0,11 ± 0,02	0,75 ± 0,13	0,21 ± 0,06

Tableau 42: Rendements de formation des COVs issus des réactions du MBO avec OH et détectés par IRTF.

2.2.2.2 Production d'aérosols

Au cours des expériences menées à EUPHORE, entre le MBO et les radicaux OH issus de la photolyse de H₂O₂, aucune production significative d'aérosol n'a été observée.

2.2.2.3 Discussion

Les résultats des expériences en présence et en absence de NO_x sont moyennées et comparées aux données de la littérature respectivement dans le Tableau 43 et le Tableau 44.

2.2.2.3.1 Mécanisme en présence de NO_x

Produit	Rendements en présence de NO _x	Référence	Technique
Acétone	0,67 ± 0,05	Ce travail	IRTF
	0,52 ± 0,05	Ferronato, Orlando et al. 1998	IRTF
	0,58 ± 0,04	Alvarado, Tuazon et al. 1999	IRTF + CPG
Formaldéhyde	0,33 ± 0,08	Ce travail	IRTF
	0,35 ± 0,04	Ferronato, Orlando et al. 1998	IRTF
	0,29 ± 0,03	Alvarado, Tuazon et al. 1999	IRTF
Glycolaldéhyde	0,78 ± 0,20	Ce travail	IRTF
	0,50 ± 0,05	Ferronato, Orlando et al. 1998	IRTF
	0,61 ± 0,09	Alvarado, Tuazon et al. 1999	IRTF
	0,67 ± 0,11	Reisen, Aschmann et al. 2003	SPME
HMPr	0,31 ± 0,11	Ce travail	IRTF
	0,19 ± 0,07	Alvarado, Tuazon et al. 1999	CPG-DIF
	0,31 ± 0,04	Reisen, Aschmann et al. 2003	SPME*

Tableau 43: Rendements de formation des produits pour la réaction du MBO avec OH en présence de NO. (*SPME : Solid Phase MicroExtraction).

En présence de NO_x, l'ensemble de nos résultats est en bon accord avec la littérature. Seule la valeur du rendement de production de HMPr déterminée par Alvarado, Tuazon et al. 1999 est anormalement plus faible que la détermination de Reisen, Aschmann et al. 2003 et la nôtre. Pour expliquer cette différence, ces derniers suspectent que leur processus d'analyse (analyse CPG-DIF) ne soit pas efficace à 100% pour les composés hydroxylés.

Comme ce composé n'est pas disponible dans le commerce, Alvarado, Tuazon et al. 1999; Reisen, Aschmann et al. 2003 ont adopté une méthode de quantification indirecte de HMPr en assimilant le facteur de réponse à l'ionisation de flamme de HMPr à celui de composés similaires (respectivement celui du MBO×4/5 en CPG-DIF et celui de l'acétone en SPME). La mesure directe de la production de HMPr, après synthèse et calibration IRTF, plus juste que les méthodes indirectes n'a donc à ce jour été réalisée que dans ce travail de thèse.

D'autre part, cette étude présente l'avantage d'employer la même technique pour caractériser les quatre composés carbonyles détectés, ce qui assure une bonne cohérence entre les déterminations des rendements de production de ces produits.

Les rendements de production trouvés correspondent à 100% du bilan de carbone, de sorte qu'aucun autre produit primaire majeur n'est formé pendant la réaction du MBO avec OH en présence de NO. Ferronato, Orlando et al. 1998 et Reisen, Aschmann et al. 2003 suggèrent une formation additionnelle d'hydroxynitrate à cause de bandes d'absorption résiduelles infrarouge à 1290 et 1670 cm^{-1} . Dans notre cas, une faible absorption infrarouge est observée à 1290 cm^{-1} lorsque la source de radicaux OH est le n-propylnitrite, mais cette absorption n'est pas observée avec HONO. D'après nous, ces absorptions sont plutôt dues à la réactivité du nitrite utilisé comme source de radicaux OH qu'à la réactivité propre du MBO. Les rendements proches trouvés pour l'acétone et le glycolaldéhyde, et pour le formaldéhyde et HMPr laissent à penser que ces espèces sont co-produites deux à deux par la réaction du MBO avec OH.

L'ensemble de ces résultats nous amène au schéma réactionnel suivant :

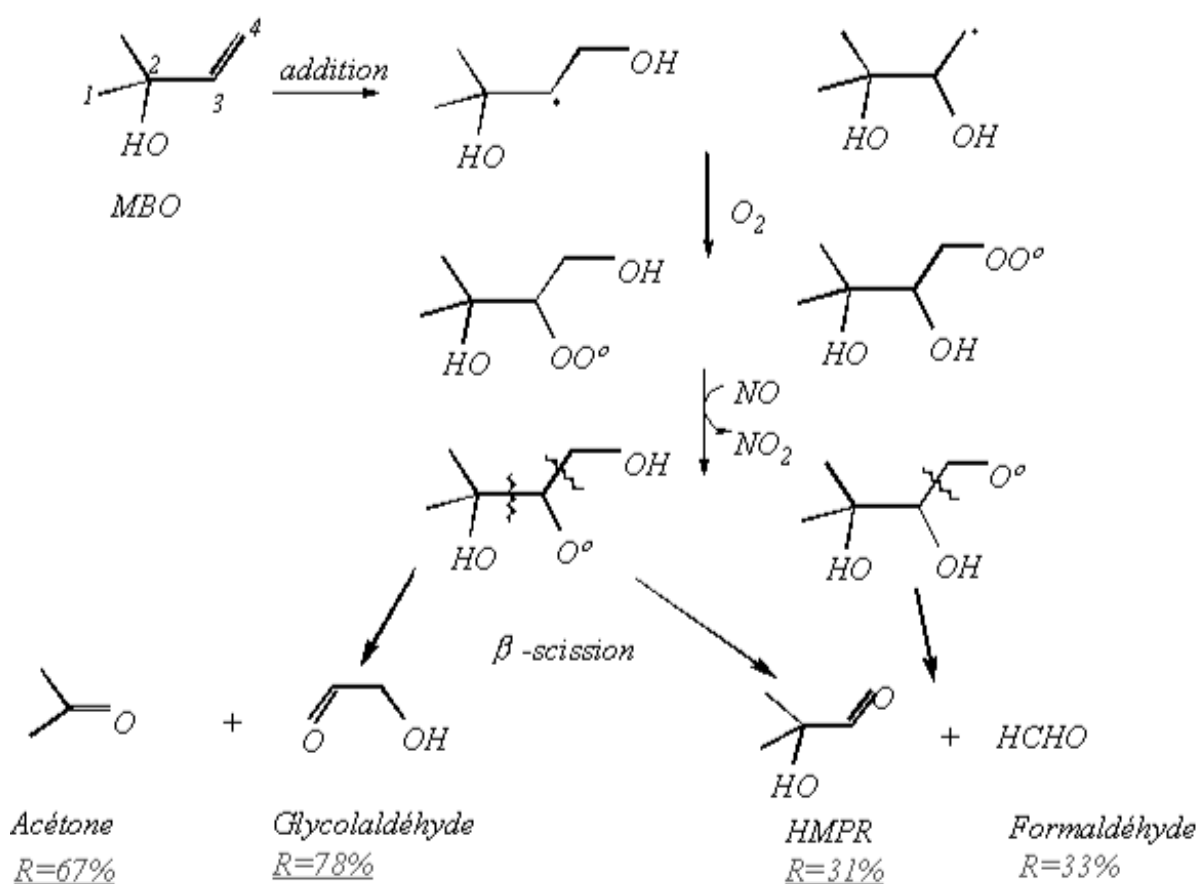


Figure 66 : Schéma d'oxydation du MBO avec les radicaux OH en présence de NO_x.

2.2.2.3.2 Mécanisme en absence de NO_x

Produit	Rendements en absence de NO _x	Référence	Technique
Acétone	0,76 ± 0,14	Ce travail Fantechi, Jensen et al. 1998	FTIR
	0,141 ± 0,002		FTIR
Formaldéhyde	0,12 ± 0,05	Ce travail Fantechi, Jensen et al. 1998	FTIR
	0,093 ± 0,033		FTIR
Glycolaldéhyde	0,79 ± 0,22	Ce travail Fantechi, Jensen et al. 1998	FTIR
	0,280 ± 0,028		FTIR
HMP _r	0,21 ± 0,07 Detected	Ce travail Fantechi, Jensen et al. 1998	FTIR Cartouches de DNPH

Tableau 44 : Rendements de formation des produits pour la réaction du MBO avec OH en absence de NO.

En absence de NO_x, la seule autre étude faite sur la réactivité du MBO est celle de Fantechi, Jensen et al. 1998. Nous sommes en accord seulement sur le rendement de production de formaldéhyde : $R_{\text{HCHO}} = 0,093 \pm 0,033$ dans le cas de Fantechi, Jensen et al. 1998 et $R_{\text{HCHO}} = 0,12 \pm 0,05$ dans le nôtre. Nous trouvons par contre des rendements beaucoup plus élevés pour l'acétone et le glycolaldéhyde, malgré l'utilisation de la même méthode d'analyse, l'IRTF. Aucune explication claire ne peut expliquer cette différence pour le moment. Les IBI employés pour caractériser l'acétone ne diffèrent en effet que de 10% entre les deux études. Et les IBI du glycolaldéhyde ne sont pas donnés dans la publication (communication privée de E. Tuazon).

Fantechi, Jensen et al. 1998 ont détecté l'HMP_r par des prélèvements sur cartouches de DNPH, mais n'ont pas pu le quantifier. Nous avons trouvé un rendement de production en IRTF de $R_{\text{HMP}_r} = 0,21 \pm 0,07$, compatible avec l'hypothèse que le formaldéhyde et l'HMP_r sont coproduits lors de la réaction entre le MBO et OH.

Le schéma suivant résume les résultats obtenus :

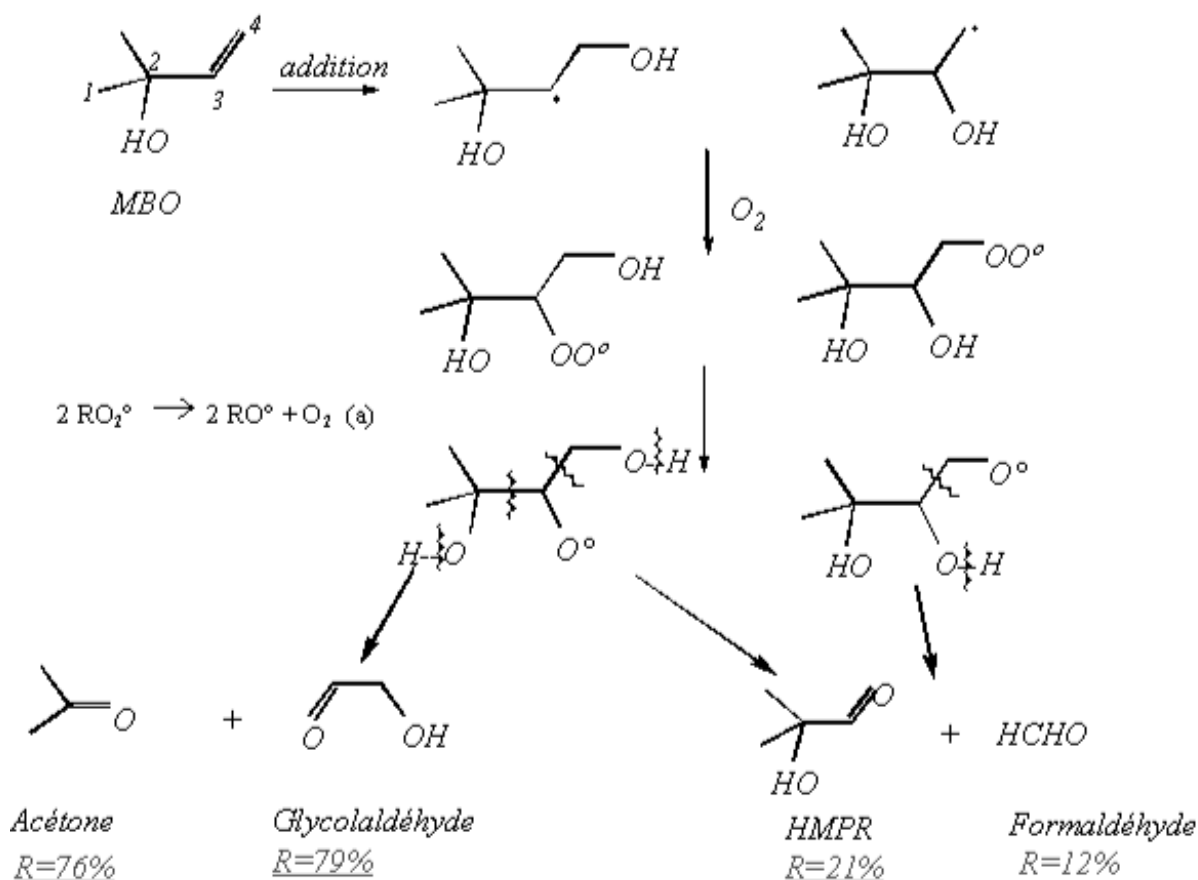


Figure 67 : Schéma d'oxydation du MBO avec les radicaux OH en absence de NO_x . (a) Horie, Crowley et al. 1990, Niki, Maker et al. 1982, Lightfoot, Roussel et al. 1991, Wallington, Gierczac et al. 1989

2.2.2.3.3 Comparaison des mécanismes avec et sans NO_x

Une légère différence existe entre les expériences menées avec et sans NO_x .

Dans les deux cas, en tenant compte des incertitudes, l'acétone et le glycolaldéhyde sont co-produits (comme montré également dans Alvarado, Tuazon et al. 1999 et Ferronato, Orlando et al. 1998), de même que le formaldéhyde et l'HMPr.

Cependant le rendement d'acétone et de glycolaldéhyde vaut environ 0,65 en présence de NO_x et environ 0,75 en leur absence. De la même manière, les rendements de production de HMPr et de formaldéhyde valent respectivement environ 0,35 et 0,15 en présence et en absence de NO_x . Les incertitudes sur les rendements moyens restent importantes et des expériences supplémentaires permettraient de savoir si les différences observées sont réellement significatives.

Nous déduisons de ces résultats que la voie réactionnelle qui produit l'acétone et le glycolaldéhyde est plus favorable que celle qui produit HMP_r et le formaldéhyde, et que cette tendance semble s'amplifier en l'absence de NO_x.

D'autre part, les radicaux OH s'additionnent sur la double liaison C=C, sur les carbones C₃ ou C₄, conduisant préférentiellement au radical le plus substitué. Mais l'HMP_r et le formaldéhyde étant communs aux deux voies d'évolution, nous ne pouvons pas déduire précisément les rapports de branchements des données sur les rendements de production.

3 Réactivité du 2-Hydroxy-2-méthylpropanal (HMPr)

L'hydroxyméthylpropanal est un produit majoritaire de l'oxydation du MBO, à la fois avec le radical OH, mais aussi avec l'ozone. Sa réactivité propre est pourtant mal connue, notamment parce que ce composé n'est pas commercial. Les efforts de synthèse, décrits dans le chapitre 2, ont permis d'étudier la dégradation de ce produit sous l'action de ses agresseurs diurnes, afin de comprendre plus complètement le devenir du MBO dans la troposphère.

Les réactions auxquelles cette espèce est soumise dans l'atmosphère sont la photolyse et la réaction avec les radicaux OH.

3.1 Etude cinétique

3.1.1 Cinétique de la photolyse de HMPr

3.1.1.1 Description de l'expérience de photolyse

L'étude de la photolyse du HMPr a été menée dans la chambre de simulation d'EUPHORE pour soumettre le composé à une irradiation naturelle. HMPr n'avait alors pas encore été synthétisé en laboratoire, c'est pourquoi, à EUPHORE, il a été généré in situ par ozonolyse complète du MBO en phase gazeuse, dans le noir et en présence de cyclohexane comme scavenger de radicaux OH.

Une fois tout le MBO consommé, la chambre de simulation d'EUPHORE a été exposée au rayonnement solaire.

L'HMPr précédemment formé a alors disparu selon deux processus simultanés : l'effet de dilution caractéristique de la chambre de simulation d'EUPHORE (voir chapitre 2) et la photolyse de ce composé aldéhydique. Les détails de l'expérience sont donnés dans le Tableau 45. Les conditions d'ensoleillement étaient bonnes et stables au cours de l'expérience. Ainsi, la valeur de la constante de photolyse du dioxyde d'azote, J_{NO_2} , a seulement décliné de $9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ entre 13h GMT et 15h GMT.

Latitude de la CSA d'EUPHORE	Date de l'expérience	Durée de l'expérience	Conditions atmosphériques	Mélange initial (ppm _v)
39° 29'	27 mai 2003	13h00-15h00 GMT	Ensoleillé P=1005,3 mbars T=293±2 K	[HMPr] ₀ =0,6 [Cyclohexane] ₀ =27

Tableau 45 : Conditions expérimentales de la photolyse de HMPr menée à EUPHORE, le 27 mai 2003.

3.1.1.2 Résultats et discussion

La photolyse du HMPr est caractérisée par la fréquence de photolyse J_{HMPr} (s^{-1}). Le phénomène de dilution dans la chambre de simulation d'EUPHORE est quant à lui caractérisé par la constante cinétique de dilution τ (s^{-1}). Les conditions d'ensoleillement étant stables

pendant les deux heures de photolyse, nous pouvons supposer que la fréquence J_{HMPPr} était relativement constante pendant cette période.

Dans ce cas, l'équation cinétique de disparition du HMPPr dans la CSA d'EUPHORE peut être intégrée comme suit :

$$-\frac{d[\text{HMPPr}]}{dt} = (J + \tau)[\text{HMPPr}] \Rightarrow \text{Ln} \left[\frac{[\text{HMPPr}]_0}{[\text{HMPPr}]_t} \right] = (J + \tau)(t - t_0)$$

Le tracé de $\text{Ln}([\text{HMPPr}]_0/[\text{HMPPr}]_t)$ en fonction du temps conduit alors à une droite de pente $J_{\text{HMPPr}} + \tau$.

Le traceur de dilution, SF_6 , disparaît dans la CSA selon l'équation cinétique :

$$-\frac{d[\text{SF}_6]}{dt} = \tau[\text{SF}_6] \Rightarrow \text{Ln} \left[\frac{[\text{SF}_6]_0}{[\text{SF}_6]_t} \right] = \tau(t - t'_0).$$

De la même façon, nous avons tracé $\text{Ln}([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t)$ en fonction du temps et obtenu une droite qui passe par l'origine, de pente τ . Ces deux tracés sont donnés Figure 68. Les deux courbes sont des droites de pentes respectives $J_{\text{HMPPr}} + \tau = (2,5 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $\tau = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Nous en déduisons la valeur de $J_{\text{HMPPr}} = (1,0 \pm 0,4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Il s'agit à notre connaissance de la première détermination de la fréquence de photolyse de HMPPr sous conditions naturelles.

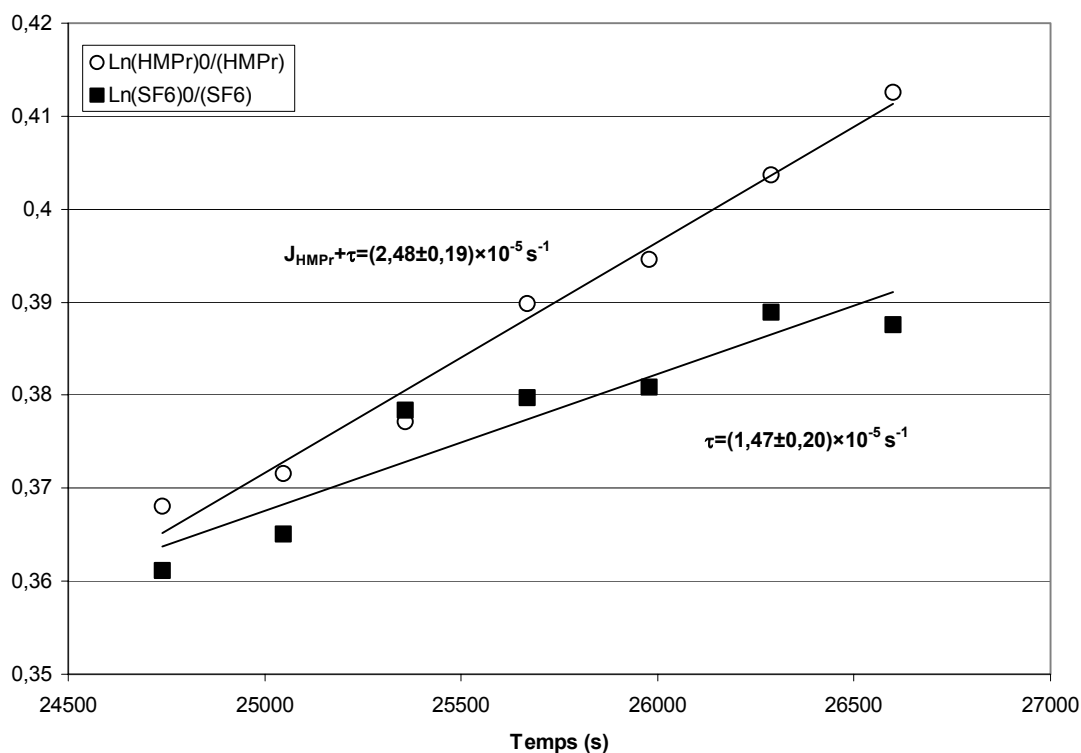


Figure 68 : Photolyse sous conditions naturelles de HMPPr dans la chambre de simulation d'EUPHORE. Les cercles blancs représentent $\text{Ln}([\text{HMPPr}]_0/[\text{HMPPr}]_t) = f(\text{Temps})$. Les carrés noirs représentent $\text{Ln}([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = f(\text{Temps})$. La différence entre les deux pentes donne la valeur de J_{HMPPr} .

3.1.2 Cinétique de la réaction de HMPPr avec le radical OH

3.1.2.1 Description des expériences

Deux expériences de cinétique relative ont été réalisées pour étudier la vitesse de la réaction entre HMPPr et les radicaux OH :

- l'une au LISA, avec l'isoprène comme composé de référence, de constante de réaction avec OH $k_{OH+isoprène} = (1,01 \pm 0,04) \times 10^{-10} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson 1997),
- L'autre à EUPHORE, avec comme composé de référence le n-butyléther, de constante de réaction avec OH $k_{OH+nBut} = (3,30 \pm 0,27) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Harry, Arey et al. 1999, détermination la plus récente).

Les conditions opératoires de ces expériences sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Chambre de Simulation	Source de radicaux OH	Mélange initial (ppm _v)	T (K)	P (mbar)
LISA	Photolyse de HONO à 420 nm	[HMPPr] ₀ = 0,80 [Isoprène] ₀ = 0,32	295±2	Pression atmosphérique
EUPHORE	Photolyse de H ₂ O ₂ sous irradiation solaire	[HMPPr] ₀ = 0,48 [n-But] ₀ = 0,10 UA	293±2	

Tableau 46: Conditions des expériences de cinétique relative de la réaction HMPPr+OH.

3.1.2.2 Résultats et discussion

Du fait de la dilution, le traitement analytique des données de cinétique dans la chambre d'EUPHORE n'est pas le même que dans la chambre du LISA et nous avons dans un premier temps calculé la constante séparément pour chacune de ces deux expériences.

3.1.2.2.1 Résultats cinétiques obtenus au LISA

Nous avons vérifié qu'avec les radiations utilisées pour la photolyse de HONO, les concentrations d'isoprène et de HMPPr initiales restaient stables dans la chambre de simulation. Les deux espèces ne sont pas produit l'une de l'autre.

Leur seul puits dans le réacteur du LISA étant leur réaction avec OH, leurs concentrations sont liées par la relation (voir chapitre 2, paragraphe 3.1.1) :

$$\text{Ln} \frac{[\text{HMPPr}]_0}{[\text{HMPPr}]_t} = \frac{k_{OH+HMPPr}}{k_{OH+Isoprène}} \times \text{Ln} \frac{[\text{Isoprène}]_0}{[\text{Isoprène}]_t} \quad (1)$$

Le tracé de $\text{Ln}([\text{HMPPr}]_0/[\text{HMPPr}]_t)$ versus $\text{Ln}([\text{Isoprène}]_0/[\text{Isoprène}]_t)$ conduit à une droite (voir Figure 69) de pente $\frac{k_{OH+HMPPr}}{k_{OH+Isoprène}} = 0,135 \pm 0,014$. En additionnant les erreurs sur ce

rapport et sur la valeur de $k_{\text{OH}+\text{isoprène}}$, nous obtenons la valeur de $k_{\text{OH}+\text{HMPr}} = (1,4 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

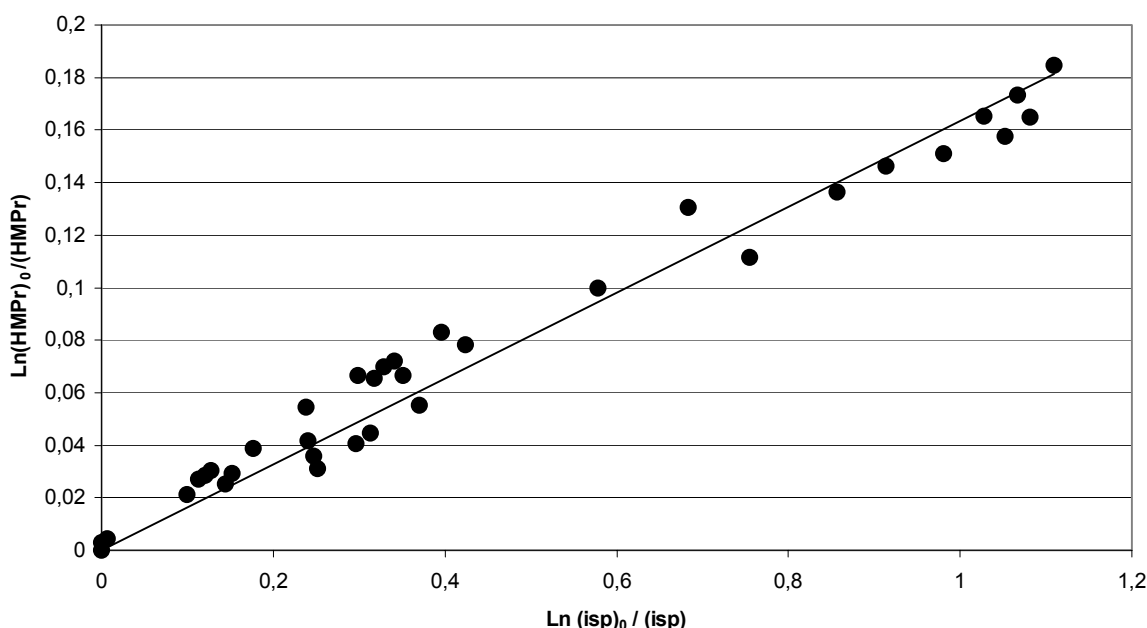


Figure 69 : Etude en cinétique relative de la réaction HMPr+OH, avec l'isoprène comme composé de référence (LISA).

3.1.2.2.2 Résultats cinétiques obtenus à EUPHORE

Dans la chambre d'EUPHORE, le composé de référence, le n-butyléther, disparaît à la fois par sa réaction avec OH et par dilution. Le HMPr disparaît par sa réaction avec OH, par dilution et par photolyse. Les deux derniers phénomènes sont vraisemblablement négligeables devant la réaction avec OH aux vues des concentrations élevées en radicaux OH dans la chambre. Cependant nous avons préféré prendre en compte les trois procédés dans le système chimique.

Nous obtenons le système d'équations cinétique suivant :

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{HMPr}]}{dt} &= (k_{\text{OH}+\text{HMPr}}[\text{OH}] + \tau + J_{\text{HMPr}}) [\text{HMPr}] \\
 -\frac{d[\text{nBut}]}{dt} &= (k_{\text{OH}+\text{nBut}}[\text{OH}] + \tau) [\text{nBut}] \\
 -\frac{d[\text{SF}_6]}{dt} &= \tau [\text{SF}_6]
 \end{aligned}$$

Les conditions atmosphériques étaient ensoleillées et stables (J_{NO_2} décroît seulement de $9,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $8,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ entre 13h GMT et 15h GMT) et nous pouvons considérer J_{HMPr} comme une constante pendant la durée de l'expérience.

Après intégration du système ci-dessus, nous obtenons la relation :

$$\begin{aligned} \ln \frac{[\text{HMPPr}]_0}{[\text{HMPPr}]_t} - (\tau + J_{\text{HMPPr}}) \times t &= \frac{k_{\text{OH}+\text{HMPPr}}}{k_{\text{OH}+\text{nBut}}} \times \left(\ln \frac{[\text{nBut}]_0}{[\text{nBut}]_t} - \tau \times t \right) \\ \Rightarrow \frac{1}{t} \times \ln \frac{[\text{HMPPr}]_0}{[\text{HMPPr}]_t} &= \frac{k_{\text{OH}+\text{HMPPr}}}{k_{\text{OH}+\text{nBut}}} \times \frac{1}{t} \times \ln \frac{[\text{nBut}]_0}{[\text{nBut}]_t} + \left(\tau + J_{\text{HMPPr}} - \frac{k_1}{k_3} \times \tau \right) \end{aligned}$$

En traçant $1/t \times \ln([\text{HMPPr}]_0/[\text{HMPPr}])$ versus $1/t \times \ln([\text{nBut}]_0/[\text{nBut}])$, nous obtenons une droite (voir Figure 70) de pente $k_{\text{OH}+\text{HMPPr}}/k_{\text{OH}+\text{nBut}} = 0,43 \pm 0,02$ et d'ordonnée à l'origine $\tau + J_{\text{HMPPr}} - k_{\text{OH}+\text{HMPPr}}/k_{\text{OH}+\text{nBut}} \times \tau = (1,2 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

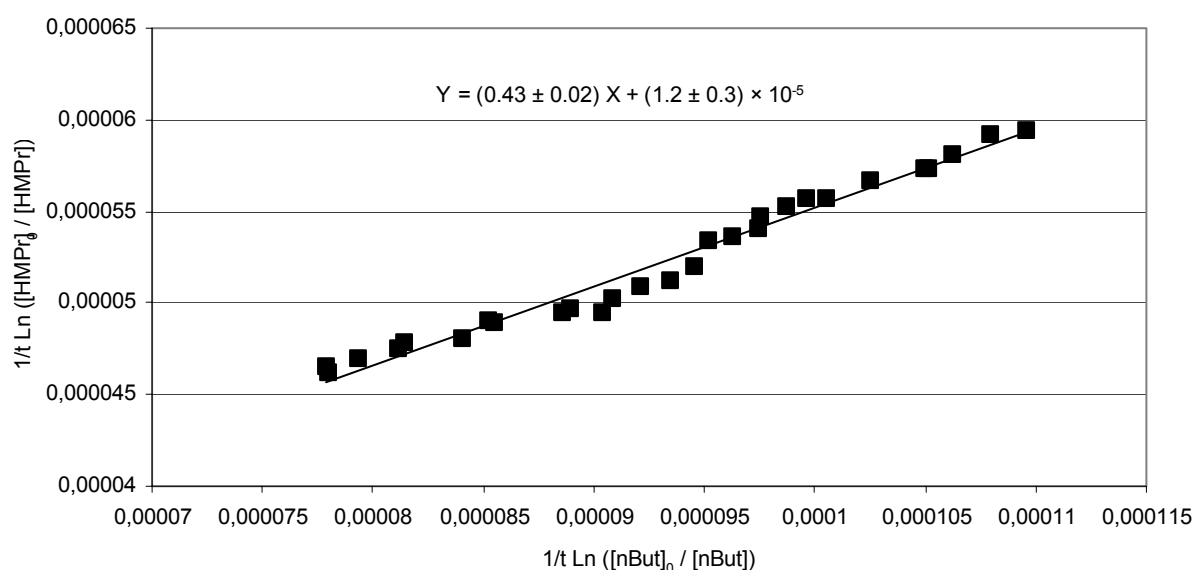


Figure 70: Etude en cinétique relative de la réaction HMPPr+OH, avec le n-butyléther comme composé de référence. Expérience réalisée à EUPHORE, corrigée par le facteur de dilution et par la photolyse de HMPPr.

Nous déduisons de la pente la valeur de la constante cinétique de la réaction HMPPr+OH, $k_{\text{OH}+\text{HMPPr}} = (1,4 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'incertitude sur la détermination de l'ordonnée à l'origine étant assez élevée, nous n'avons pas pu utiliser cette donnée pour calculer J.

3.1.2.2.3 Comparaison des deux déterminations, faites à EUPHORE et au LISA

Les deux expériences, réalisées au LISA et à EUPHORE avec deux sources de radicaux OH différentes et deux composés de référence différents conduisent à deux valeurs cohérentes : $k_{\text{OH}+\text{HMPPr}} = (1,4 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à EUPHORE, $k_{\text{OH}+\text{HMPPr}} = (1,4 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ au LISA.

La moyenne de ces deux déterminations nous donne :

$$k_{\text{OH+HMPr}} = (1,4 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Ce résultat est tout à fait en accord avec la récente publication de Baker, Arey et al. 2004, qui trouve également $k_{\text{OH+HMPr}} = (1,4 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en synthétisant HMPr in situ par réaction du MBO avec OH.

3.2 Etude des mécanismes de dégradation de HMPr dans la troposphère

Dans les conditions expérimentales de la photolyse de HMPr réalisée à EUPHORE, l'avancement réactionnel était insuffisant pour détecter la formation des produits. C'est pourquoi seul le mécanisme de la réaction de HMPr avec OH a pu être étudié.

Afin de comparer l'influence de la présence de NO_x sur le mécanisme, des expériences ont été réalisées au LISA et à EUPHORE en présence et en absence de NO_x respectivement.

3.2.1 Description des expériences

Quatre expériences ont été menées pour étudier le mécanisme de la réaction entre HMPr et OH, deux dans la chambre de simulation du LISA et deux dans celle d'EUPHORE. Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau 47.

Rappelons qu'au LISA (voir chapitre 2), HMPr est synthétisé préalablement puis est introduit dans la CSA en présence de formaldéhyde et d'acide formique, alors qu'à EUPHORE, HMPr est synthétisé in situ par ozonolyse complète du MBO dans le noir pour chaque expérience.

	Mélange initial (ppm _v)	Source de radicaux OH	T (K)	P (mbar)
LISA	[HMPr] ₀ = 0,80	HONO	298 ± 2	Pression atmosphérique
	[HMPr] ₀ = 0,65	Présence de NO _x	297 ± 1	
EUPHORE	[HMPr] ₀ = 0,54	H ₂ O ₂	295 ± 2	
	[HMPr] ₀ = 0,50	Absence de NO _x	295 ± 2	

Tableau 47 : Conditions initiales des expériences d'oxydation de HMPr par OH

A titre d'exemple, le déroulement d'une expérience est illustré par la courbe cinétique obtenue au cours de l'expérience du 28/05/03 réalisée à EUPHORE (voir ci-dessous).

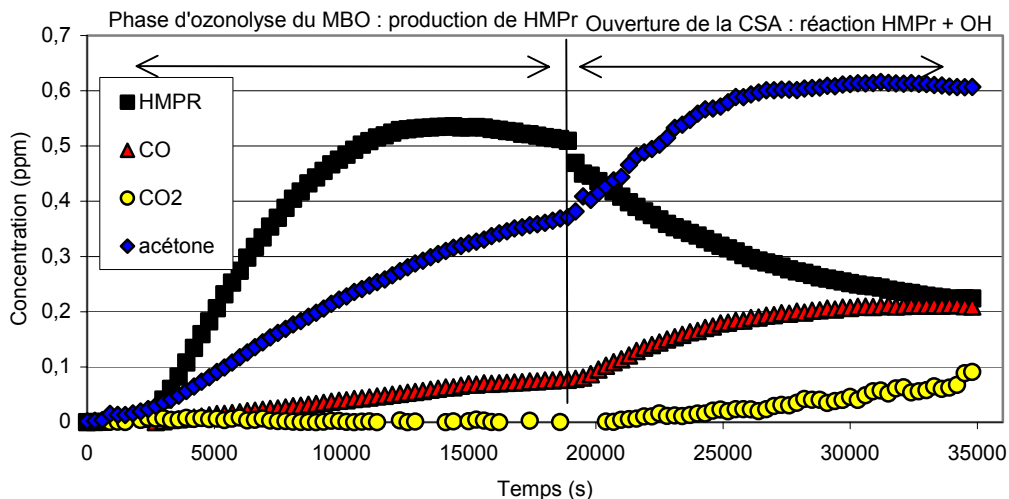


Figure 71 : Courbe cinétique obtenue pour une réaction entre HMPPr et le radical OH en absence de NO_x (EUPHORE, le 28/05/03)

3.2.2 Résultats et discussion

Une production d'acétone, de CO et de CO_2 a été observée au cours de chacune des expériences. Cependant les productions de monoxyde et de dioxyde de carbone n'ont pas pu être attribuées à la réaction HMPPr+OH car ces composés sont également simultanément produits par la réaction du formaldéhyde avec OH, formaldéhyde qui provient de la synthèse de HMPPr (voir chapitre 2).

3.2.2.1 Méthode utilisée au LISA

Dans la chambre du LISA, les rendements de production d'acétone ont été quantifiés par la pente initiale des courbes $[\text{Acétone}]$ vs. $([\text{HMPPr}]_0 - [\text{HMPPr}])$. Un exemple de relation linéaire obtenue est donné sur la Figure 72.

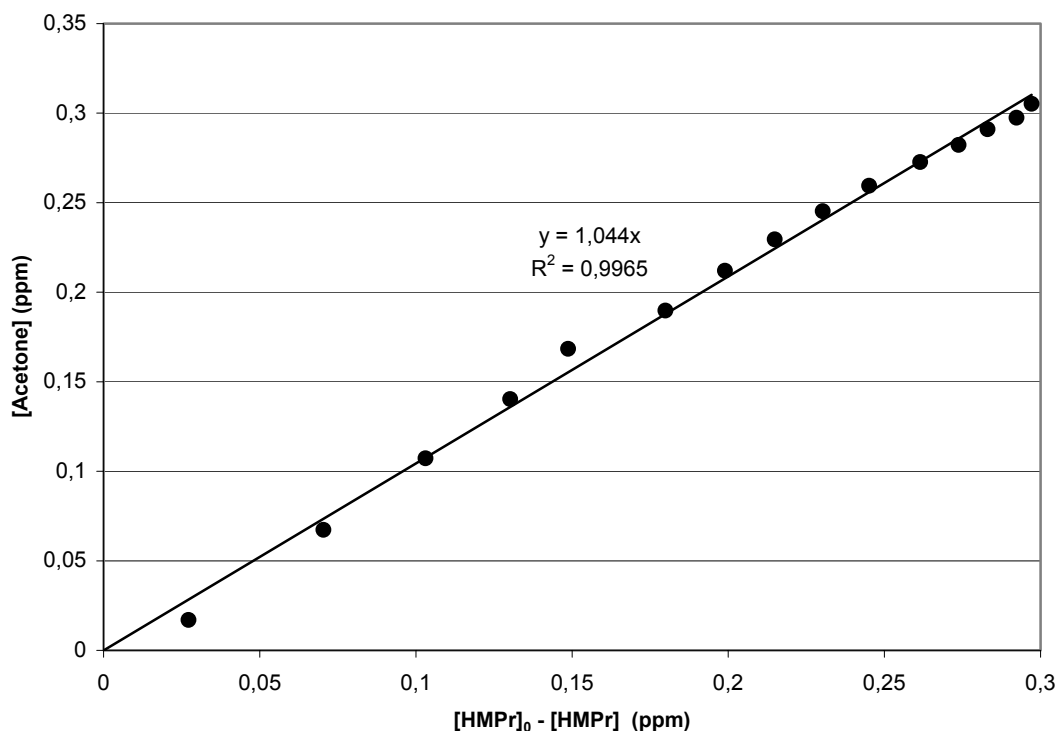


Figure 72 : Rendement de production d'acétone obtenu au LISA pour la réaction HMPPr+OH (le 19/05/04).

3.2.2.2 Méthode utilisée à EUPHORE

Dans la chambre de simulation d'EUPHORE, cette méthode n'est habituellement pas applicable car le mélange réactionnel est également soumis à la dilution et à la photolyse. Cependant les études cinétiques effectuées précédemment montrent que les processus de dilution et de photolyse de HMPPr sont cinétiquement négligeables devant la rapidité de la réaction HMPPr+OH. Nous pouvons donc réduire la disparition de HMPPr à sa seule réaction avec OH. De la même façon, nous pouvons restreindre la production d'acétone à la seule réaction HMPPr+OH, c'est-à-dire :

- négliger la disparition d'acétone par dilution et par la réaction acétone+OH ($k_{\text{acétone+OH}}=2.23 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K d'après DeMore, Sander et al. 1997)
- supposer que la réaction totale préalable MBO+O₃, qui a généré HMPPr dans la CSA d'EUPHORE, ne produise aucun autre composé que HMPPr dont la chimie produise de l'acétone dans la chambre.

Dans ce cas, la production d'acétone à EUPHORE se calcule de la même manière qu'au LISA, par un calcul des pentes initiales des courbes [Acétone] vs. ([HMPPr]₀-[HMPPr]). Un exemple de relation linéaire ainsi obtenue à EUPHORE est donné sur la Figure 73.

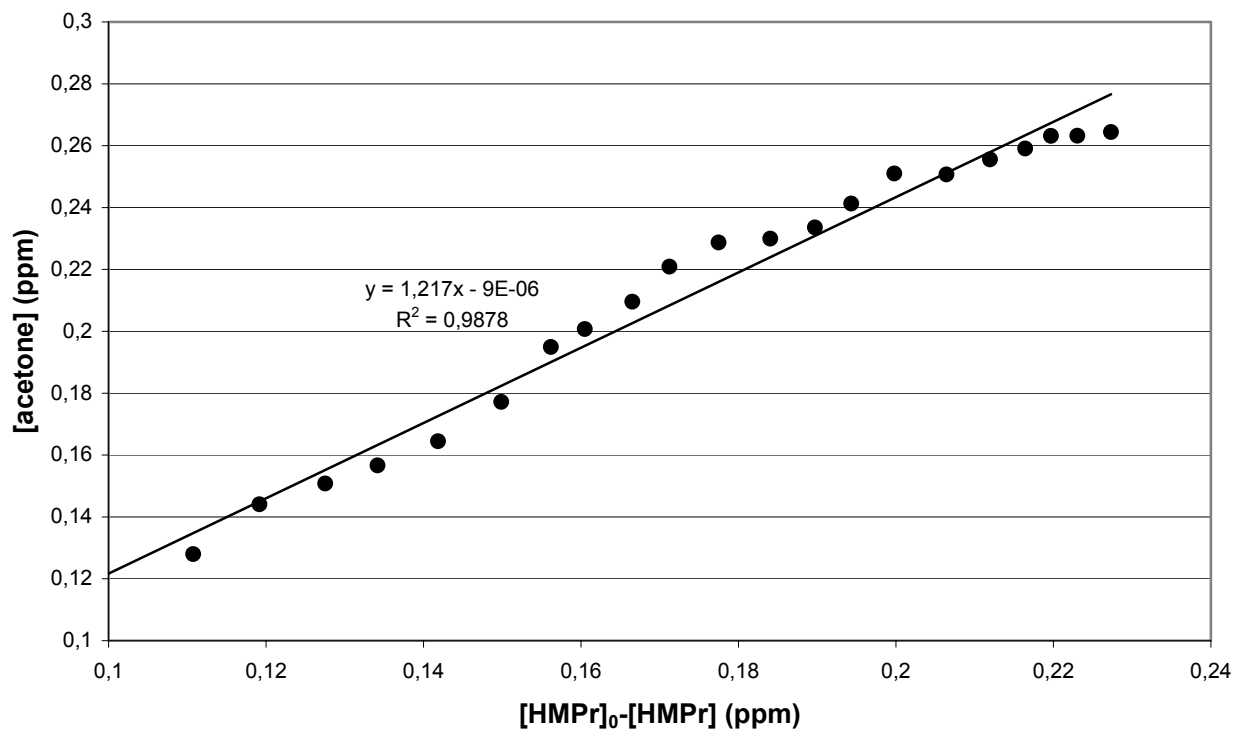


Figure 73 : Rendement de production d'acétone obtenu à EUPHORE pour la réaction HMPr+OH.

3.2.2.3 Résultats obtenus au LISA et à EUPHORE

Nous avons trouvé des rendements de production d'acétone très importants, de l'ordre de 100% pour les quatre expériences. Plus précisément, les rendements moyens obtenus sont les suivants :

$R_{\text{acétone}} = 1,06 \pm 0,06$ au LISA en présence de NO_x ,
 et $R_{\text{acétone}} = 1,10 \pm 0,26$ en absence de NO_x à EUPHORE.

Un schéma mécanistique est proposé

Figure 74 pour expliquer cette formation d'acétone. Elle se forme par deux voies possibles, soit une recombinaison directe du radical $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}-\text{C}^\circ=\text{O}$, soit par une réaction intermédiaire avec le dioxygène qui mène au radical peroxy $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{OO}^\circ$. Pour quantifier le rapport de branchement entre ces deux chemins, il faudrait connaître les rendements de production de CO et de CO_2 . Pour les raisons que nous avons citées plus haut, cela n'a pas été possible. Nous pouvons donc seulement conclure quant à une complète conversion de HMPr en acétone selon la réaction HMPr+OH. Aucune autre étude n'existe à l'heure actuelle sur ce sujet.

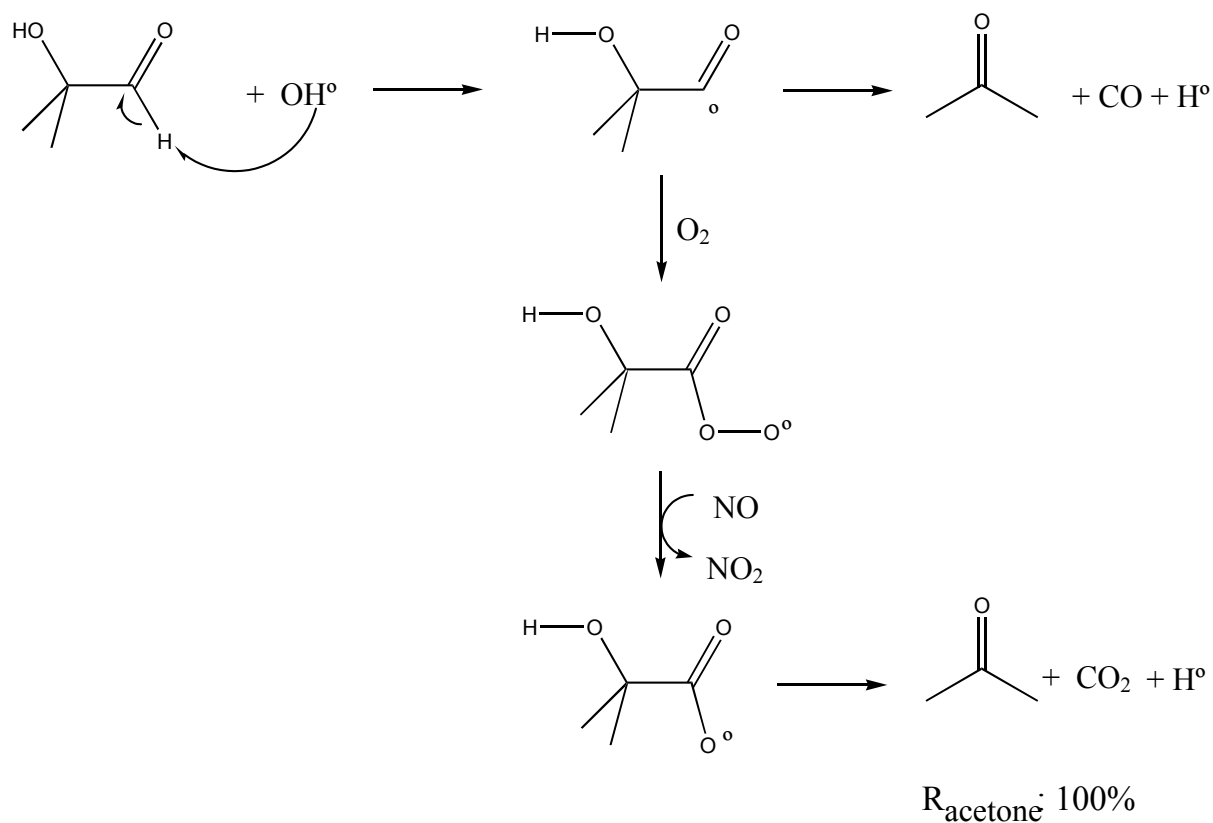


Figure 74 : Mécanisme de la réaction HMPr+OH. $R_{\text{acetone}} = 100\%$.

3.3 Conclusion

L'étude du mécanisme de HMPr avec le radical OH a montré que cette réaction était source d'une production efficace d'acétone ($R=100\%$). Ce résultat confirme l'observation faite lors de l'étude de la réaction du MBO avec OH qui avait montré aux forts avancements une diminution de la production d'HMPr au profit d'une augmentation de la production d'acétone. Grâce à cette étude, nous pouvons donc prévoir que la décomposition du MBO dans la troposphère pourrait être une source considérable d'acétone si les taux d'émission de MBO s'avéraient importants.

Chapitre 5 – Le devenir troposphérique du sabinène

Devenir Troposphérique du sabinène

L'approche expérimentale choisie pour l'étude de la réactivité troposphérique du sabinène est similaire à celle utilisée pour l'étude de la réactivité diurne du MBO. Afin de quantifier le devenir de cette espèce dans la troposphère, nous nous sommes intéressés aux vitesses de réaction d'ozonolyse et de réaction avec OH, ainsi qu'aux composés organiques produits en phase gazeuse, aux productions d'ozone et d'aérosols organiques.

Enfin, nous avons abordé les processus de dégradation propres à un COV majeur issu de l'oxydation primaire du sabinène, la sabinacétone, non commerciale (synthétisée préalablement au cours de ce travail, voir chapitre 2), afin d'avoir une vue d'ensemble du devenir chimique du sabinène dans la troposphère.

1 Simulation expérimentale de la dégradation du sabinène dans la troposphère

1.1 Description des expériences

Deux expériences de photo-oxydation réalistes du sabinène ont été menées dans la chambre de simulation d'EUPHORE pour évaluer son devenir global lorsqu'il est soumis au rayonnement solaire dans une atmosphère plus ou moins polluée en oxydes d'azote. Ainsi, 200ppb de sabinène ont été introduits dans l'enceinte à ciel ouvert d'EUPHORE en présence de 25 ou de 50ppb de monoxyde d'azote puis ont été soumis à une irradiation naturelle. Les conditions expérimentales sont explicitées en détail dans le Tableau 48.

Date	07 septembre 2004	08 septembre 2004
Concentrations Initiales	[Sabinène] ₀ = 200ppb [NO] ₀ =50ppb	[Sabinène] ₀ = 200ppb [NO] ₀ =25ppb
Ensoleillement	Nuageux/éclaircies	éclaircies fréquentes
JNO ₂ (s-1)	$(5,7\pm 2,0)\times 10^{-3}$	$(7,0\pm 1,5)\times 10^{-3}$
Durée d'irradiation	4,5h	6h
Paramètres physiques	P=1bar T=296±2K	P=1bar T=298±2K

Tableau 48: Conditions expérimentales des expériences de photo-oxydation du sabinène menées dans la chambre de simulation d'EUPHORE.

Un tracé caractéristique des courbes concentrations/temps obtenues est donné en Figure 75, qui illustre le déroulement d'une expérience de photo-oxydation du sabinène. Après introduction du sabinène et du monoxyde d'azote, la CSA est exposée au rayonnement solaire.

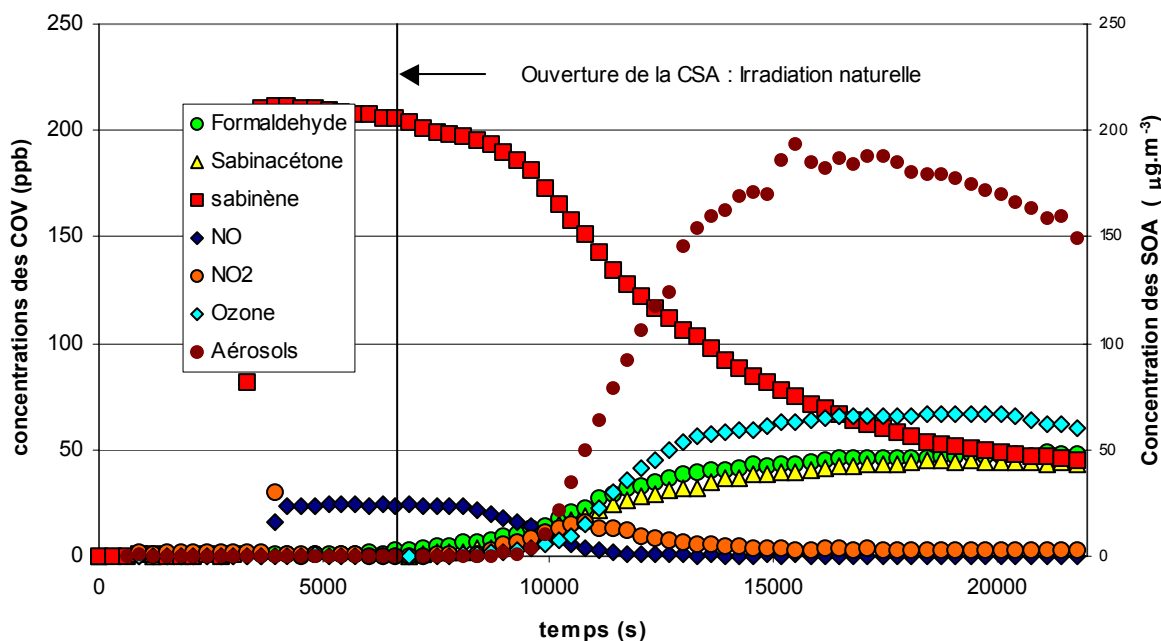


Figure 75: Expérience de photo-oxydation réaliste du sabinène (EUPHORE 08/09/04).

1.2 Résultats et discussion

1.2.1 Production de composés organiques volatils

L'analyse de la phase gazeuse nous a permis d'identifier la formation de trois composés carbonylés : le formaldéhyde, la sabinacétone et l'acétone. Les rendements observés sont donnés dans le Tableau 49. Du fait de la difficulté à mesurer l'acétone par IRTF (faible absorbance du composé), ce dernier n'a pu être quantifié lors de l'expérience du 07/09/04. Quant aux deux autres composés carbonylés, leurs rendements sont identiques d'une expérience à l'autre, c'est-à-dire selon la concentration initiale de 25 ou de 50ppb de NO_x . Pour la phase gazeuse, le bilan de carbone est donc déterminé à 23 ou 32% selon que l'on tienne compte ou non de la production d'acétone, quantifiée seulement pour une expérience.

Date	07 septembre 2004	08 septembre 2004
Formaldéhyde	$0,35 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,04$
Sabinacétone	$0,22 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,09$
Acétone	Non Détectée	$0,21 \pm 0,08$
Bilan de Carbone	$0,23 \pm 0,09$	$0,32 \pm 0,11$

Tableau 49 : Rendements de formation des composés carbonylés obtenus pour les expériences de photooxydation réalistes.

70% environ de la masse de carbone initiale n'a donc pas été identifiée avec l'étude de la seule phase gazeuse.

1.2.2 Production d'ozone

Les deux expériences conduisent à une production d'ozone inférieure à l'unité. Cette dernière correspond à plus d'un équivalent de sabinène consommé pour un équivalent d'ozone formé. Plus précisément, les rendements suivants ont été mesurés :

$\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{Sabinène}]=0,45$ pour $[\text{NO}]_0=25\text{ppb}$ le 08/09/04

$\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{Sabinène}]=0,74$ pour $[\text{NO}]_0=50\text{ppb}$ le 07/09/04.

Une différence de 60% a été observée sur les productions d'ozone entre les deux expériences. L'activité photochimique était la plus forte le 08/09/04, avec le cas du plus faible taux de NO_x (25 ppb). La production d'ozone la plus importante a donc eu lieu au cours de l'expérience la moins ensoleillée mais la plus riche en NO_x , celle du 07/09/04. Le taux de NO_x semble donc avoir une influence primordiale sur la production d'ozone pour la photo-oxydation du sabinène.

1.2.3 Production d'aérosols

Dans les premiers temps de l'expérience, aucune production d'aérosol n'est à noter. Par contre, au bout d'une heure de réaction, une formation considérable d'aérosols démarre et se poursuit jusqu'à la fin de l'expérience. Le diamètre des particules augmente de 90 à 200nm au cours des deux expériences (voir Figure 76).

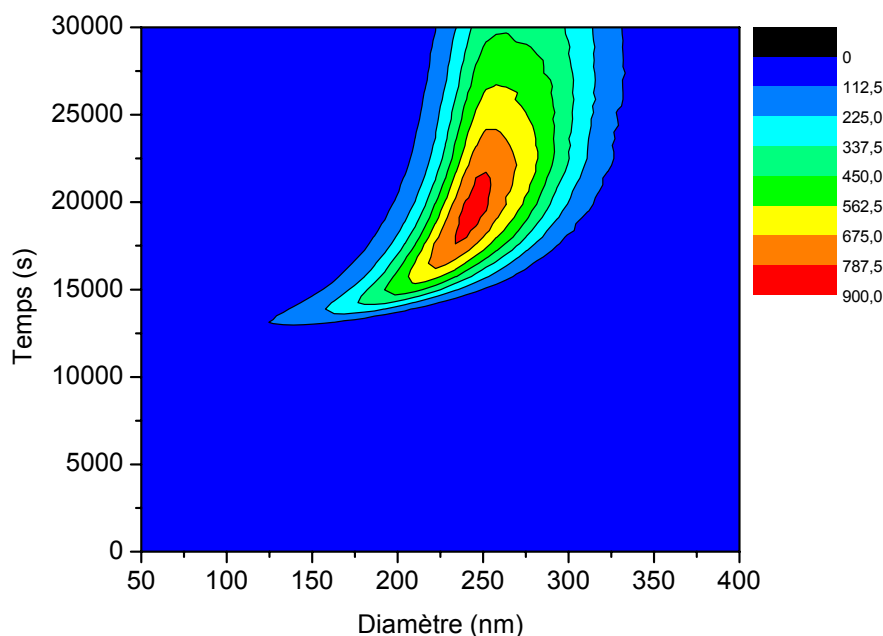


Figure 76: Production en nombre (particules/cm³) d'aérosols obtenue au cours d'une photo-oxydation réaliste du sabinène (EUPHORE 08/09/04).

Le rendement de production massique instantané (IAY, voir chapitre 2) est de $36 \pm 2\%$ et de $80 \pm 13\%$ respectivement pour les expériences du 7 et du 8 septembre 2004, en considérant une densité de 1 pour les aérosols (voir Figure 77).

Le rendement total Y de ces réactions (rapport de la masse d'aérosol apparue sur la masse de sabinène disparue) vaut 0,22 et 0,25 respectivement pour ces deux expériences.

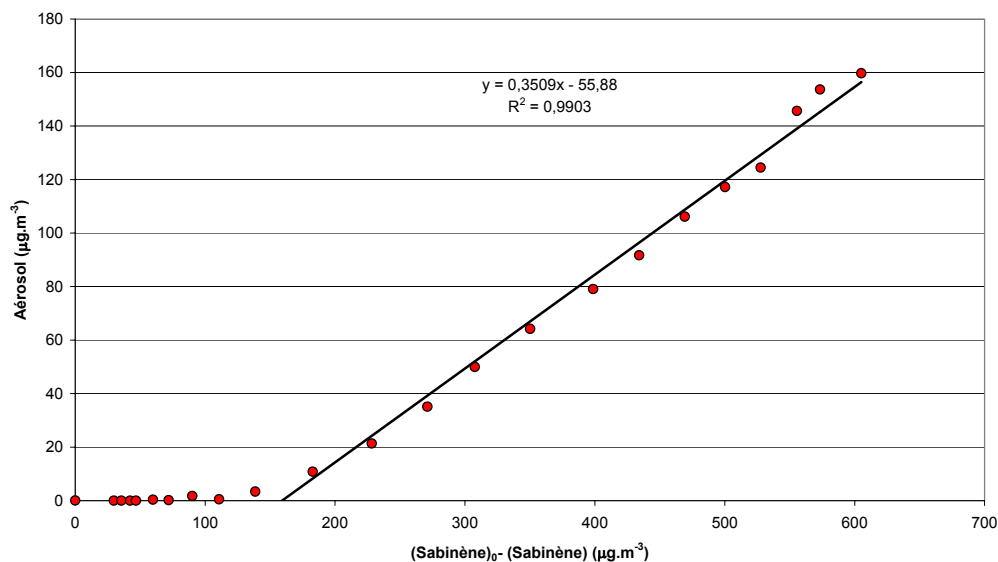


Figure 77: Rendement de production d'aérosol au cours d'une expérience de photo-oxydation réaliste (EUPHORE 08/09/04).

D'après la Figure 75, l'apparition des particules d'aérosols se produit simultanément à l'accumulation d'ozone dans la CSA. Nous pouvons donc conclure que la photo-oxydation du sabinène dans l'atmosphère conduit à une production importante d'aérosols qui serait encore une fois essentiellement causée par le phénomène d'ozonolyse.

2 Réactivité du sabinène

Afin de décorrélérer l'influence de chacune de ces deux réactions sur la dégradation du sabinène dans la troposphère, nous avons entrepris l'étude indépendante de l'ozonolyse et de la réaction du sabinène avec OH.

2.1 Etude cinétique

2.1.1 Cinétique de la réaction entre le sabinène et le radical OH

2.1.1.1 Description des expériences

Deux expériences de cinétique relative ont été réalisées pour étudier la vitesse de la réaction entre le sabinène et les radicaux OH. Le composé de référence choisi est l'isoprène de constante de réaction avec OH relativement bien établie, $k_{\text{OH}+\text{isoprène}} = (1,01 \pm 0,04) \times 10^{-10}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ (Atkinson 1997).

Les détails des conditions opératoires utilisées sont donnés dans le Tableau 50. Aucune perte aux parois ni phénomène de photolyse n'ont été observés en l'absence de réaction entre le sabinène et le radical OH.

Date/Lieu	27/11/03 Cork	28/11/03 Cork
Source de radicaux OH	Photolyse de H ₂ O ₂	Photolyse de H ₂ O ₂
Concentrations initiales (ppm)	[Sabinène] ₀ =1,96 [Isoprène] ₀ =2,15 [H ₂ O ₂] ₀ =0,66	[Sabinène] ₀ =3,92 [Isoprène] ₀ =2,94 [H ₂ O ₂] ₀ =1,10
Température (K)	294±1	295±1

Tableau 50: Conditions opératoires utilisées pour les expériences de cinétique relative du sabinène avec OH (référence isoprène).

2.1.1.2 Résultats

La régression linéaire du tracé $\text{Ln} \frac{(\text{Sabinène})_0}{(\text{Sabinène})}$ vs $\text{Ln} \frac{(\text{Isoprène})_0}{(\text{Isoprène})}$ pour ces deux expériences

conduit à la droite Figure 78 de pente $\frac{k_{\text{OH}+\text{Sabinène}}}{k_{\text{OH}+\text{Isoprène}}} = 1,21 \pm 0,02$. L'incertitude sur cette pente a

été calculée par la méthode de Brauers and Finlayson-Pitts 1997 comme précisé dans le chapitre 2. On en déduit la valeur $k_{\text{OH}+\text{Sabinène}} = (1,22 \pm 0,06) \times 10^{-10}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹.

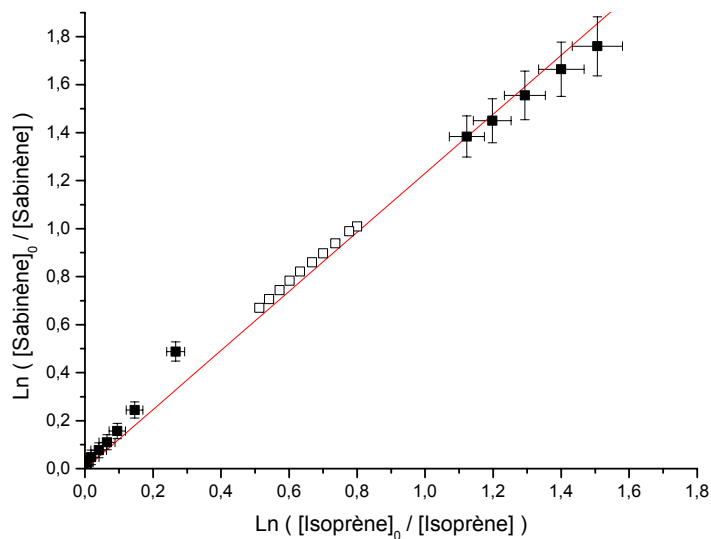


Figure 78: Cinétique relative de la réaction du sabinène avec OH, avec l'isoprène comme référence (les expériences du 27/11/03 et du 28/11/03 sont représentées en noir et en blanc respectivement).

2.1.1.3 Discussion

Cette détermination est à notre connaissance la seconde après celle d'Atkinson, Aschmann et al. 1990, qui trouve $k_{\text{OH+Sabinène}} = (1,17 \pm 0,05) \times 10^{-10} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, utilisant l'isoprène comme référence. Nos deux déterminations sont tout à fait en accord.

Il est intéressant de remarquer que cette constante est très élevée pour un composé doté d'une seule double liaison C=C.

2.1.2 Cinétique de la réaction entre le sabinène et l'ozone

2.1.2.1 Descriptions des expériences

Neuf expériences d'ozonolyse du sabinène ont été réalisées à Cork et au LISA qui ont permis d'étudier la vitesse de la réaction d'ozonolyse (voir détails des conditions opératoires dans le Tableau 51).

CO a été systématiquement utilisé pour piéger les radicaux OH formés par l'ozonolyse en phase gazeuse. Nous avons par ailleurs vérifié que le sabinène était stable dans la chambre de simulation avant tout ajout d'ozone.

Date/ Lieu	17/11/03 Cork	20/11/03 Cork	21/11/03 Cork	25/11/03 Cork	27/08/04 Créteil
Concentrations Initiales (ppm)	[Sab] ₀ =0,81 [O ₃] ₀ =1,54 [CO] ₀ =5000 [H ₂ O]<500	[Sab] ₀ =1,67 [O ₃] ₀ =1,43 [CO] ₀ =5000 [H ₂ O]<500	[Sab] ₀ =1,27 [O ₃] ₀ =1,34 [CO] ₀ =6000 [H ₂ O]=2000	[Sab] ₀ =0,88 [O ₃] ₀ =1,32 [CO] ₀ =5000 [H ₂ O]=2100	[Sab] ₀ =1,96 [O ₃] ₀ =0,82 [CO] ₀ =10000 [H ₂ O]<500
Température (K)	293±1	294±1	296±1	293±1	297±1
Date/ Lieu	12/10/04 Cork	13/10/04 Cork	26/10/04 Cork	27/10/04 Cork	
Concentrations Initiales	[Sab] ₀ =1,17 [O ₃] ₀ =1,32 [CO] ₀ =5000 [H ₂ O]<500	[Sab] ₀ =1,29 [O ₃] ₀ =0,76 [CO] ₀ =13000 [H ₂ O]<500	[Sab] ₀ =1,48 [O ₃] ₀ =1,52 [CO] ₀ =13000 [H ₂ O]=1700	[Sab] ₀ =1,46 [O ₃] ₀ =1,71 [CO] ₀ =13000 [H ₂ O]=2300	
Température (K)	293±1	294±1	293±1	297±2	

Tableau 51: Conditions expérimentales des ozonolyses du sabinène.

2.1.2.2 Résultats

Le tracé de la variation de la concentration en sabinène, $\delta(\text{sabinène})$ par rapport au produit $\delta t \times (\text{Sabinène}) \times (\text{O}_3)$, toutes expériences confondues, est donné en Figure 26, et montre une tendance linéaire conforme à la relation cinétique attendue, de pente $k_{\text{O}_3+\text{sabinène}} = (5,5 \pm 1,3) \times 10^{-17} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

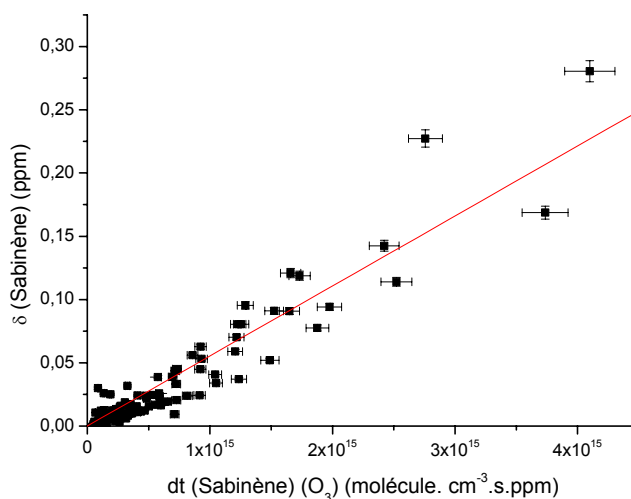


Figure 79: Courbe de cinétique absolue d'ozonolyse du sabinène, toutes expériences confondues.

La seule autre détermination de cette valeur a été réalisée par Atkinson, Aschmann et al. 1990, en cinétique absolue par suivi de la décroissance en ozone et dégénérescence de l'ordre en sabinène. Ils ont trouvé la valeur $k_{O_3+sabinène} = (8,1 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans ses expériences, ce groupe a utilisé le cyclohexane comme scavenger de radicaux OH à des concentrations de l'ordre de 800ppm. Il a mesuré l'ozone par chimiluminescence dont il a fait plusieurs ajouts de l'ordre du ppm et a déterminé la concentration en sabinène, initialement de 45ppm, par prélèvements et analyse en GC-FID.

Entre les expériences de cinétique absolue faites par Atkinson, Aschmann et al. 1990 et les nôtres, l'écart sur la détermination de la constante cinétique est de 30% et les valeurs ne se recouvrent pas tout à fait en tenant compte des barres d'incertitude sur ces données. Les différences notables entre nos deux techniques sont les concentrations initiales et le choix de l'espèce dont la décroissance est mesurée. En effet, Atkinson, Aschmann et al. 1990 ont travaillé en très fort excès de sabinène, dont ils ont supposé la concentration par la suite constante. Nous avons, quant à nous, travaillé à des concentrations initiales de l'ordre du ppm pour le sabinène, et mesuré sa concentration au cours du temps.

La très forte concentration initiale de sabinène, en présence d'ozone, conduit probablement dans le cas d'Atkinson, Aschmann et al. 1990 à une production importante de radicaux peroxy (RO_2 et HO_2) et d'aérosols qui peuvent être source d'une consommation supplémentaire d'ozone. Or c'est précisément la décroissance de l'ozone qu'Atkinson, Aschmann et al. 1990 mesurent et non les décroissances en sabinène et en ozone comme dans notre cas. Les données sur les cinétiques de disparition de l'ozone avec les radicaux peroxy et les particules organiques étant peu nombreuses, ces éventuelles disparitions supplémentaires de l'ozone ne peuvent être quantifiées. Cependant elles seraient cohérentes avec une surestimation importante de la constante cinétique dans le cas d'Atkinson, Aschmann et al. 1990. Nos résultats sont par ailleurs plus justes, mais assez imprécis. D'autres expériences seraient nécessaires pour lever cette indétermination sur $k_{O_3+sabinène}$.

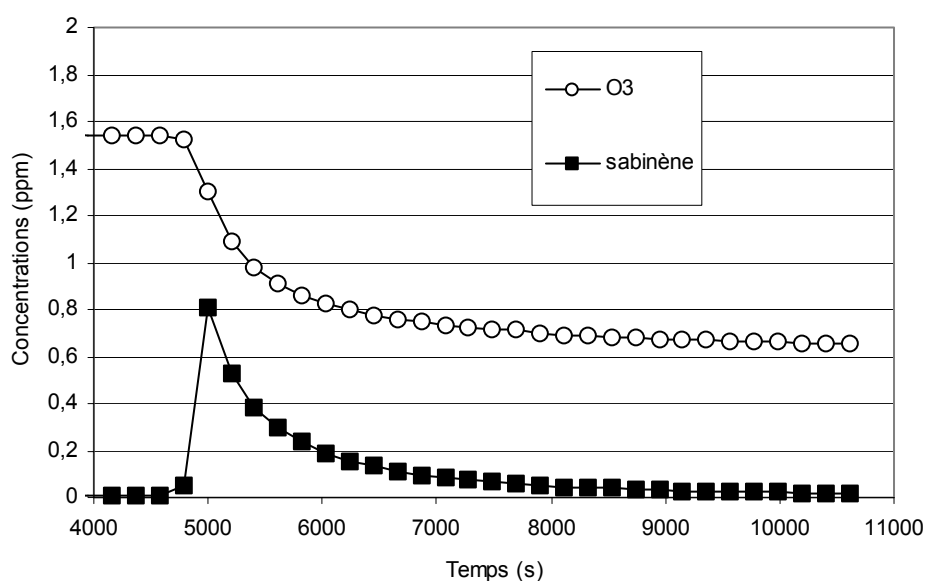


Figure 80 : Courbe cinétique d'une expérience d'ozonolyse du sabinène (le 17/11/03 au CRAC)

Comme nous pouvons le constater sur la figure ci-dessus, nous n'avons pas observé de consommation supplémentaire d'ozone par rapport au sabinène consommé :
 Sur l'exemple du 17/11/03, $\Delta O_3 \approx \Delta \text{Sabinène} \approx 0,8$ ppm.

2.2 Etude mécanistique

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux mécanismes de dégradation du sabinène avec les radicaux OH, en présence et en absence de NO_x , et avec l'ozone, en conditions humides et en conditions sèches.

2.2.1 Mécanisme de la réaction du sabinène avec le radical OH

2.2.1.1 Description des expériences

L'attaque du sabinène par les radicaux OH a été étudiée en présence de NO_x , au LISA en utilisant la photolyse de HONO comme source de radicaux et en l'absence de NO_x au CRAC en utilisant la photolyse de H_2O_2 pour générer OH. Les expériences sont détaillées dans le Tableau 52.

Source d'OH	Date/Lieu	Concentrations initiales
Sans NO_x Photolyse de H_2O_2	18/11/03 CRAC	$[\text{Sabinène}]_0 = 1,4$ ppm $[H_2O_2]_0 = 0,7$ ppm
	19/11/03 CRAC	$[\text{Sabinène}]_0 = 2,1$ ppm $[H_2O_2]_0 = 0,8$ ppm
Avec NO_x Photolyse de HONO	02/03/04 LISA	$[\text{Sabinène}]_0 = 1,6$ ppm $[\text{HONO}]_0 = 11$ ppm
	03/03/04 LISA	$[\text{Sab}]_0 = 2,5$ ppm $[\text{HONO}]_0 = 10$ ppm

Tableau 52: Conditions initiales des expériences d'oxydation du sabinène par OH, en présence ou en absence de NO_x .

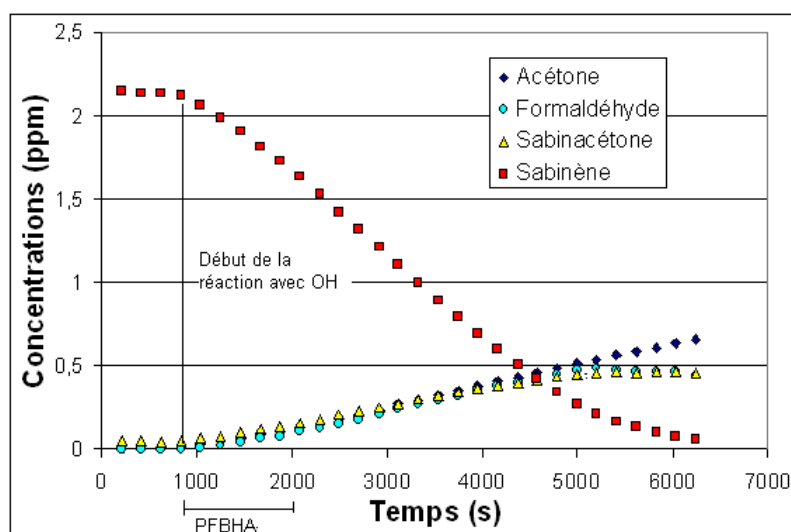


Figure 81 : Courbe cinétique de la réaction entre le sabinène et OH du 19/11/03 (CRAC, absence de NO_x).

La courbe cinétique relative à l'expérience du 19/11/03 est tracée ci-dessus à titre d'exemple pour illustrer le déroulement d'une réaction. Un prélèvement de 20 minutes est effectué au début de la réaction pour caractériser les produits carbonylés qui se forment selon la méthode de dérivation à la PFBHA décrite dans le chapitre 2.

2.2.1.2 Résultats

2.2.1.2.1 Analyse IRTF des produits formés en phase gazeuse

Avec la synthèse et la calibration en IR-TF de la sabinacétone, les concentrations temporelles du sabinène et du formaldéhyde, de l'acétone et de la sabinacétone, ont pu être mesurées par spectrométrie IRTF.

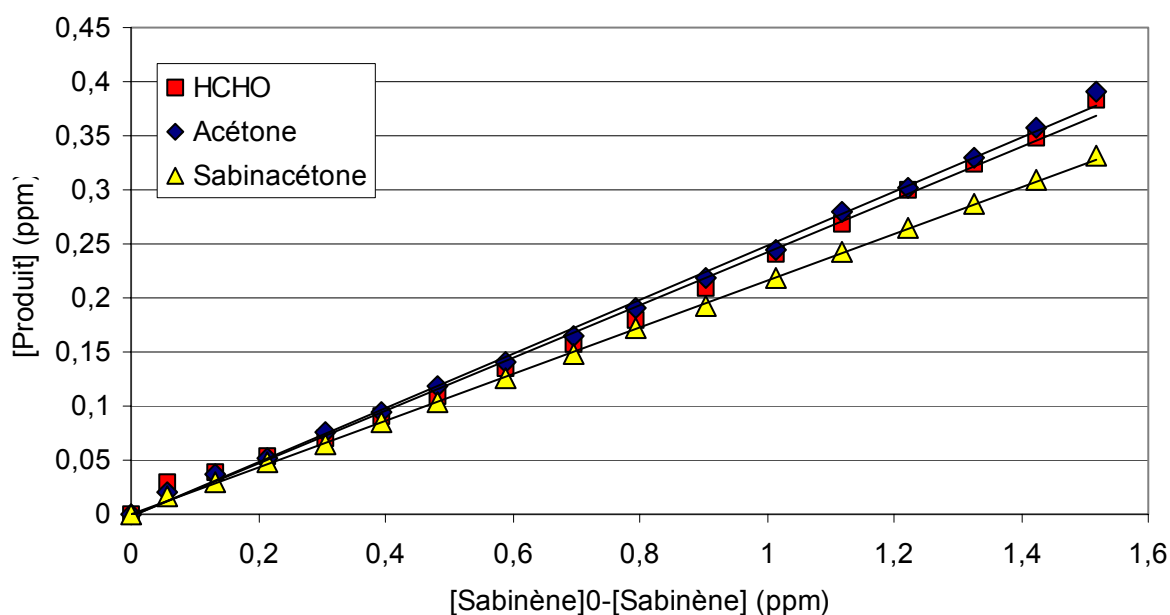


Figure 82 : Courbe de rendements obtenue pour l'expérience du 19/11/03 au CRAC.

La courbe de rendements Figure 82 indique que les trois produits carbonylés détectés par IRTF sont de type primaire. Les rendements obtenus pour ces composés au cours de toutes les expériences sont récapitulés dans le Tableau 53.

Expérience	Acétone	Formaldéhyde	Sabinacétone	Bilan de C
181103 sans NO _x	0,22 ± 0,05	0,30 ± 0,05	0,23 ± 0,06	0,30 ± 0,07
191103 sans NO _x	0,27 ± 0,05	0,25 ± 0,05	0,21 ± 0,06	0,30 ± 0,07
020304 avec NO _x	0,25 ± 0,05	0,31 ± 0,06	0,19 ± 0,05	0,28 ± 0,07
030304 avec NO _x	0,21 ± 0,05	0,25 ± 0,04	0,19 ± 0,05	0,26 ± 0,06
Moyenne des 4 expériences	0,24 ± 0,06	0,27 ± 0,06	0,20 ± 0,06	0,28 ± 0,10

Tableau 53: Rendements de formation des COVs issus des réactions du sabinène avec OH et détectés par IRTF.

Il n'y a aucune différence notable entre les expériences menées en présence et en absence de NO_x . C'est pourquoi nous avons moyenné les résultats des quatre expériences dans le Tableau 20, obtenant ainsi les rendements moyens $R_{\text{acétone}} = 0,24 \pm 0,06$, $R_{\text{HCHO}} = 0,27 \pm 0,06$ et $R_{\text{sabinacétone}} = 0,20 \pm 0,06$. En tenant compte de ces trois espèces quantifiées en spectrométrie IRTF, le bilan de carbone n'est résolu qu'à 28 %.

2.2.1.2.2 Analyses PFBHA des composés carbonylés produits

Des prélèvements sur les chambres de simulation du CRAC et du LISA, suivis d'une dérivatisation à la PFBHA - et d'une analyse en GCMS permettent de confirmer la production du formaldéhyde, de l'acétone et de la sabinacétone mesuré également par spectrométrie infrarouge. D'autre part, cette technique permet de mettre en évidence la formation de deux composés carbonylés supplémentaires, NI_1 et NI_2 (voir Figure 83). NI_2 est un isomère de la sabinacétone.

Un exemple de chromatogramme obtenu est donné Figure 83 et l'exploitation des spectres de masse en est donné dans le Tableau 54. Les composés non identifiés ont des pics très petits en comparaison des trois carbonylés principaux. Cependant on ne peut conclure quant à leur abondance car il se peut que leur réponse en spectrométrie de masse soit très faible (c'est le cas des dérivés PFBHA hydroxylés par exemple).

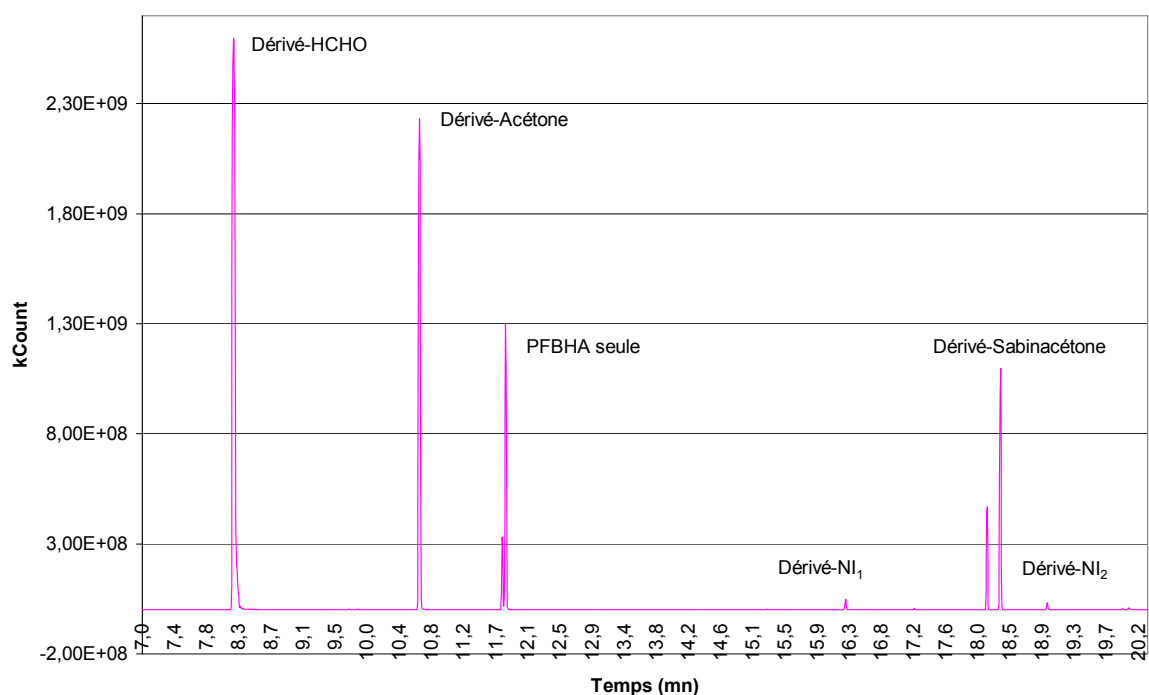


Figure 83 : Chromatogramme d'un prélèvement/Dérivatisation PFBHA obtenu au cours d'une réaction entre le sabinène et les radicaux OH réalisée au LISA le 02/09/04.

Temps de rétention (mn)	Pics caractéristiques en spectrométrie de masse (m/z)	Composé
8,2	181, MW+1=226	Formaldéhyde
10,7	181, MW+1=254	Acétone
16,3	181, MW+1 non déterminé	Carbonylé non identifié
18,1 + 18,3	181, MW+1=334	Sabinacétone
18,9	181, MW+1=334	Isomère de la sabinacétone

Tableau 54: Analyse du spectre de masse des espèces carbonylées détectées par dérivation PFBHA au LISA le 02-09-04.

2.2.1.3 Discussion

2.2.1.3.1 Espèces détectées et quantifiées en phase gazeuse par spectrométrie IRTF

Les rendements obtenus en spectrométrie IRTF pour le formaldéhyde, l'acétone et la sabinacétone sont reportés dans le Tableau 55.

Expérience	Acétone	Formaldéhyde	Sabinacétone	Bilan de C
Moyenne des 4 expériences	0,24 ± 0,06	0,27 ± 0,06	0,20 ± 0,06	0,28 ± 0,10
Hakola, Arey et al. 1994	ND	ND	0,17 ± 0,03	0,15 ± 0,03
Arey, Atkinson et al. 1990	ND	ND	0,17	0,15
Reissell, Harry et al. 1999	0,19 ± 0,03	ND	ND	0,06 ± 0,01

Tableau 55: Comparaison des rendements de formation pour la réaction sabinène+OH aux données de la littérature. (ND=Non Déterminé)

Deux équipes se sont déjà intéressées à la production de sabinacétone. Ainsi, Arey, Atkinson et al. 1990 a mis en évidence ce composé par analyse qualitative de son spectre de masse. Et Hakola, Arey et al. 1994 a pu l'identifier en RMN et par quantification en GC-FID. Dans les deux cas, un rendement de production de sabinacétone de 0,17 a été trouvé, mais la valeur de l'incertitude n'est pas précisée pour cette grandeur dans le travail de Arey, Atkinson et al. 1990. Ce rendement est un peu inférieur à notre détermination mais les résultats sont cohérents si l'on tient compte des marges d'erreur sur les déterminations expérimentales. D'autre part, notre travail est le seul qui s'appuie véritablement sur une calibration infrarouge de la sabinacétone.

La production d'acétone n'a été étudiée que dans la publication de Reissell, Harry et al. 1999. Ces derniers lui ont attribué un rendement de formation de 0,19±0,03, un peu inférieur à notre détermination, mais ces valeurs restent en accord en tenant compte des barres d'incertitude.

Notre étude est la première qui se veut la plus exhaustive possible, les autres s'étant focalisées sur la formation d'un composé donné, sabinacétone ou acétone. Nous avons travaillé avec la même méthode de caractérisation pour tous les composés identifiés, rendant les comparaisons de rendements de production homogènes. Néanmoins, le bilan de carbone de 28% ainsi trouvé est encore très incomplet.

2.2.1.3.2 Identification d'espèces en phase gazeuse, non révélées par la spectrométrie IRTF

Les analyses par PFBHA ont révélé la production de deux composés carbonylés en phase gazeuse, dont un isomère de la sabinacétone. La faible taille des pics chromatographiques correspondant laissent néanmoins présager d'une faible production en phase gazeuse de ces composés, qui ne peut expliquer les 72 % manquants dans le bilan de carbone.

Les mécanismes possibles de réaction entre le sabinène et les radicaux OH sont explicités Figure 84, Figure 86, et Figure 88. Les réactions de décomposition γ sont privilégiées devant les réactions d'arrachement d'hydrogène par O_2 car les chaînes carbonées des radicaux alcoxyles mis en jeu sont particulièrement longues et encombrées (Meunier 2004).

Ces mécanismes prévoient la formation d'espèces hydroxycarbonylées, polyfonctionnelles, vraisemblablement très peu volatils. En effet, nous savons grâce au travail de synthèse organique de la sabinacétone que ce composé est lui-même déjà très peu volatile. Il est donc hautement probable qu'une partie considérable de la masse de carbone manquante appartienne à la phase particulaire.

Malheureusement un disfonctionnement du SMPS du CRAC au cours de la campagne d'expériences menée en novembre 2003 a empêché notre étude de la production d'aérosols. Nous ne disposons donc que des données de la littérature sur ce sujet. Griffin, Cocker III et al. 1999 ont réalisé une série d'expériences en faisant varier la disparition de sabinène de 14 à 85 ppb. Le rendement de production d'aérosol a alors augmenté de $Y = 3$ à 15%. Dans les conditions de nos expériences, la disparition du sabinène est très supérieure et vaut de 1 à 2 ppm. D'après les observations de Griffin, Cocker III et al. 1999, nous pouvons supposer une production importante d'aérosols dans nos conditions, expliquant, du moins partiellement, que le bilan de carbone en phase gazeuse identifié par spectrométrie IRTF, soit faible.

2.2.1.3.3 Bilan des mécanismes de production du formaldéhyde, de la sabinacétone et de l'acétone

La production de sabinacétone et de formaldéhyde est expliquée facilement par les mécanismes classiques d'addition du radical OH sur la double liaison C=C du sabinène. L'addition se produit sur le carbone éthylénique extracyclique (carbone 2) ou intra-cyclique (carbone 1), menant après réaction avec l'oxygène et le monoxyde d'azote aux radicaux alcoxy 1 et 2 (voir Figure 85).

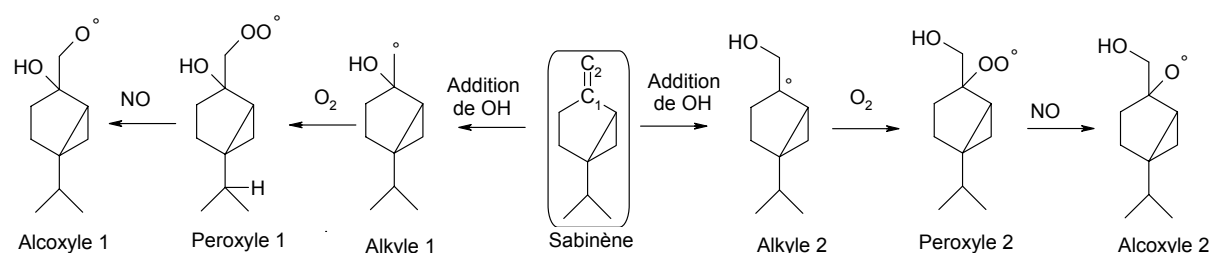


Figure 84 : Première étape de la réaction entre le sabinène et OH : production des radicaux alcoxy 1 et 2.

Selon le schéma Figure 85, la décomposition de l'alcoyle 1 peut alors être source de formaldéhyde et de sabinacétone.

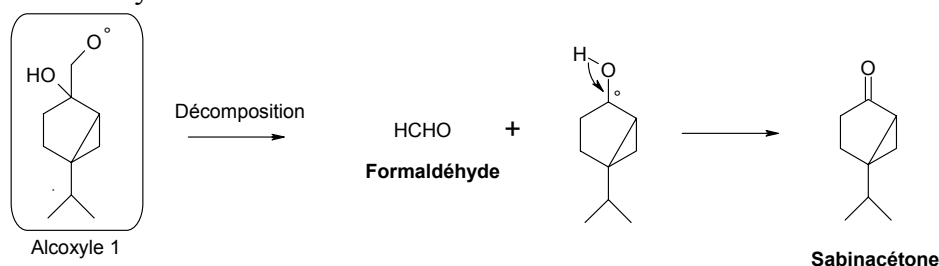


Figure 85 : Devenir de l'alcoyle 1 produit par réaction du sabinène avec OH.

La décomposition 3 du radical alcoyle 2 peut conduire de même à une production de formaldéhyde et de sabinacétone (voir Figure 86).

La production primaire de l'acétone est en revanche plus difficile à expliquer.

Nous pouvons ainsi envisager des voies de production d'acétone à partir des décompositions possibles de l'alcoyle 2 (voir Figure 86) :

- La décomposition 1 de l'alcoyle 2 est a priori peu favorable car elle a lieu sur le carbone du cycle le moins encombré. Si elle se produisait, il existerait néanmoins une voie de transfert d'hydrogène menant à une production d'acétone,
- La décomposition 2 conduit quant à elle sans doute majoritairement à un transfert d'hydrogène, non compatible avec la production d'acétone (voir chapitre 1, paragraphe 3.2.1.2 page 33). Néanmoins, le cycle à trois carbones est tendu, et des décompositions par cassure de ce cycle peuvent être envisagées (voir Figure 87). Dans ce cas, d'autres voies pourraient aboutir à une production d'acétone (voir Figure 88).

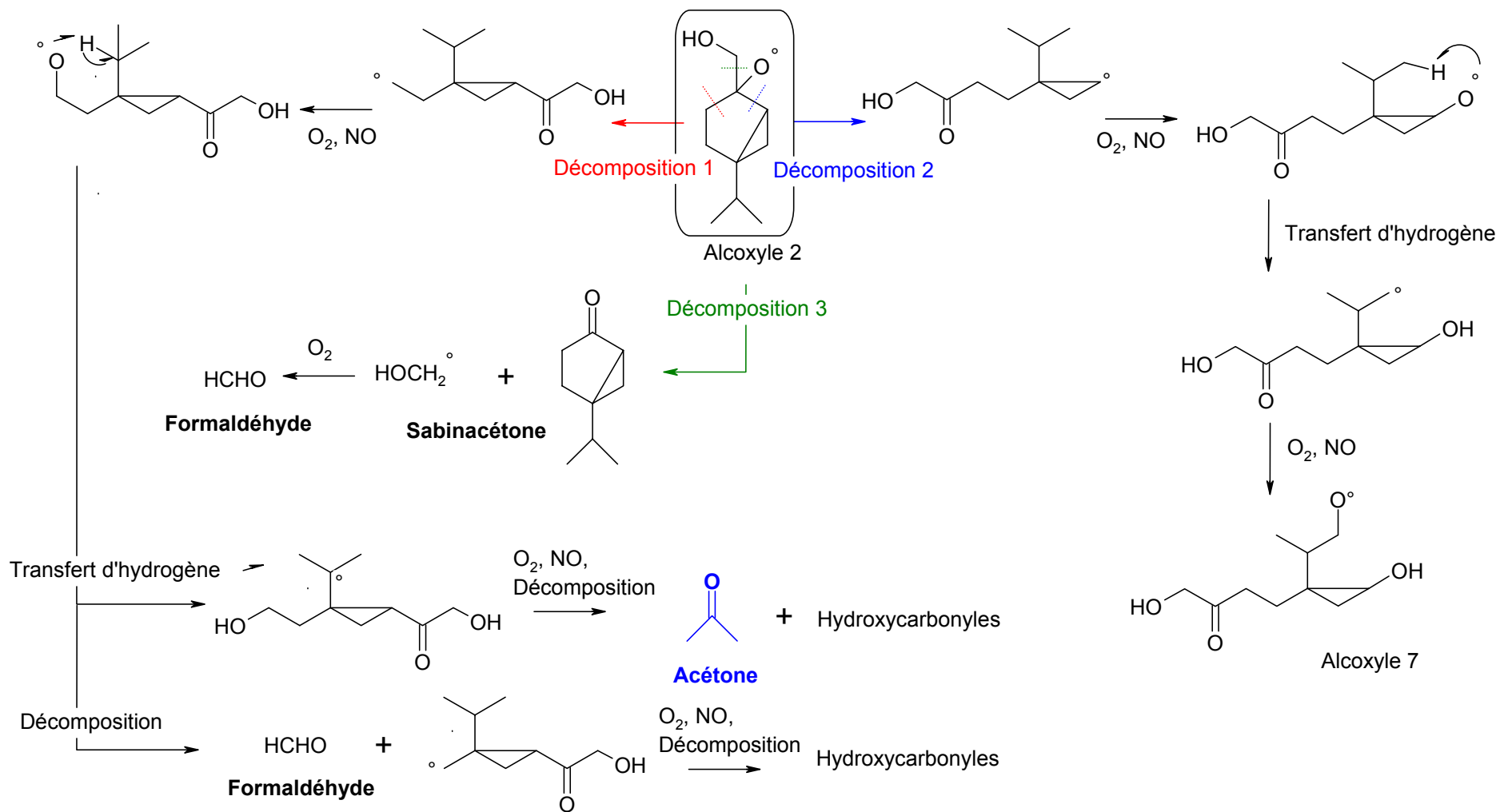


Figure 86 : Devenir de l'alcoyle 2 produit par réaction du sabinène avec OH .

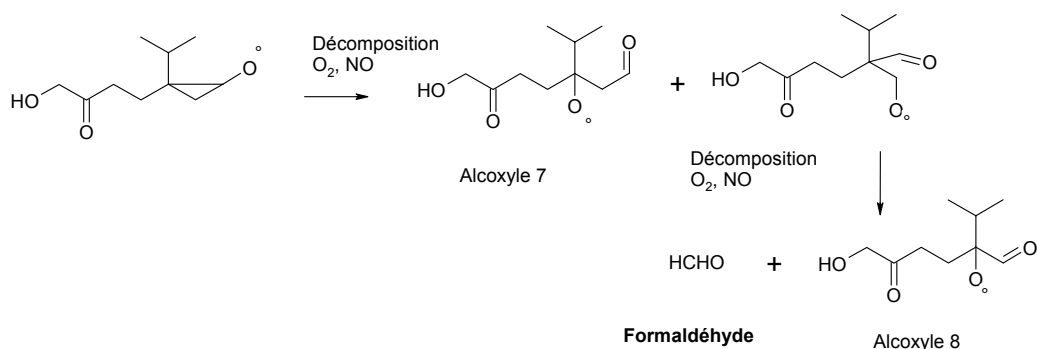


Figure 87 : Décompositions à partir du cycle à 3 carbones.

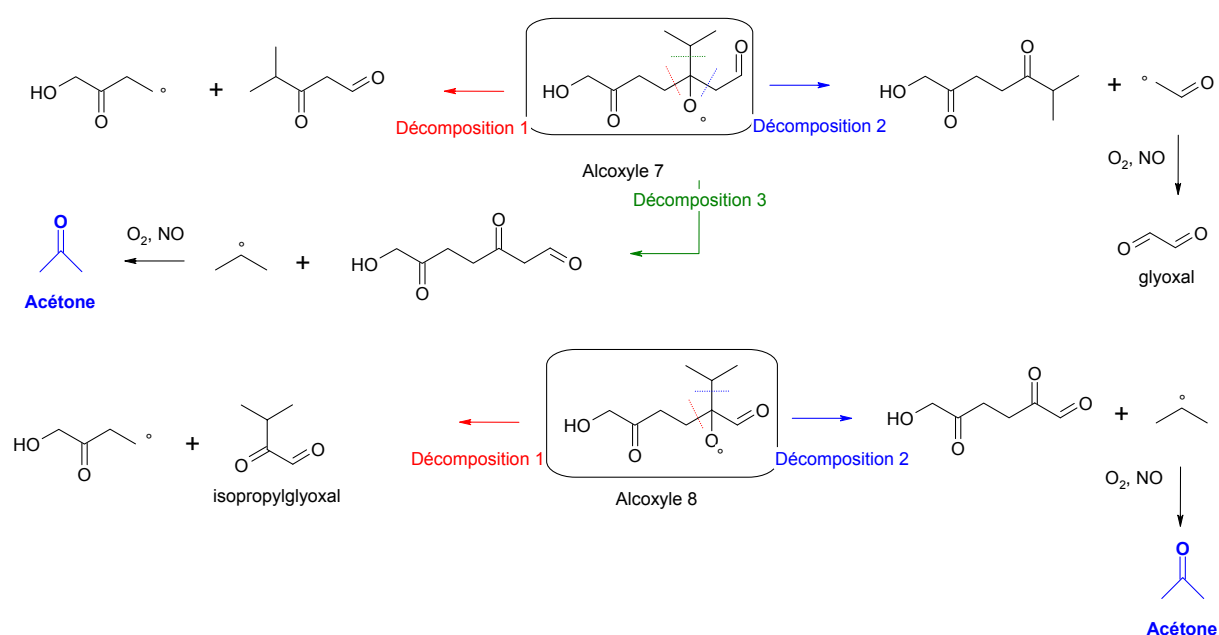


Figure 88 : Production d'acétone à partir des alcoyles 7 et 8, eux-mêmes produits par la décomposition 2 de l'alcoyle 2 (voir Figure 86).

Néanmoins toutes ces voies de production d'acétone sont assez improbables et ne semblent pas expliquer un rendement de production primaire d'acétone de $0,24 \pm 0,06$, comme observé expérimentalement.

Nous avons donc cherché d'autres mécanismes moins classiques pour expliquer ce phénomène, et avons ainsi imaginé une possibilité de voie plus directe de production d'acétone : une voie de formation issue d'un transfert d'hydrogène de part et d'autre du radical alcoyle 1 (voir Figure 89 et Figure 90).

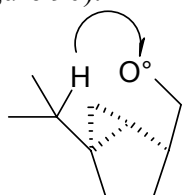


Figure 89 : Transfert d'hydrogène sur le radical alcoyle 1.

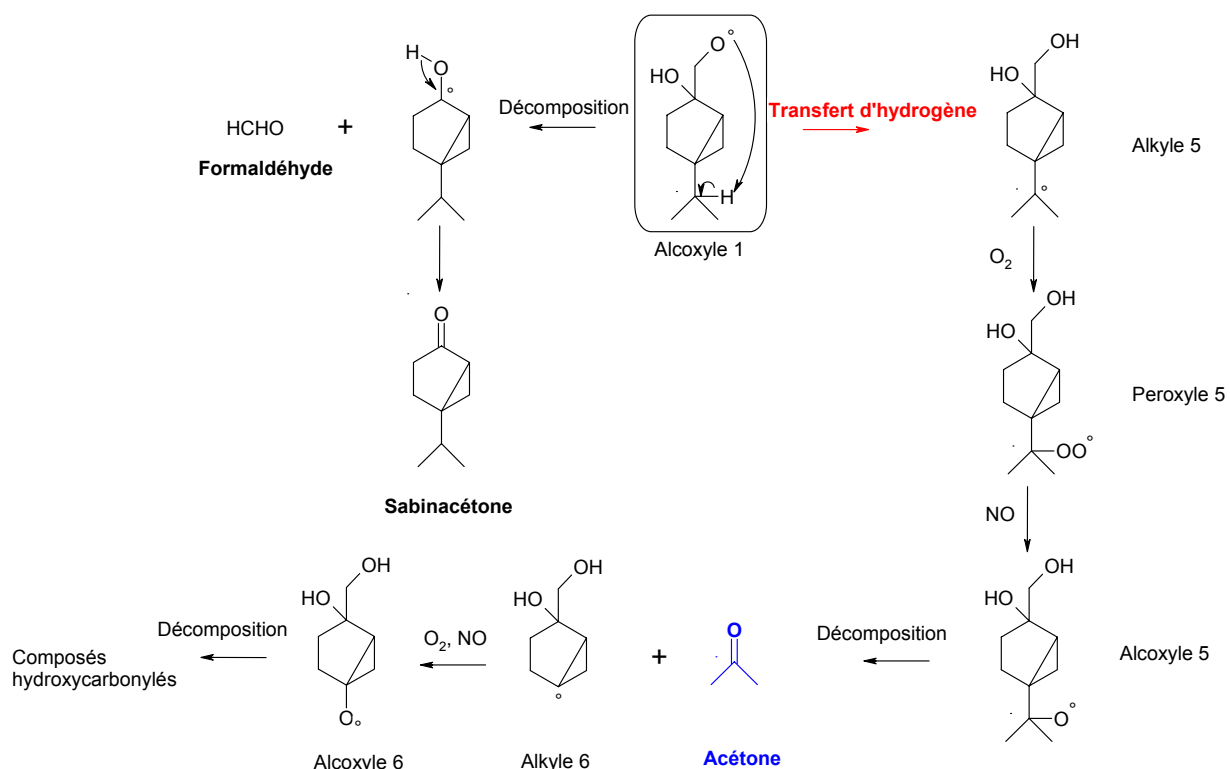


Figure 90: Transfert d'hydrogène de part et d'autre de l'alcoxyle 1.

Une collaboration avec l'équipe de M.T. Rayez et J.C. Rayez à l'Université de Bordeaux I (Laboratoire de physico-chimie moléculaire) s'est ainsi créée pour tester la plausibilité d'un tel mécanisme, relativement aux autres voies de production de l'acétone.

Des calculs quantiques ont été effectués afin de quantifier les chemins réactionnels possibles. Leur équipe a calculé les structures géométriques optimisées et les énergies potentielles des minima (espèces stables) et des cols (que l'on peut assimiler aux états de transition), le long des différents chemins réactionnels.

- Analyse des résultats concernant les réactions d'addition du radical OH sur la double liaison éthylénique du sabinène : production des alcoxydes 1 et 2

Aucune barrière de potentiel n'apparaît quel que soit l'atome de carbone (1 ou 2) sur lequel s'additionne le radical OH. Le calcul des charges nettes calculées sur les atomes de carbone 1 et 2 conduit à : $q_1 = -0,078$ et $q_2 = -0,225$. On peut alors en déduire que le radical OH sera préférentiellement attiré plutôt par le site carboné 1 que le site 2, l'atome d'oxygène du radical OH étant chargé négativement. On peut donc a priori s'attendre à une vitesse de réaction plus importante pour l'addition en position 1 qu'en position 2. Ce résultat ne présage en rien de la formation thermodynamique des deux radicaux alkyles hydroxylés. En effet, il apparaît que l'alkyle 1 est moins stable thermodynamiquement de 3 kcal mol^{-1} que l'alkyle 2.

Par ailleurs, il existe un col connectant les deux isomères, alkyle 1 et alkyle 2, dont la hauteur est plus basse que celle des réactifs de 4,5 kcal. mol⁻¹. On a donc affaire à deux structures intermédiaires associées à des puits relativement profonds.

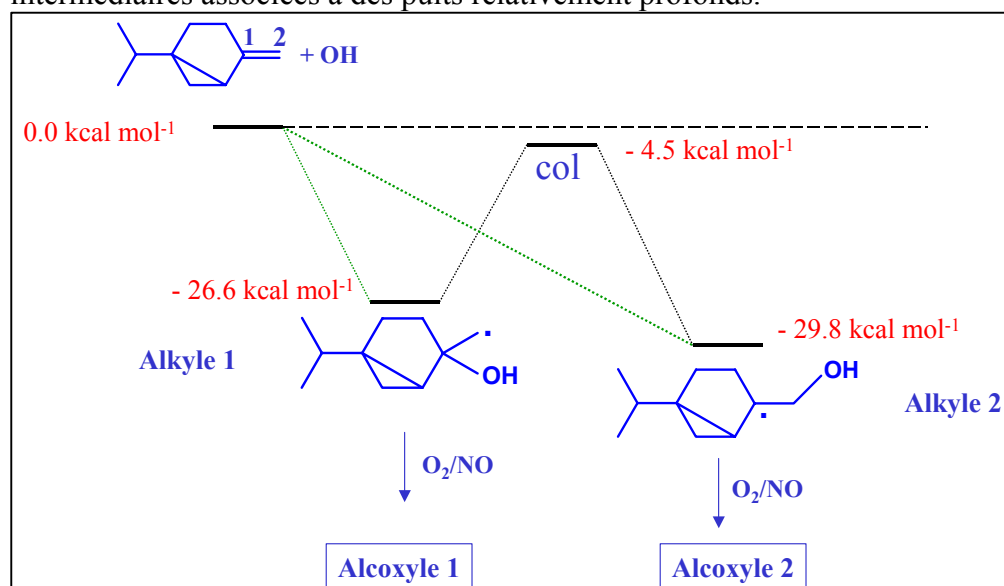


Figure 91 : Réactions d'addition du radical OH sur la double liaison du sabinène

- Devenir de l'alcoxyle 1

Deux voies réactionnelles sont attendues (voir Figure 92).

1) La décomposition selon la liaison C-C en β du groupement alcoxyle est prioritaire et peut produire du formaldéhyde et de la sabinacétone. Une barrière de potentiel d'environ 5 kcal.mol⁻¹ joue le rôle d'état de transition sur le chemin réactionnel.

2) Le transfert de l'atome d'hydrogène isopropylique vers l'atome d'oxygène de CO est aussi envisageable. Toutefois, une barrière d'une vingtaine de kcal. mol⁻¹ apparaît sur ce chemin. Ce dernier croise le chemin de formation du radical diol, correspondant à la voie de transfert d'hydrogène originale envisagée. Le diol est énergétiquement plus stable de 5 kcal.mol⁻¹ que l'alcoxyle 1 et son chemin conduit à la production d'acétone après plusieurs étapes mettant en jeu O₂, NO.

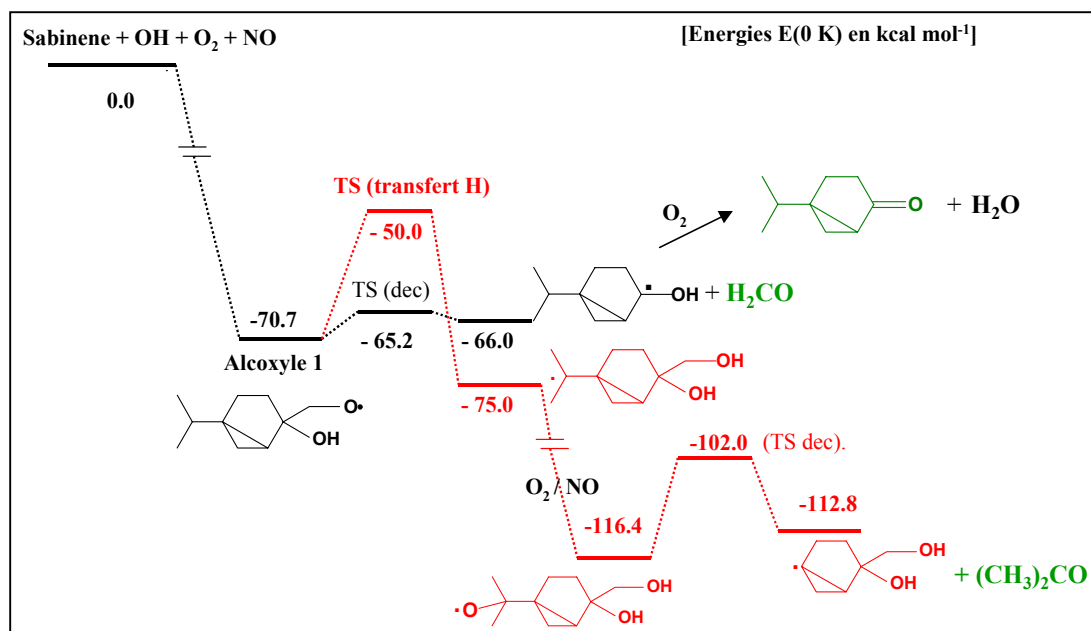


Figure 92 : Devenir de l'alcoxy 1.

- Devenir de l'alcoxy 2

L'alcoxy 2 peut se décomposer suivant trois voies (voir Figure 93) : La cassure de la liaison C-C en β du groupement CO, et les ouvertures du cycle à droite ou à gauche du groupe alcoxy.

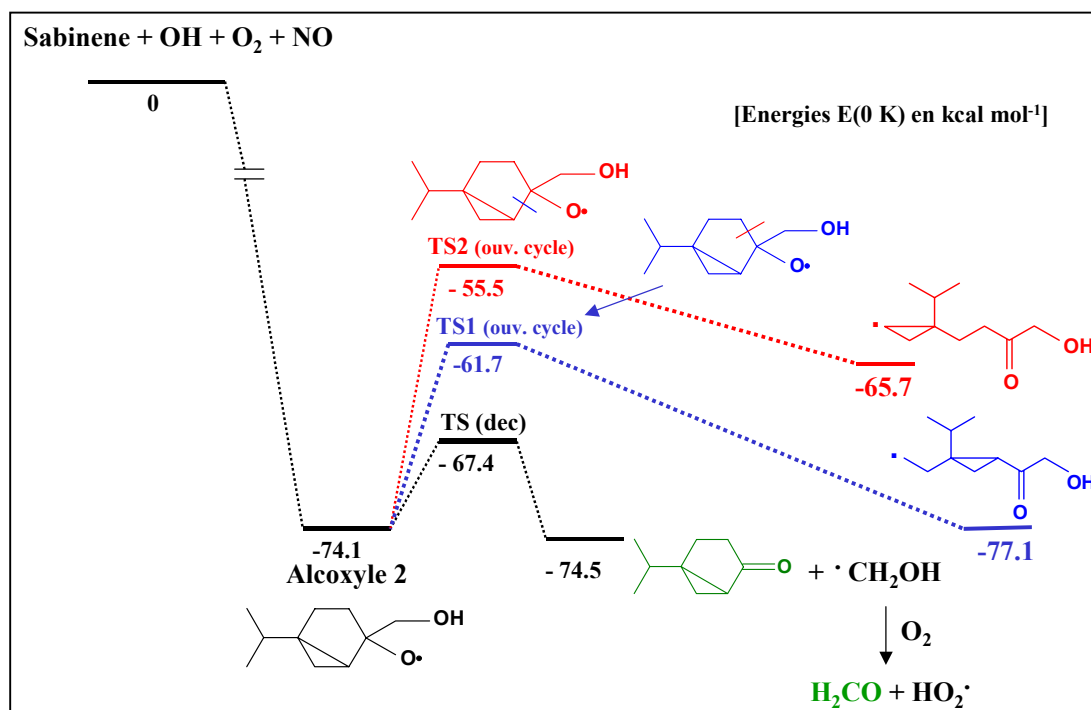


Figure 93 : Devenir de l'alcoxy 2.

Les résultats montrent que la première voie est prioritaire (barrière égale à 6.7 kcal/mol inférieure à celles des autres voies). Elle correspond à la décomposition 3 sur la Figure 86 et peut donc mener directement à la sabinacétone et au formaldéhyde.

Les ouvertures du cycle présentent des barrières plus élevées (12.4 et 18.6 kcal/mol respectivement). Remarquons que contrairement à nos hypothèses, la décomposition 1 de l'alcoxyle 2 est plutôt plus favorable que sa décomposition 2. Ceci s'explique par l'instabilité particulière du radical porté par le cycle tendu à 3 carbones.

Or nous avons vu que dans le cas de la décomposition 1 qu'un transfert d'hydrogène était possible et conduisait également à une production d'acétone (Figure 86). On ne peut donc pas exclure qu'après addition d'oxygène, réaction avec NO et coupure de la chaîne carbonée, le radical en bleu sur la Figure 93 puissent contribuer à la production primaire d'acétone observée expérimentalement.

D'après ces résultats, nous pouvons donc conclure que :

- Il existe un équilibre entre les alcoxydes 1 et 2, qui sont donc tous les deux susceptibles d'être formés par réaction du sabinène avec OH,
- La voie de production de l'acétone par transfert d'hydrogène de part et d'autre du cycle sabinique à partir de l'alcoxyle 1 n'est sans doute pas majoritaire devant les voies de production de formaldéhyde et de sabinacétone, mais elle est tout à fait possible de part la stabilité particulière des espèces intermédiaires produites,
- Les voies de production d'acétone à partir de l'alcoxyle 2 sont minoritaires devant les voies de production de formaldéhyde et de sabinacétone. Néanmoins, elles ne sont pas à exclure et peuvent également contribuer à la production d'acétone observée expérimentalement.

Par conséquent, cette collaboration a permis de valider un mécanisme original de production d'acétone par la réaction du sabinène avec le radical OH par transfert d'hydrogène de part et d'autre du cycle sabinique et souligne la complémentarité des travaux expérimentaux de notre équipe et des études théoriques du groupe de M.T. Rayez et J.C. Rayez à l'Université de Bordeaux I (Laboratoire de physico-chimie moléculaire).

2.2.2 Mécanisme de la réaction du sabinène avec l'ozone

De façon similaire à l'étude de la réaction du sabinène avec OH, nous avons souhaité étudier la réaction du sabinène avec l'ozone.

2.2.2.1 Description des expériences

Les expériences décrites dans le Tableau 51 ont permis d'étudier les mécanismes d'ozonolyse du sabinène en voie sèche, $[H_2O] < 500 \text{ ppm}$ (au LISA et au CRAC) et en voie humide, $[H_2O] \cong 2000 \text{ ppm}$ (au CRAC). Le sabinène a été introduit en premier dans la chambre de simulation, suivi du scavenger de radicaux OH. Aucune perte (notamment aux parois du réacteur) n'a été observée avant l'introduction de l'ozone. Les réactions d'ozonolyse ont démarré, dès l'ozone introduit dans la CSA. Un prélèvement de 20 min a alors été fait pour caractériser les espèces carbonylées par la technique de dérivation à la PFBHA (voir chapitre 2). La courbe cinétique Figure 94 illustre le déroulement d'une expérience d'ozonolyse du sabinène, réalisée au LISA le 27/08/04.

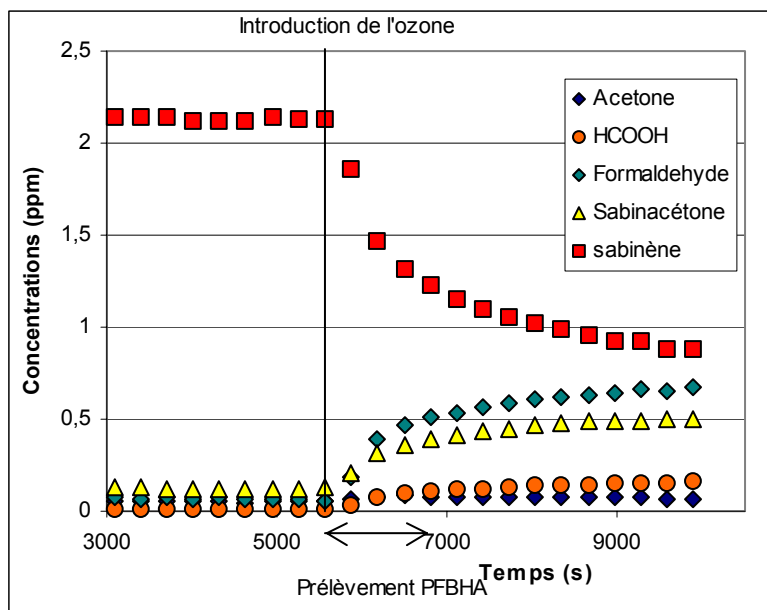


Figure 94 : Courbe cinétique de l'ozonolyse du sabinène du 27/08/04 (LISA-conditions sèches).

2.2.2.2 Résultats

2.2.2.2.1 Analyse IRTF des COV produits

Les courbes de rendement de production des composés détectés par IRTF au cours de l'expérience d'ozonolyse réalisée au LISA le 27/08/04 en conditions sèches sont tracées Figure 95. Les courbes de rendement de la sabinacétone, du formaldéhyde, de l'acide formique et de l'anhydride formique sont caractéristiques de produits primaires.

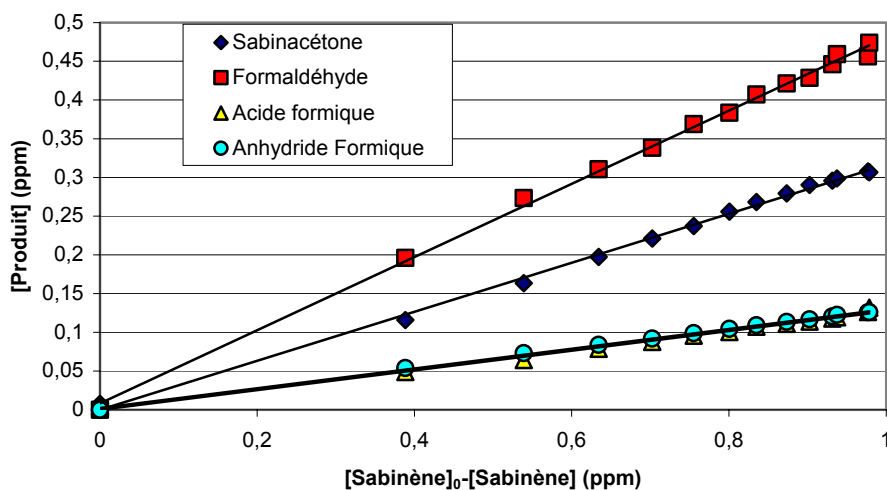


Figure 95 : Courbes de rendement obtenues au cours d'une expérience d'ozonolyse en condition sèche (27/08/04 LISA).

Les rendements de production des COV produits par les réactions d'ozonolyses sont reportés dans le Tableau 56. L'anhydride formique ne se forme qu'en conditions sèches, avec un

rendement moyen de $R_{\text{anhydride}} = 0,12 \pm 0,02$. L'acide formique a un rendement de formation plus important en conditions humides, $R_{\text{HCOOH}} = 0,61 \pm 0,15$, qu'en conditions sèches, $R_{\text{HCOOH}} = 0,29 \pm 0,13$.

Expérience	Acétone	Anhydride formique	HCOOH	Formaldéhyde	Sabinacétone
171103 sèche	$0,25 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,07$	$0,55 \pm 0,09$	$0,37 \pm 0,12$
201103 sèche	$0,13 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,08$	$0,50 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,07$
270804 sèche	ND	$0,13 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,08$	$0,31 \pm 0,10$
121004 sèche	$0,28 \pm 0,07$	$0,11 \pm 0,05$	ND	$0,49 \pm 0,08$	$0,43 \pm 0,14$
131004 sèche	ND	$0,13 \pm 0,07$	$0,12 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,10$	$0,40 \pm 0,13$
211103 humide	$0,50 \pm 0,12$	$0,09 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,14$	$0,47 \pm 0,08$	$0,36 \pm 0,12$
251103 humide	$0,30 \pm 0,05$	ND	$0,41 \pm 0,13$	$0,50 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,10$
261004 humide	ND	ND	$0,98 \pm 0,36$	$0,77 \pm 0,14$	$0,30 \pm 0,09$
271004 humide	ND	ND	ND	$0,89 \pm 0,16$	$0,28 \pm 0,09$

Tableau 56 : Rendements de formation des COVs issus des ozonolyses du sabinène et détectés par IRTF.

Quant aux composés carbonylés, nous ne dégagons pas de différences notables entre les rendements obtenus par voie sèche et par voie humide. Par conséquent, les valeurs des rendements obtenues au cours de toutes les expériences, humides et sèches, sont moyennées. D'où les rendements moyens $R_{\text{acétone}} = 0,29 \pm 0,15$, $R_{\text{HCHO}} = 0,58 \pm 0,16$ et $R_{\text{sabinacétone}} = 0,38 \pm 0,18$. En tenant compte de ces seules espèces détectées en spectrométrie IRTF, le bilan de carbone est de $0,49 \pm 0,22$ en condition humide, et de $0,53 \pm 0,24$ en condition sèche.

Les barres d'incertitudes sur ces résultats sont assez élevées, dues à une mauvaise reproductibilité des expériences dans la chambre du CRAC. Il est vraisemblable qu'un paramètre y soit insuffisamment maîtrisé au cours de nos expériences. Nous pensons notamment à l'humidité relative car le balayage se doit d'être particulièrement long entre deux manipulations pour éliminer toute trace d'eau de la chambre de simulation. Or d'après les résultats obtenus pour l'ozonolyse du MBO, les réactions d'ozonolyse pourraient être très sensibles à ce paramètre.

2.2.2.2.2 Analyses PFBHA des composés carbonylés produits

Les prélèvements sur les chambres de simulation (20 min en début d'ozonolyse) - dérivatisation à la PFBHA - et analyse en GCMS ont permis de mettre en évidence la formation de trois espèces carbonylées seulement, en voie humide comme en voie sèche : le formaldéhyde, l'acétone et la sabinacétone. Notons la présence de composés non identifiés, CN_1 et CN_2 , à respectivement 15,8 et 17,8 mn. Mais ces composés ne sont pas caractéristiques de la réactivité du sabinène car ils sont également présents dans le blanc de chambre (voir chromatogramme Figure 97). Un chromatogramme d'une expérience humide et d'une expérience sèche est donné Figure 97 pour illustrer ces formations.

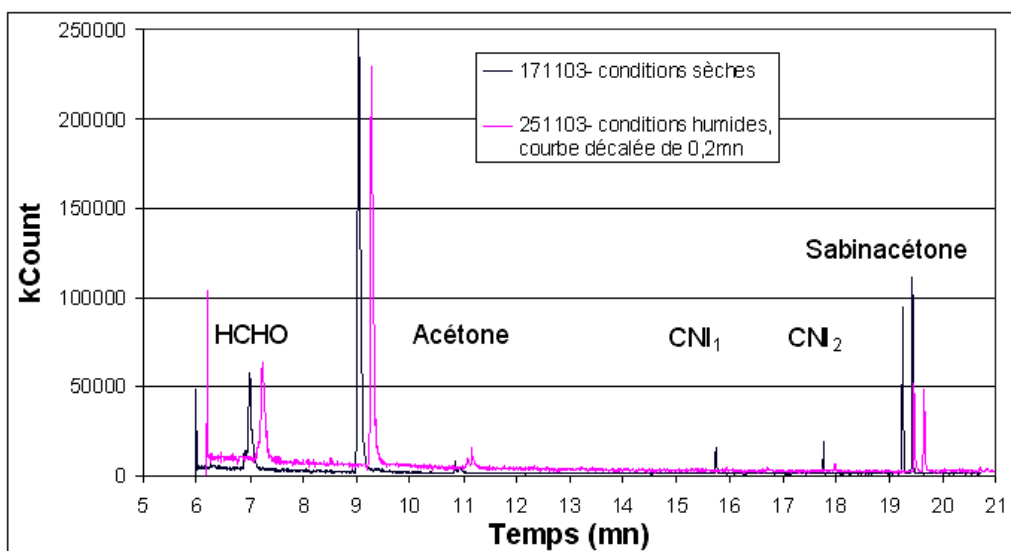


Figure 96 : Chromatogrammes de Prélèvements/Dérivatisation PFBHA obtenus au cours d'expériences d'ozonolyses du sabinène en conditions sèches et en conditions humides (pic à m/z 181). Trois composés carbonylés sont identifiés, le formaldéhyde, l'acétone et la sabinacétone.

Temps de rétention (mn)	Pics caractéristiques en spectrométrie de masse (m/z)	Composé
6,9	181, MW+1=226	Formaldéhyde
10,8	181, MW+1=254	Acétone
19,2 + 19,4	181, MW+1=334	Sabinacétone

Tableau 57: Analyse du spectre de masse des espèces carbonylées détectées par dérivatisation PFBHA au CRAC le 25/11/03.

2.2.2.2.3 Détection de composés hydroxycarbonylés

Les résultats de PFBHA n'ont pas mis en évidence la production d'autres composés carbonylés. Néanmoins, il pourrait se former des espèces hydroxycarbonylées, peu sensibles en dérivatisation PFBHA. Nous avons donc eu recours à la dérivatisation BSTFA pour vérifier la production potentielle de ces composés.

Rappelons que nous avons systématiquement intercalé une colonne remplie de cristaux de KI entre les chambres de simulation et le système de prélèvement, qui piège les éventuelles traces d'ozone et filtre la phase particulaire (voir chapitre 2, paragraphe 2.2.2, page 61). Les analyses PFBHA effectuées sont donc bien caractéristiques de la phase gazeuse uniquement.

Une solution pour mettre en évidence la formation de composés hydroxycarbonylés est de faire suivre la dérivatisation PFBHA d'une dérivatisation BSTFA. Le groupe BSTFA rend en effet les composés hydroxylés plus sensibles en spectrométrie de masse. Nous avons réalisé de telles analyses, au CRAC en novembre 2003, pour vérifier l'hypothèse d'une production de composés hydroxylés lors de la réaction sabinène+ozone. Un exemple de chromatogramme obtenu est donné Figure 97, comparé à un blanc de solution BSTFA au cours de la même expérience du 21/11/03.

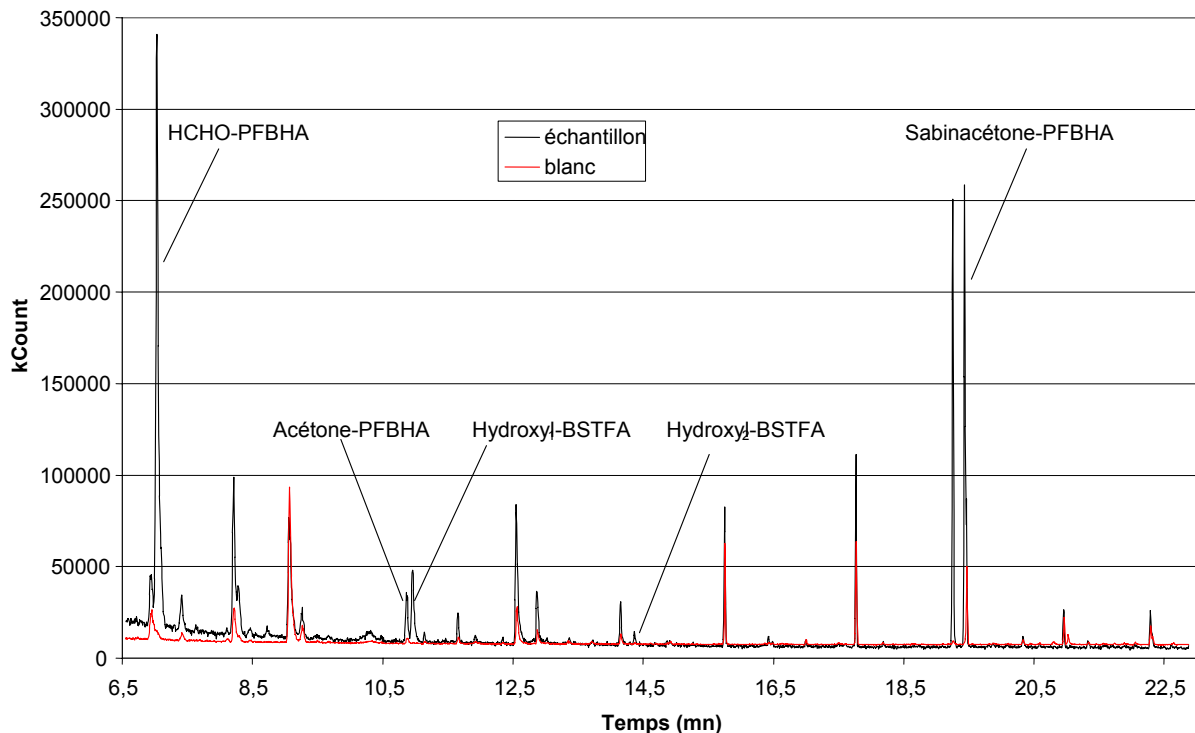


Figure 97 : Chromatogramme d'un prélèvement PFBHA-BSTFA réalisé le 21/11/03 au CRAC et comparé à un blanc de chambre du même jour.

En excluant les pics des espèces présentes à la fois dans le blanc et dans l'échantillon, non caractéristiques de l'expérience, nous observons la présence d'acétone, de formaldéhyde et de sabinacétone, comme dans le prélèvement PFBHA réalisé au LISA le 02/09/04.

Temps de rétention (mn)	Pics caractéristiques en spectrométrie de masse (m/z)	Composé
7,0	181, MW+1=226	Formaldéhyde
10,8	181, MW+1=254	Acétone
19,3 + 19,5	181, MW+1=334	Sabinacétone

Tableau 58: Analyse du spectre de masse des espèces carbonylées et hydroxylées détectées par double dérivatisation PFBHA-BSTFA (21/11/03)

2.2.2.2.4 Production d'aérosols

Les mesures réalisées au CRAC, en octobre 2004, du compteur de particules adapté sur la chambre, montrent des productions d'aérosols à la fois en voie humide et en voie sèche. Dans les deux cas, la production d'aérosols démarre instantanément dès l'introduction d'ozone dans la chambre (voir Figure 99) et par ailleurs le diamètre des particules observées augmente d'environ 100nm à 400nm au cours de toutes les réactions d'ozonolyse, humides ou sèches (voir Figure 61).

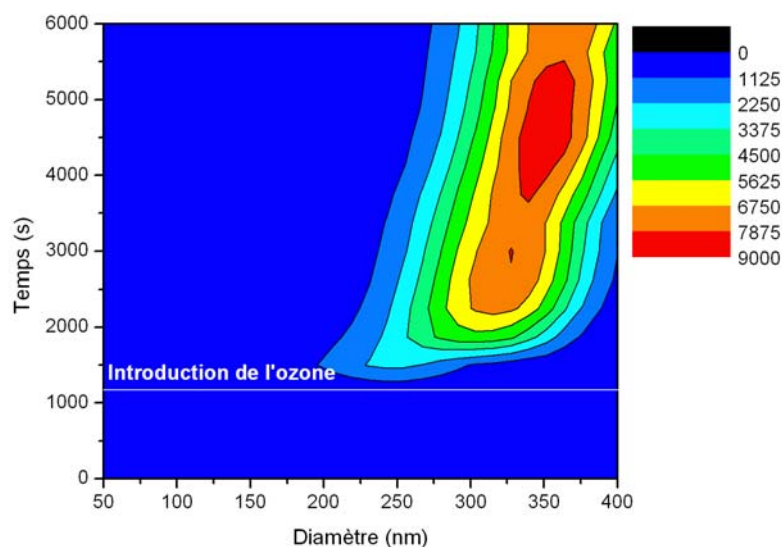


Figure 98 : Production d'aérosols au cours d'une expérience d'ozonolyse en voie humide (CRAC-27/10/04).

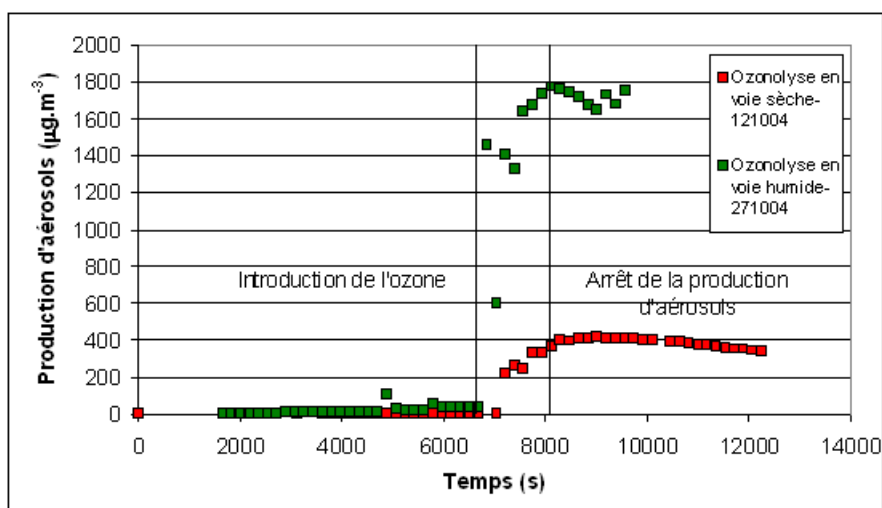


Figure 99: Production d'aérosols organiques secondaires au cours de réactions d'ozonolyses en voie sèche (12/10/04) et en voie humide (27/10/04).

Les rendements de production instantanés, IAY, pour chacune de ces expériences (pente de la relation $[SOA]=f([Sabinène]_0-[Sabinène])$) ainsi que les rendements de production totaux, $Y=\Delta M_0/\Delta Sabinène$, sont donnés dans le Tableau 59. Nous constatons l'existence de deux régimes en traçant les courbes de rendement (voir Figure 100) :

- une première phase linéaire de production d'aérosols, de pente importante ($20\% < R < 58\%$) en voie humide comme en voie sèche qui correspond à la première demi-heure d'ozonolyse dans la chambre de simulation du CRAC,
- une seconde phase d'arrêt de la production alors que l'ozonolyse se poursuit bel et bien (décroissance régulière des concentrations de sabinène et d'ozone dans la CSA).

Cette chute de la production d'aérosol se traduit par un palier sur la courbe des rendements, plus vite atteint (c'est-à-dire, à un avancement de la réaction inférieur) dans le cas des expériences en voie sèche qu'en voie humide.

Expérience	IAY	$Y = \Delta M_0 / \Delta \text{Sabinène}$
12/10/04-voie sèche	$0,46 \pm 0,07$	0,08
13/10/04-voie sèche	$0,19 \pm 0,04$	0,10
26/10/04-voie humide	$0,58 \pm 0,11$	0,48
27/10/04-voie humide	$0,58 \pm 0,10$	0,39

Tableau 59: Rendements de production et taux de production total d'aérosols pour les expériences d'ozonolyses en voie sèche et en voie humide réalisées à Cork en octobre 2004.

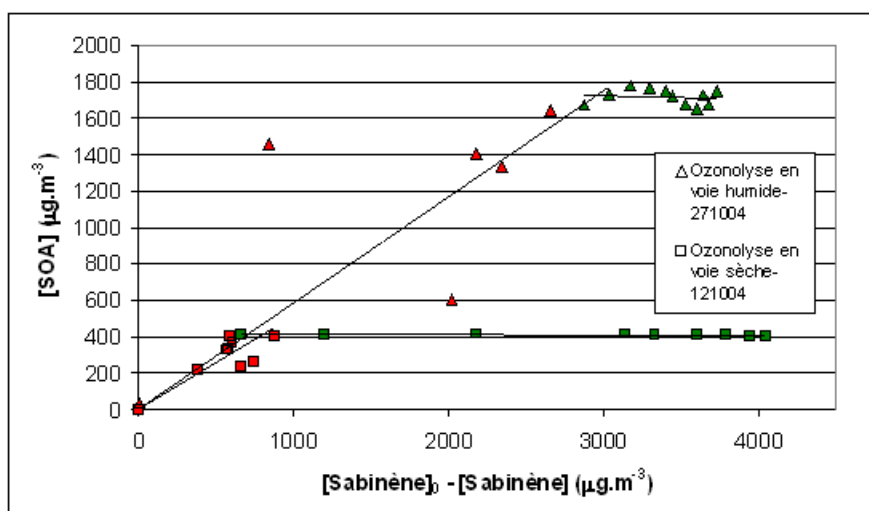


Figure 100 : Rendements de production d'aérosols organiques secondaires au cours des réactions d'ozonolyse du sabinène en voie sèche (12/10/04) et en voie humide (27/10/04).

L'arrêt plus précoce de la production d'aérosol, en terme d'avancement de la réaction, dans le cas des ozonolyses en voie sèche, alors que les rendements de production sont au départ similaires, explique les différences de taux de production entre les expériences humides et les expériences sèches : $Y_{\text{voie sèche}} = 0.09 \pm 0.01$ et $Y_{\text{voie humide}} = 0.44 \pm 0.05$.

2.2.2.3 Discussion

2.2.2.3.1 Production des espèces en phase gazeuse

Les rendements obtenus en conditions sèches sont comparés aux valeurs de la littérature dans le (Tableau 60).

Référence	Ce travail	Reissell, Harry et al. 1999	Yu, Cocker III et al. 1999	Hakola, Arey et al. 1994
Acétone	0,29 ± 0,15	0,03 ± 0,02	-	-
Anhydride formique	0,12 ± 0,02	-	-	-
HCOOH	0,29 ± 0,13	-	-	-
HCHO	0,58 ± 0,16	-	-	-
Sabinacétone	0,38 ± 0,18	-	0,47 ± 0,24	0,50 ± 0,09
Bilan de Carbone	0,53 ± 0,24	0,009	0,42 ± 0,21	0,45 ± 0,08

Tableau 60 : Rendements de formation des produits issus de l'ozonolyse du sabinène : comparaison à la littérature.

Les données de la littérature sont peu nombreuses. Le travail de Reissell, Harry et al. 1999 s'est intéressé au rendement de production d'acétone seul, qu'ils ont trouvé nettement plus faible que le nôtre. L'acétone étant difficile à quantifier par IRTF, nous pouvons supposer une surestimation possible par notre technique. D'autant que les prélèvements PFBHA (voir chromatogrammes Figure 97) ont confirmé une production faible d'acétone (même si les quantifications par la méthode de dérivation à la PFBHA ne sont pas précises encore). Des études complémentaires seraient utiles pour lever cette indétermination.

Les travaux de Yu, Cocker III et al. 1999 (dérivation PFBHA) et de Hakola, Arey et al. 1994 (identification par RMN et quantification par GC-FID) concernent la production de sabinacétone. Ces trois études sont en relativement bon accord, mais la nôtre est la seule pour laquelle la sabinacétone a été préalablement synthétisée et calibrée en infrarouge. Nous confirmons donc plus sûrement et plus directement les études précédentes des équipes de Yu et de Hakola. Nous sommes d'autre part la seule étude qui mesure simultanément plusieurs produits de l'ozonolyse du sabinène. Nous améliorons ainsi le bilan de carbone de cette réaction, même si ce dernier n'est résolu qu'à 53% en ne tenant compte que de la phase gazeuse. Les mécanismes identifiés de dégradation du sabinène par ozonolyse sont schématisés Figure 101.

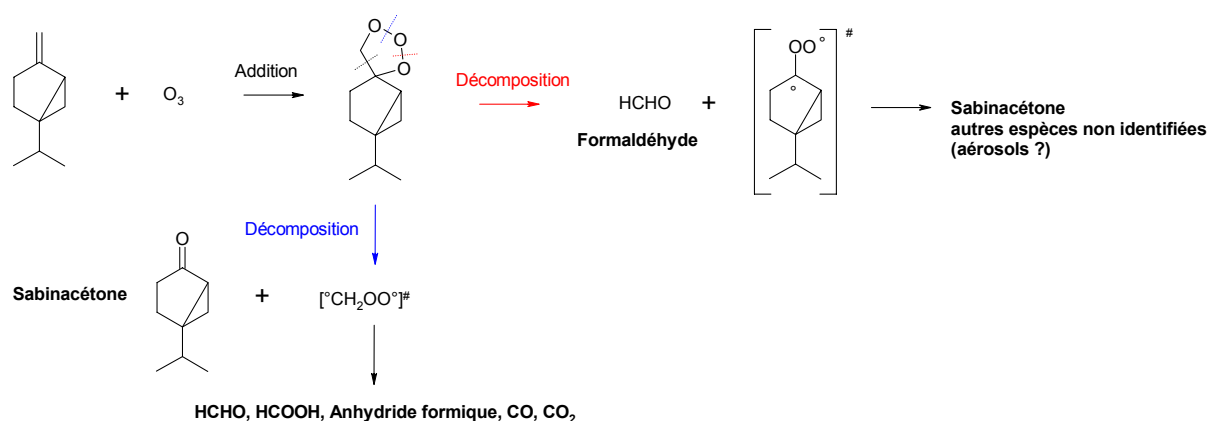


Figure 101 : Schéma de l'ozonolyse du sabinène.

2.2.2.3.2 Production de particules d'aérosol

Le taux de production de SOA par ozonolyse du sabinène que nous avons observé en voie sèche, $Y_{\text{voie sèche}} = 0,09 \pm 0,01$, est légèrement supérieur aux valeurs trouvées par Griffin, Cocker III et al. 1999. Ce dernier a réalisé une série d'ozonolyses du sabinène en faisant varier la quantité de sabinène initial, de 12,5 à 92,4ppb . Il a constaté une augmentation consécutive du taux de production d'aérosols de 2 à 4%, concluant que la quantité initiale d'hydrocarbure influence directement le taux de production total d'aérosols. Nous avons travaillé sur des concentrations initiales de sabinène de 10 à 100 fois supérieures (de l'ordre de 1ppm) : avec les conclusions de Griffin, Cocker III et al. 1999, il est a priori logique que nous ayons obtenu un rendement de production d'aérosols en voie sèche supérieur aux leurs.

D'autre part, sans pour l'instant pouvoir expliquer le phénomène de chute de la production d'aérosols observé au bout d'un certain avancement de réaction, nous pouvons malgré tout conclure à l'augmentation de la production globale d'aérosols en présence d'eau.

Ceci confirme le modèle et les expériences de production d'aérosols par ozonolyse développé par Seinfeld, Erdakos et al. 2001. Ainsi, sur l'exemple du sabinène, il a pu constater une masse totale d'aérosols plus que doublée en augmentant l'humidité relative de 0 à 80% dans la chambre de simulation. Il explique cette augmentation par une production supérieure de composés hydrophiles à faible pression de vapeur saturante, comme les acides, lorsque l'ozonolyse se produit en présence d'eau. En effet, nous avons constaté une augmentation du taux de production d'acide formique en phase gazeuse en conditions humides par rapport aux conditions sèches d'ozonolyse du sabinène (voir Tableau 56). Au contraire, l'équipe de Bonn, Schuster et al. 2002 constate une inhibition du processus de production d'aérosols par ozonolyse en présence d'eau, qu'il attribue à un quenching des intermédiaires de Criegee par les molécules d'eau. Les connaissances sur les processus de nucléation sont à l'heure actuelle peu nombreuses et ne permettent pas encore de comprendre ces différences. Nous rediscuterons de ce point dans le chapitre suivant (paragraphe 3.2.2.1, page 210).

3 Réactivité de la sabinacétone

La sabinacétone est un produit majoritaire de l'oxydation du sabinène, à la fois avec le radical OH, mais aussi avec l'ozone. Sa réactivité propre est pourtant mal connue, notamment parce que ce composé n'est pas commercial. Les efforts de synthèse, décrits dans le chapitre 2, ont permis d'étudier la dégradation de ce produit sous l'action de ses agresseurs diurnes, afin de comprendre plus complètement le devenir du sabinène dans la troposphère.

Cette espèce est une cétone, donc peu photolysable et pratiquement insensible à l'ozonolyse. La réaction principale à laquelle elle est soumise dans l'atmosphère pendant la journée est donc la réaction avec les radicaux OH. Nous nous proposons donc d'en étudier la cinétique et le mécanisme.

3.1 Etude cinétique de la réaction avec le radical OH

3.1.1 Description des expériences

Deux expériences de cinétique relative ont été réalisées pour étudier la vitesse de la réaction entre la sabinacétone et les radicaux OH. Le composé de référence choisi est l'isoprène, de constante de réaction avec OH $k_{OH+isoprène} = (1,01 \pm 0,04) \times 10^{-10}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ Atkinson 1997. Les détails des conditions opératoires utilisées sont donnés dans le Tableau 61.

Date/Lieu	21/09/04 LISA	28/09/04 LISA
Source de radicaux OH	Photolyse de HONO	Photolyse de HONO
Concentrations initiales (ppm)	[Sabinacétone] ₀ =0,30 [Isoprène] ₀ =0,56 [HONO] ₀ =9	[Sabinacétone] ₀ =0,99 [Isoprène] ₀ =0,98 [HONO] ₀ =6
Température (K)	295±1	294±1

Tableau 61: Conditions opératoires utilisées pour les expériences de cinétique relative de la sabinacétone avec OH (référence isoprène).

3.1.2 Résultats

La régression linéaire du tracé $\ln \frac{(Sabinacétone)_0}{(Sabinacétone)} \text{ vs } \ln \frac{(Isoprène)_0}{(Isoprène)}$ pour ces deux expériences conduit à la droite Figure 102 de pente $\frac{k_{OH+Sabinacétone}}{k_{OH+Isoprène}} = (7,02 \pm 0,28) \times 10^{-2}$.

L'incertitude sur cette pente a été déterminée par la méthode de Brauers and Finlayson-Pitts 1997 comme précisé dans le chapitre 2. On en déduit la valeur $k_{OH+Sabinacétone} = (7,1 \pm 1,0) \times 10^{-12}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹.

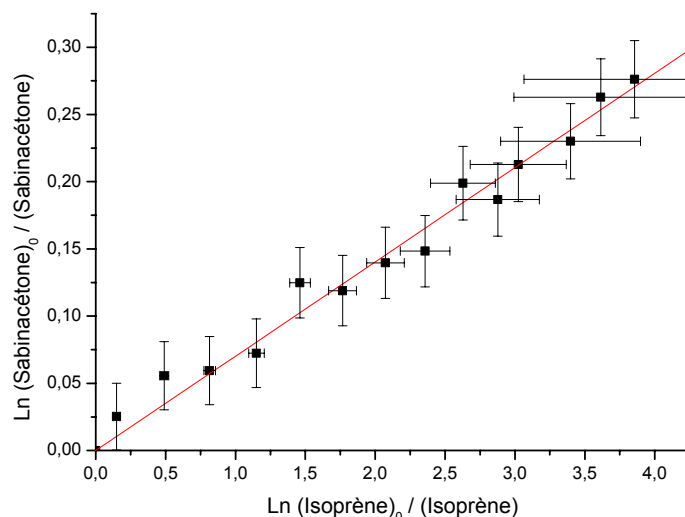


Figure 102 : Cinétique relative de la réaction de la sabinacétone avec OH, en utilisant l'isoprène comme référence.

3.1.3 Discussion

Cette détermination est à notre connaissance la seconde après la détermination de Alvarado, Arey et al. 1998, $k_{\text{OH+Sabinène}} = (5,1 \pm 1,4) \times 10^{-12} \text{ molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, dans laquelle la sabinacétone a été synthétisée in situ en phase gazeuse par ozonolyse du sabinène à $296 \pm 2\text{K}$ et en utilisant le cyclohexane comme référence. Les deux études sont en bon accord relatif aux vues des barres d'incertitudes sur ces deux déterminations.

3.2 Etude mécanistique de la réaction avec le radical OH

3.2.1 Description des expériences

Deux expériences de photooxydation de la sabinacétone synthétisée ont été réalisées au LISA en présence de NO_x à $294 \pm 2\text{K}$. Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau 62.

Avec NO_x Photolyse de HONO	23/09/04 LISA	$[\text{Sabinacétone}]_0 = 0,3 \text{ ppm}$ $[\text{HONO}]_0 = 3,4 \text{ ppm}$
	29/09/04 LISA	$[\text{Sabinacétone}]_0 = 0,2 \text{ ppm}$ $[\text{HONO}]_0 = 6,8 \text{ ppm}$

Tableau 62 : Conditions initiales des expériences d'oxydation de la sabinacétone par OH, en présence de NO_x .

Pour illustrer le déroulement d'une expérience, les courbes cinétiques obtenues par spectrométrie IRTF le 29/09/04 au LISA sont présentées Figure 103.

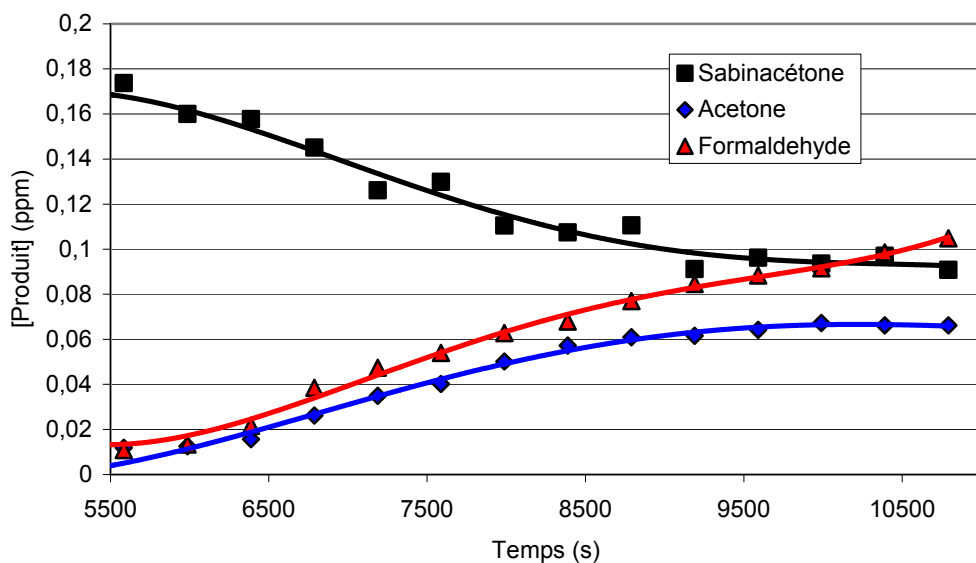


Figure 103 : Courbes cinétiques de la réaction sabinacétone+OH réalisée le 29/09/04 au LISA.

3.2.2 Résultats

Des productions importantes d'acétone et de formaldéhyde ont pu être mises en évidence au cours des deux expériences. La courbe de rendements obtenue le 29/09/04 montre que ces deux espèces sont des produits primaires de l'oxydation de la sabinacétone par le radical OH.

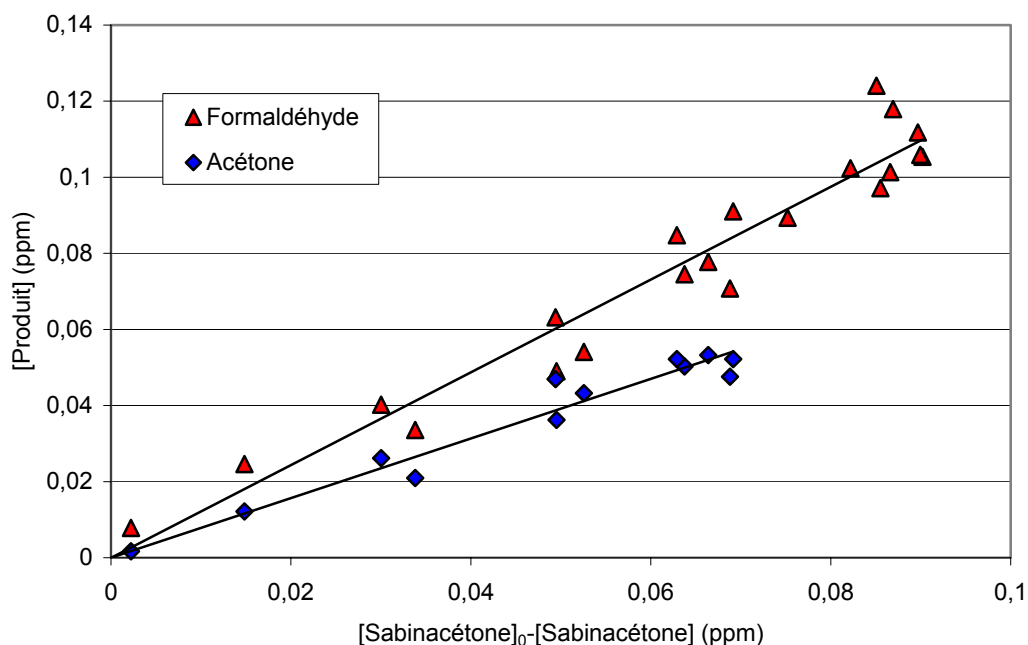


Figure 104 : Courbe de rendement de la réaction sabinacétone+OH réalisée au LISA le 29/09/04.

Les rendements obtenus sont reportés dans le Tableau 63. Les rendements moyens de production valent $R_{\text{acétone}} = 0,95 \pm 0,24$ et $R_{\text{formaldéhyde}} = 1,19 \pm 0,26$. Ces taux très élevés sont expliqués par les très nombreuses voies d'évolution de la sabinacétone avec OH (voir pour exemple les voies d'évolution de l'alcoyle 1 Figure 106). Les incertitudes sur ces rendements sont grandes du fait de l'incertitude sur la calibration de la sabinacétone, obtenue par synthèse organique.

Expérience	Acétone	Formaldéhyde	Bilan de carbone
23/09/04	$1,04 \pm 0,24$	$1,17 \pm 0,24$	$0,48 \pm 0,11$
29/09/04	$0,79 \pm 0,20$	$1,22 \pm 0,28$	$0,40 \pm 0,10$
Moyenne	$0,95 \pm 0,22$	$1,19 \pm 0,26$	$0,45 \pm 0,10$

Tableau 63 : Rendements de formation des COVs issus des réactions de la sabinacétone avec OH en présence de NO_x et détectés par IRTF.

En tenant compte de ces deux espèces quantifiées par spectrométrie IRTF, le bilan de carbone résolu en phase gazeuse est d'environ 45 %.

3.2.3 Discussion

Le bilan de carbone est encore très incomplet. Des études complémentaires sont nécessaires pour identifier d'autres produits de réaction. Cependant cette étude est la première sur le sujet et nous apprend que la sabinacétone conduit à de très fortes conversions en acétone et en formaldéhyde.

Afin d'illustrer les nombreuses voies possibles qui peuvent donner lieu à une production de formaldéhyde et d'acétone, nous avons explicité le schéma d'évolution de l'alcoyle 1 sur la Figure 106. Ce dernier est issu d'une attaque possible du radical OH sur la sabinacétone (voir Figure 105). La structure de la sabinacétone étant assez encombrée, nous avons privilégié les voies de décomposition des radicaux alcoyles devant la réaction d'arrachement d'hydrogène par O₂ (Meunier 2004).

Afin d'évaluer les rapports de branchements entre les voies 1, 2 et 3 explicitées Figure 105, nous avons utilisé le modèle de structure réactivité développé par Neeb 2000 pour les réactions des COV avec le radical OH, plus adapté à la réactivité des cétones que le modèle précédent de Kwok and Atkinson 1995.

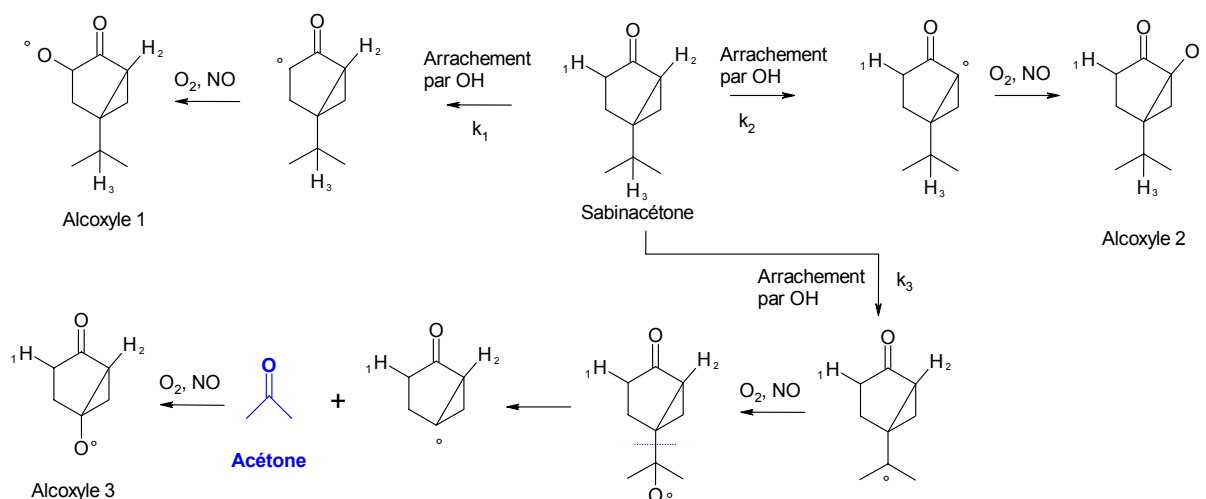


Figure 105 : Premières étapes du mécanisme de la réaction entre la sabinacétone et OH : production des radicaux alcoxyles 1, 2 et 3.

Ce modèle prévoit des constantes cinétiques d'arrachement d'hydrogène égales à :

$$k_1 = k_{R-CH_2-C(O)} = 4,08 \pm 0,87 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_2 = k_{R_2-CH-C(O)} = 11,9 \pm 2,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et}$$

$$k_3 = k_{R_3-CH} = 1,81 \pm 0,20 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Avec ce modèle, la voie d'arrachement 2, de l'hydrogène tertiaire en alpha de la fonction carbonyle est la voie majoritaire d'attaque du radical OH sur la sabinacétone. Elle conduit en effet à un radical alkyle relativement favorable : tertiaire et de plus stabilisé par l'effet mésomère de la fonction carbonyle.

En conclusion, le sabinène est un composé organique volatil très réactif, avec les radicaux OH et avec l'ozone, qui constitue une source importante d'aérosols, de formaldéhyde, d'acétone et de sabinacétone dans la troposphère. La sabinacétone réagit elle aussi avec les radicaux OH. Le formaldéhyde et l'acétone ont été identifiés comme des produits majeurs de sa dégradation.

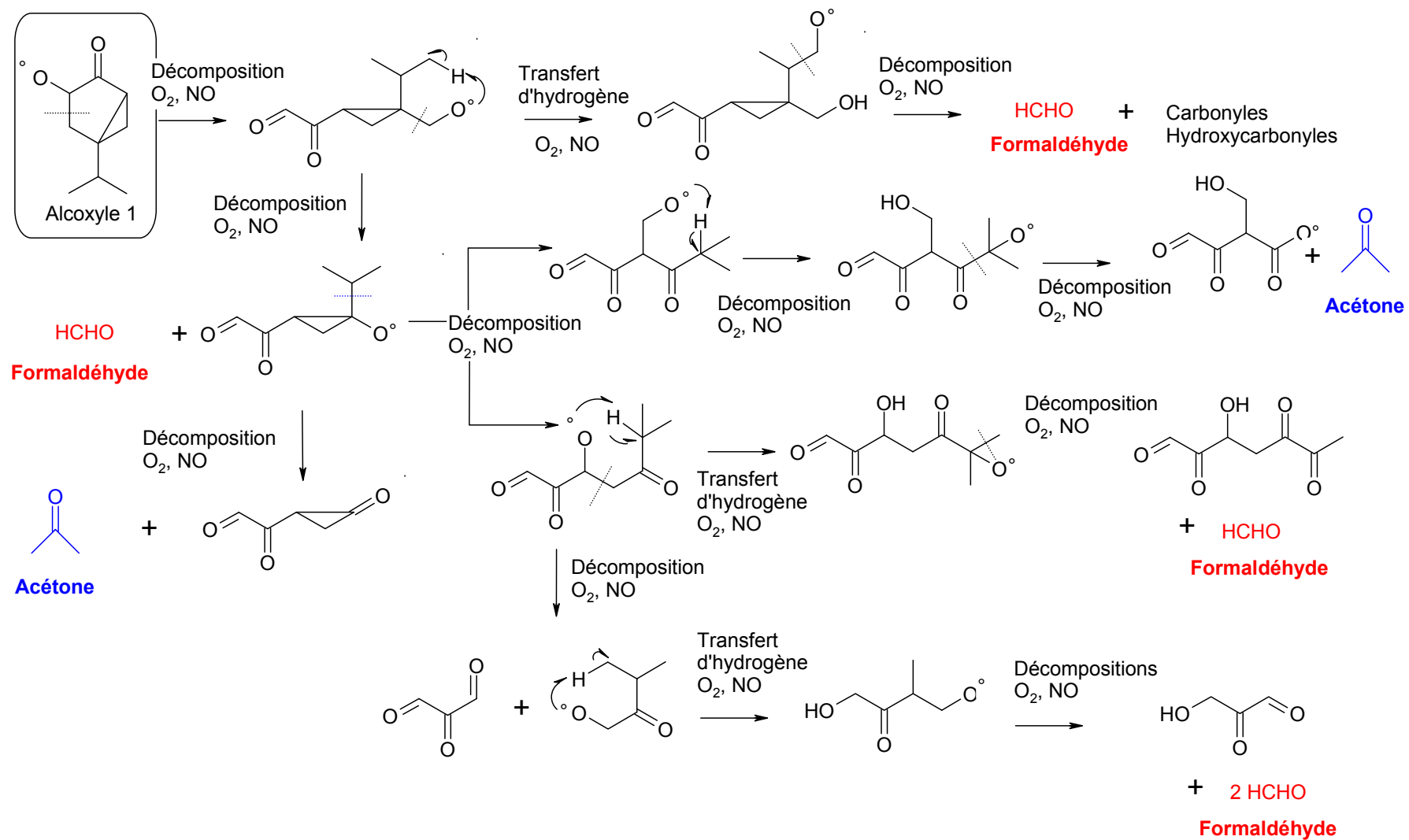


Figure 106 : Evolution de l'alcoxyle 1, produit par réaction de la sabinacétone avec OH.

Chapitre 6 – Impacts Atmosphériques

Impacts atmosphériques

Ce dernier chapitre rassemble les résultats cinétiques et mécanistiques concernant les différents processus étudiés au cours de la thèse, de dégradation diurne de l'isoprène, du MBO et du sabinène dans la troposphère. Nous pourrions ainsi comparer l'impact atmosphérique de chacun des ces trois COVB, lesquels ont été choisis, rappelons le (voir chapitre 1), pour l'abondance de leurs émissions, le manque de connaissance sur leur réactivité chimique et leur représentativité structurale des COVB dans la troposphère.

Les résultats cinétiques donnent une estimation de la durée de vie atmosphérique de ces COVB par rapport à chacun des processus diurnes auxquels ils sont soumis, et d'en déduire les réactions de dégradation les plus efficaces dans le réacteur troposphérique.

Les résultats mécanistiques permettent quant à eux d'identifier les schémas d'oxydation de l'isoprène, du MBO et du sabinène et d'évaluer l'impact sanitaire de ces réactions dans la mesure où ils identifient la production d'espèces secondaires contribuant, elles aussi, à augmenter la capacité oxydante de la troposphère.

L'étude faite sur la réactivité en phase gazeuse de leurs propres produits de dégradation, la méthacroléine, la méthylvinylcétone, l'hydroxyméthylpropanal et la sabinacétone, permet d'obtenir une vision plus complète de la chaîne d'oxydation des COVB choisis. Cette stratégie d'étude de la totalité des processus primaires et secondaires est une approche originale très adaptée à la compréhension des impacts atmosphériques réels des COVB émis originellement dans la troposphère.

Enfin les expériences menées à EUPHORE de photo-oxydation réaliste de l'isoprène, du MBO et du sabinène fournissent des renseignements cruciaux sur tous les processus de dégradation diurnes réunis simultanément. L'impact sur la qualité de l'air, et notamment sur la production d'ozone et d'aérosols organiques secondaires peut ainsi être appréhendé sur l'ensemble des processus de dégradation auxquels sont soumis les COVB.

1 *Durée de vie atmosphérique*

1.1 **Durée de vie des COV étudiés**

La durée de vie d'une espèce par rapport à une réaction donnée est un outil permettant :

- à la fois d'évaluer l'étendue temporelle donc géographique de l'impact de la réaction considérée,
- mais aussi de comparer les différentes réactions auxquelles le COV est soumis afin d'identifier les processus principaux de dégradation pour ce COV,
- et enfin de comparer une même réaction sur des COV différents afin de comparer la réactivité de ces COV entre eux.

Exprimée en secondes, la durée de vie d'une espèce soumise à une réaction donnée est calculée comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, par la connaissance de la constante

cinétique de la réaction et par la concentration moyenne en agresseur dans le cas de la réaction avec OH ou avec l’ozone :

$\tau_J = 1 / J$ pour un processus photolytique,

$\tau_{OH} = 1 / k_{OH} [OH]$ pour la réaction avec le radical OH,

$\tau_{O_3} = 1 / k_{O_3} [O_3]$ pour la réaction avec l’ozone.

Les ordres de grandeur des concentrations couramment utilisés pour OH et pour l’ozone dans la troposphère sont d’après Atkinson and Arey 2003 :

- $[OH]_{diurne} = 2,0 \times 10^6$ molécules.cm⁻³ (valeur moyennée sur 12h),
- $[Ozone] = 7,0 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³ (valeur moyennée sur 24h), ce qui correspond à la concentration d’ozone de fond de 30 ppb.

Les constantes cinétiques et les durées de vie de chacune des réactions étudiées sont reportées dans les tableaux suivants. Le Tableau 64 rapporte les durées de vie pour les trois COVB, l’isoprène, le MBO et le sabinène avec le radical OH et avec l’ozone. Le Tableau 65 décrit quant à lui les durées de vie des produits d’oxydation des COVB étudiés, la méthacroléine, la méthylvinylcétone, l’HMPr et la sabinacétone avec le radical OH et avec l’ozone et selon le processus de photolyse.

	Isoprène	MBO	Sabinène
k_{OH} (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-10}$ (a)	$5,6 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-10}$
τ_{OH}	1,5 h	2,5 h	1,5 h
k_{O_3} (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,2 \times 10^{-17}$	$8,3 \times 10^{-18}$	$5,5 \times 10^{-17}$
τ_{O_3}	33 h	48 h	7 h

Tableau 64 : Constantes de vitesse et durées de vie des COVB étudiés pour les réactions d’oxydation avec OH et avec l’ozone. (a) Atkinson 1997.

	MAC	MVC	HMPr	Sabinacétone
k_{OH} (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	$3,2 \times 10^{-11}$ (b)	$2,2 \times 10^{-11}$ (c)	$1,5 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-12}$
τ_{OH}	4,5 h	6,5 h	9,5 h	20 h
k_{O_3} (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,3 \times 10^{-18}$ (d)	$5,4 \times 10^{-18}$ (d)	-	-
τ_{O_3}	13 j	3 j	-	-
J	$< 10^{-6}$ (e)	$< 10^{-6}$ (e)	$1,0 \times 10^{-5}$	ND
τ_J	> 6 j	> 6 j	28 h	

Tableau 65 : Constantes de vitesse et durées de vie des composés secondaires issus des dégradations des COVB étudiés dans la troposphère. (b) Chuong and Stevens 2003, (c) Aschmann and Atkinson 1998, (d) Neeb, Kolloff et al. 1998, (e) Moortgat 2001. ND : non déterminé.

1.2 Importances relatives des différentes voies d'oxydation pour les COV d'étude

1.2.1 L'isoprène, le MBO et le sabinène

L'analyse du Tableau 64 montre que les durées de vie de l'isoprène, du MBO et du sabinène sont comparables et courtes, de l'ordre de quelques heures vis à vis du radical OH.

Les ozonolyses de l'isoprène et du MBO sont des processus plus lents, de l'ordre du jour. Pour ces deux composés, la voie de dégradation majoritaire diurne est donc leur réaction avec le radical OH.

En revanche, la durée de vie du sabinène vis à vis de l'ozone est de seulement 7h. La dégradation du sabinène par ozonolyse n'est donc pas négligeable par rapport à la réaction du sabinène avec le radical OH. La différence majeure entre le sabinène et le MBO et l'isoprène est la position extracyclique très dégagée de la double liaison du sabinène. En effet, le cycle sabinique bloque les substituants de la double liaison, empêchant leur libre rotation. La géométrie est donc particulièrement favorable pour une attaque de part et d'autre du plan de la double liaison C=C. Cette dernière est donc vraisemblablement plus facilement ozonolysable que les doubles liaisons de l'isoprène et du MBO, gênées par la libre rotation de la simple liaison C-C adjacente.

Finalement, ces trois composés ont tous des durées atmosphériques courtes, de l'ordre de quelques heures. Ils se dégradent près des sources d'émission, à l'échelle locale.

1.2.2 Les produits d'oxydation de ces COVB : comparaison des durées de vie de la méthacroléine, de la méthylvinylcétone, de HMPPr et de la sabinacétone

La méthacroléine, la méthylvinylcétone, l'HMPPr et la sabinacétone sont tous des produits carbonylés issus de l'oxydation de COV biotiques. Le Tableau 65 montre des différences significatives de réactivité entre ces quatre espèces.

Ainsi, la méthacroléine et la méthylvinylcétone se distinguent des deux autres composés par leur réactivité vis à vis de l'ozone, du fait de leur insaturation. Leur durée de vie vis à vis de OH est seulement de l'ordre de quelques heures, quand vis à vis de l'ozone elle est de plusieurs jours. Le processus majeur de dégradation de ces composés dans la troposphère est donc la réaction avec le radical OH.

La durée de vie de l'hydroxyméthylpropanal est un peu plus importante, de 10h environ, mais reste de l'ordre de quelques heures. Elle ne concerne que le processus d'oxydation par OH, la photolyse étant un phénomène non négligeable ($\tau = 28$ h), mais beaucoup plus faible.

Enfin, la sabinacétone possède une durée de vie plus longue que les trois autres produits d'oxydation considérés, de 20 h environ.

L'impact de ces quatre composés est donc différent :

- la méthacroléine et la méthylvinylcétone se dégradent essentiellement près des sources de production, c'est-à-dire près des sources d'émissions d'isoprène,
- HMPr, avec une durée de vie un peu plus longue (10h), a un impact local, voire régional après une production locale efficace par dégradation du MBO,
- La sabinacétone, de durée de vie égale à 20h a, quant à elle, le temps d'être transportée à l'échelle régionale par les masses d'air au fur et à mesure de sa production par oxydation diurne du sabinène.

2 Production d'acétone

L'étude mécanistique des différents processus d'oxydation a mis en évidence la production de nombre d'espèces carbonylées et hydroxycarbonylées, elles-mêmes participant au caractère photooxydant de la troposphère. Nous ne rappellerons pas ici les résultats obtenus pour chacun des composés étudiés.

En revanche, un aspect important des résultats doit être souligné, qui concerne la production d'un COV particulier, l'acétone, par la majorité des composés d'étude. Ce dernier est en effet un composé dont l'impact sur la production d'ozone dans la haute troposphère suscite actuellement de nombreuses recherches (Singh, Kanakidou et al. 1995; Wohlfrom, Hauler et al. 1999; Folkins and Chatfield 2000, Jaeglé, Jacob et al. 2001,).

2.1 La production d'ozone dans la haute troposphère

Les COV à courte durée de vie sont rapidement dégradés dans la basse troposphère et ne sont pas transportés dans d'autres parties de la troposphère. Ils ne participent donc pas à la production d'ozone dans la partie haute de la troposphère, selon le cycle d'interconversion de OH en HO₂ en présence de NO_x présenté dans le chapitre 1.

Jusque récemment (Singh, Kanakidou et al. 1995, Wennberg, Hanisco et al. 1998), seuls le monoxyde de carbone et le méthane, composés omniprésents à très longues durées de vie (respectivement deux mois et neuf ans), étaient pris en compte dans le cycle de Leighton pour expliquer la production d'ozone dans la haute troposphère. Dans cette zone de l'atmosphère, l'ozone est rappelons le un gaz doté d'un effet de serre considérable, dont l'impact atmosphérique est de première importance.

Des mesures aéroportées, menées ces dix dernières années lors des missions ASHOE/MAESA (Airborne Southern Hemisphere Ozone Experiment / Measurements for Assessing the Effects of Stratospheric Aircraft), SRAT (Stratospheric Tracers of Atmospheric Transport), SUCCESS (Subsonic Aircraft: Contrail and Clouds Effects Special Study) et SONEX (Subsonic Assessment: Ozone and Nitrogen Oxide Experiment) (Folkins, Wennberg et al. 1997, Wennberg, Hanisco et al. 1998, Brune 1998, Brune, Tan et al. 1999) ont pourtant rapporté des concentrations en HO_x dans la haute troposphère deux à quatre fois plus élevées

que les concentrations attendues en ne tenant compte que de CO et de CH₄ (Folkins, Wennberg et al. 1997).

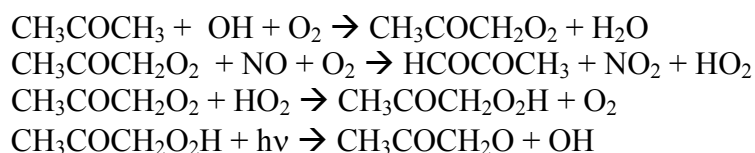
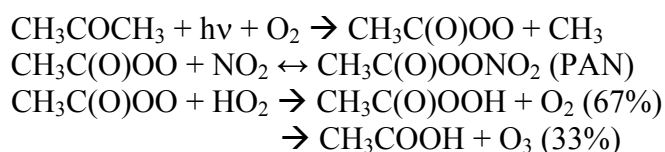
D'autres composés à longue durée de vie que CO et CH₄ ont donc été envisagés pour expliquer la production supplémentaire de HO_x dans la haute troposphère. Des études suggèrent une participation importante de plusieurs composés, parmi lesquels l'acétone (Singh, Kanakidou et al. 1995).

2.2 L'acétone dans la troposphère

L'étude de Singh, O'Hara et al. 1994 a mis en évidence que l'acétone était un COV non méthanique majeur et omniprésent dans la haute troposphère. Ils ont par exemple mesuré des concentrations d'acétone comprises entre 357 et 2310 ppt au dessus de l'est canadien pendant la campagne aéroportée ABLE3B, de juillet à août 1990. L'acétone représente ainsi le composé non méthanique le plus important dans cette région du globe à cette altitude.

2.2.1 La chimie de l'acétone dans la haute troposphère

L'acétone subit essentiellement des réactions de photolyse et de réaction avec OH dans la troposphère qui entraînent une production de HO_x dans la haute troposphère (Singh, O'Hara et al. 1994, Turpin, Fittschen et al. 2003) :



La réaction avec OH prédomine dans la basse troposphère alors que la photolyse constitue le processus majoritaire de décomposition de l'acétone dans la haute troposphère (Singh, O'Hara et al. 1994). En tenant compte de ces deux processus, la durée de vie de l'acétone oscille entre 10-30 jours en été, et 6-36 jours en hiver dans la troposphère.

Les travaux ultérieurs de Singh, Kanakidou et al. 1995 et Folkins, Chatfield et al. 1998 confirment également que la photolyse de l'acétone constitue une source significative de radicaux HO_x dans la haute troposphère.

2.2.2 Les sources d'acétone dans la basse troposphère

Les sources primaires d'acétone sont d'origine anthropique (solvant, émissions automobiles) aussi bien que biotique, le rapport entre ces deux contributions variant selon les lieux d'observation (Jacob, Field et al. 2002). En milieu rural, la contribution biogénique est majoritaire (Jacob, Field et al. 2002, Goldstein and Schade 2000). Elle est par exemple trois fois plus importante que la contribution anthropique lors des observations de Goldstein and Schade 2000 sur un site de plantation de pins ponderosa dans les montagnes de Sierra Nevada en Californie en 1997-1998.

Les sources biogéniques se répartissent en plusieurs catégories : les émissions directes, les feux de biomasse et l'oxydation troposphérique de COV d'origine biotique (Singh, O'Hara et al. 1994). Notre étude permet de quantifier la production d'acétone par oxydation dans la troposphère des trois COVB choisis, l'isoprène, le MBO et le sabinène.

2.3 Bilan de la production d'acétone par les différents COVB d'étude

Une production d'acétone par dégradation d'un COVB émis dans la troposphère a donc un impact atmosphérique fort puisqu'il induit une participation indirecte du COVB à la production d'ozone dans la haute troposphère.

Le travail effectué dans cette thèse sur l'étude du devenir troposphérique diurne de l'isoprène, du MBO et du sabinène s'inscrit dans cette problématique grâce aux approches expérimentales complémentaires employées.

Ainsi, les expériences de photooxydation réaliste menées pour chacun des composés à EUPHORE quantifient la totalité de la production d'acétone issue de la dégradation diurne du COVB, selon tous les processus d'oxydation envisageables : la photolyse, les réactions avec OH et avec l'ozone à la fois du COVB initial, mais aussi des produits d'oxydation eux-mêmes. Et d'autre part nous avons quantifié la production d'acétone par chacun des processus chimiques indépendamment en étudiant séparément les réactions de dégradation des COVB et de leurs propres composés d'oxydation primaire.

2.3.1 Production d'acétone par oxydation troposphérique de l'isoprène

Tout d'abord, les expériences de photooxydation réaliste de l'isoprène réalisées à EUPHORE en septembre 2004, et décrites dans la partie 3 de ce travail, n'ont pas révélé de formation d'acétone. La détection s'y est faite par spectrométrie IRTF et l'acétone est difficile à mettre en évidence par cette technique. Néanmoins, l'absence de bande caractéristique de l'acétone dans les spectres résiduels IRTF semblent confirmer une production très faible, voire insignifiante d'acétone au cours de la dégradation diurne de l'acétone.

La réaction de l'isoprène avec OH en présence de NO_x ne produit pas d'acétone d'après notre étude. Néanmoins les expériences effectuées en absence de NO_x ont montré une production d'acétone avec un rendement de 9%, selon un mécanisme de production encore mal compris actuellement, mais qui laisse présager d'une production d'acétone possible à partir de l'isoprène dans des situations rurales à très faibles concentrations de NO_x .

Quant à la réaction de l'isoprène avec l'ozone, une production d'acétone de 15%, confirmée par la littérature (travaux de Yu, Jeffries et al. 1995) a été identifiée en condition humide. En revanche, le processus d'ozonolyse en voie sèche ne produit pas d'acétone d'après notre étude. La troposphère présentant des conditions d'humidité relative qui se rapprochent de nos expériences en conditions humides plutôt qu'en condition sèche, l'ozonolyse de l'isoprène dans le milieu naturel est donc source d'acétone dans la troposphère.

Enfin, la dégradation diurne des produits d'oxydation de l'isoprène, la méthacroléine et la méthylvinylcétone, n'est pas une source d'acétone d'après notre étude.

L'ensemble de ces résultats indique donc que la dégradation troposphérique de l'isoprène est très faiblement productrice d'acétone. Les réactions responsables de cette production sont l'ozonolyse en condition humide, et éventuellement la réaction avec OH si les concentrations de NO_x sont très faibles. Néanmoins, l'isoprène étant le COVB le plus répandu et le plus abondant à l'échelle globale, cette production très faible peut avoir une implication atmosphérique considérable sur la production d'ozone dans la haute troposphère.

2.3.2 Production d'acétone par oxydation troposphérique du MBO

L'acétone mesurée pendant les expériences de photooxydation du MBO à EUPHORE montre une production primaire totale de 55% pour les deux processus confondus de réaction avec OH et d'ozonolyse.

Ce rendement est cohérent avec les rendements des deux processus mesurés séparément par la suite. En effet, l'étude de la réaction avec OH a conduit à des rendements respectifs de 67% et de 76% en présence et en absence de NO_x. Et l'ozonolyse du MBO présente un rendement de production d'acétone de 39% en condition sèche, et les expériences de photooxydation du MBO sont menées en condition sèche.

Néanmoins, l'ozonolyse du MBO en milieu naturel a lieu dans des conditions d'humidité importante, pour laquelle la production d'acétone est nulle d'après notre étude.

Enfin, la réaction du produit d'oxydation du MBO, HMP_r, avec le radical OH conduit à un rendement de production de 100% d'acétone. La décomposition de HMP_r, et a fortiori du MBO, dans la troposphère constitue donc vraisemblablement une source efficace d'acétone.

Dans leur publication, Jacob et al., 2002 ont calculé que la source globale d'acétone issue du MBO était égale à 1.8 ± 1.8 millions de tonnes par an en assimilant les émissions mondiales de MBO aux seules émissions de l'Amérique du Nord (par manque de données pour le reste du monde) et en considérant que le MBO était converti à 58% en acétone (Alvarado et al., 1999).

Cependant, les émissions mondiales de MBO ne se restreignent vraisemblablement pas aux émissions nord-américaines. De plus, notre travail montre que la conversion du MBO en acétone dans la troposphère est de 100% en tenant compte de la réactivité de HMP_r. En effet la réaction du MBO avec OH conduit d'une part à une production directe de 67% d'acétone et d'autre part à une production complémentaire de 31 % en HMP_r, qui à son tour est complètement converti en acétone par sa réaction avec OH. Nous pouvons donc conclure que la contribution du MBO au budget global en acétone est probablement beaucoup plus important que la contribution calculée par Jacob et al., 2002. Enfin, la similarité du métabolisme de production de l'isoprène et du MBO par les chloroplastes des feuilles (voir chapitre 1) pourraient laisser présager que les émissions de MBO soient comparables à celles de l'isoprène. Pour évaluer l'impact du MBO en tant que source potentielle d'acétone dans la troposphère, des campagnes de mesures de terrain complémentaires seraient donc nécessaires.

2.3.3 Production d'acétone par oxydation troposphérique du sabinène

Notre étude de la réactivité du sabinène montre que ce composé est également une source d'acétone potentiellement importante pour la troposphère puisque les expériences de photooxydation de ce composé à EUPHORE conduisent à un rendement total de formation d'acétone de 21% par réaction avec OH et par ozonolyse.

Le travail réalisé sur l'oxydation du sabinène avec OH conduit à un rendement de production d'acétone cohérent avec les expériences de photooxydation réalistes d'EUPHORE. Ainsi, la réaction du sabinène avec OH produit 24% d'acétone en l'absence comme en présence de NO_x. En revanche, une incertitude demeure sur la production d'acétone par le processus d'ozonolyse du sabinène. L'étude de Reissell, Harry et al. 1999, ainsi que nos résultats qualitatifs par dérivatisation à la PFBHA semblent indiquer que la production d'acétone par ozonolyse du sabinène est faible, de l'ordre de 3 à 10%. Des études complémentaires sur l'ozonolyse du sabinène seraient nécessaires pour améliorer la connaissance sur cette production d'acétone par ozonolyse.

Enfin, le sabinène est converti à 20% en sabinacétone par sa réaction avec OH, et à 38% par ozonolyse. Or d'après ce travail, la sabinacétone réagit elle-même avec OH pour former 95% d'acétone. La sabinacétone, issue des dégradations du sabinène est donc également une source indirecte importante d'acétone dans la troposphère.

En conclusion, les conversions en acétone du MBO et du sabinène sont des processus directs et indirects particulièrement efficaces ce qui fait de ces deux espèces des producteurs d'acétone potentiellement importants pour la haute troposphère. Néanmoins, l'isoprène étant le COVB le plus abondant à l'échelle globale, sa conversion en acétone, plus faible que celle des deux autres composés, peut elle aussi avoir un impact atmosphérique non négligeable sur la production d'ozone dans la haute troposphère.

3 Production d'ozone et production d'aérosols

Nous avons montré au cours de ce travail que l'oxydation de l'isoprène, du MBO et du sabinène étaient également source d'ozone et d'aérosols organiques qui sont des polluants photochimiques secondaires. La contribution de l'oxydation de ces COVB à la formation d'ozone et d'AOS dans la troposphère a pu être évaluée de manière réaliste grâce aux expériences de photooxydation menées dans la chambre de simulation atmosphérique d'EUPHORE. Et d'autre part, nous avons identifié les processus particuliers de production d'aérosols en étudiant respectivement les productions d'AOS issues de la réaction avec OH et de l'ozonolyse dans la chambre de simulation atmosphérique du CRAC.

3.1 Production d'ozone

La formation d'ozone par photooxydation des COV en présence de NO_x dépend des COV eux-mêmes, mais également des conditions atmosphériques, comme la température, l'ensoleillement et les concentrations en NO_x. Pour pouvoir comparer la production d'ozone par photooxydation de chacun des trois COVB choisis, les rendements observés au cours de nos expériences sont rapportés dans le tableau suivant en précisant les conditions atmosphériques de chacun des cas.

	T	J_{NO_2}	$[\text{NO}]_0$	$\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{COVB}]$
Isoprène	$300 \pm 2 \text{ K}$	$(5,3 \pm 2,9) \times 10^{-3}$	25 ppb	1,10
	$299 \pm 2 \text{ K}$	$(7,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	50 ppb	1,50
MBO	$301 \pm 1 \text{ K}$	$(8,5 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	25 ppb	1,20
	$301 \pm 1 \text{ K}$	$(8,3 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	50 ppb	1,40
Sabinène	$298 \pm 2 \text{ K}$	$(7,0 \pm 1,5) \times 10^{-3}$	25 ppb	0,45
	$296 \pm 2 \text{ K}$	$(5,7 \pm 2,0) \times 10^{-3}$	50 ppb	0,74

Les rendements de production d’ozone obtenus sont comparables pour l’isoprène et le MBO. Ils sont de l’ordre d’un peu plus d’un équivalent d’ozone produit pour un équivalent de COVB disparu. Ces deux espèces, proches en structure, présentent également des efficacités de production d’ozone sensiblement identiques. Le sabinène en revanche conduit à une production d’ozone relativement faible comparée à celle engendrée par la photooxydation de l’isoprène ou du MBO, puisque les rendements sont dans son cas inférieurs à l’unité.

Ces différences d’efficacité de production d’ozone sont probablement liées à la réactivité des composés secondaires issus de la dégradation du COV initial. En effet, les produits issus de la dégradation de l’isoprène sont la méthacroléine et la méthylvinylcétone, qui sont elles mêmes des espèces insaturées particulièrement réactives participant efficacement à la production d’ozone. Le MBO est quant à lui dégradé en HMP, un aldéhyde saturé, moins réactif que la méthacroléine et la méthylvinylcétone. Enfin le sabinène génère de la sabinacétone, très peu réactive ainsi qu’une masse considérable de particules qui ne vont pas participer au cycle d’interconversion OH/HO₂, producteur d’ozone. C’est pourquoi la chimie du sabinène s’avèrerait beaucoup moins efficace vis à vis de la production d’ozone que l’isoprène et le MBO pour lesquels la masse de carbone reste essentiellement en phase gazeuse.

Pour ces trois COVB, la production d’ozone augmente avec la quantité de NO_x introduite. Dans les conditions expérimentales envisagées, nous sommes donc dans des régimes chimiques contrôlés par la concentration en NO_x. Entre 25 et 50 ppb, les rendements de production d’ozone augmentent de 30% pour l’isoprène, de 15% pour le MBO et de 50% pour le sabinène. La production d’ozone dépend de nombreux autres facteurs, tels que l’ensoleillement, la température. Néanmoins, les conditions météorologiques étant très proches entre les expériences sur l’isoprène et le sabinène, réalisées à la même époque à EUPHORE, il semblerait que le sabinène soit une espèce plus sensible à la concentration en NO_x que l’isoprène vis à vis de la production d’ozone.

Notre étude a permis d’évaluer l’efficacité chimique de production d’ozone des trois COVB séparément dans un réacteur fermé avec des conditions météorologiques aussi reproductibles que possibles.

Des méthodes existent par ailleurs pour simuler le potentiel de formation d’ozone d’une espèce en milieu naturel. Complémentaires à notre étude de réactivité, ces calculs d’indices apportent une évaluation plus phénoménologique du potentiel de production du COV. Jenkin 1998 a par exemple développé l’indice POCP (Photochemical Ozone Creation Potential) qui quantifie l’effet sur la formation d’ozone d’une augmentation de la concentration d’un COV dans un panache, relativement à la formation d’ozone issue d’une augmentation identique d’un gaz de référence, l’éthène. Le POCP de 106 composés organiques non méthaniques et non aromatiques a été calculé récemment dans Saunders, Jenkin et al. 2003. Parmi ceux-ci, l’isoprène est un des COV les plus efficaces quant à la production d’ozone avec un indice

POCP de 101,6. Les POCP du MBO et du sabinène, dont les émissions sont encore mal connues en Europe, ne sont pas répertoriés dans Saunders, Jenkin et al. 2003. Néanmoins, ce dernier présente les POCPs d'espèces comparables au sabinène, l' α -et le β -pinène, de POCPs respectifs égaux à 57 et à 62, c'est-à-dire inférieurs au POCP de l'isoprène. Ceci est en accord avec notre observation d'une efficacité de production d'ozone moindre pour le sabinène que pour l'isoprène.

3.2 Production d'aérosols organiques secondaires

3.2.1 Comparaison des productions d'aérosols issues de la réactivité de l'isoprène, du MBO et du sabinène

Les mesures de production d'aérosols ont été effectuées dans les mêmes conditions pour les trois COVB, l'isoprène, le MBO et le sabinène dans les chambres de simulation d'EUPHORE et du CRAC. Les résultats obtenus permettent donc de comparer l'efficacité de chacun des trois composés à produire des aérosols lorsqu'ils sont oxydés dans la troposphère.

3.2.1.1 Comparaison des productions totales d'AOS

Les expériences de photo-oxydation réalisées à EUPHORE (200 ppb de COV initialement introduits dans la CSA en conditions sèches) ont mis en évidence une production d'aérosols avec les trois COVB d'étude. Néanmoins, les rendements de production obtenus différaient fortement entre les trois composés.

La production la plus importante a été observée pour le sabinène, avec un rendement d'environ $Y=0,25$, et des aérosols de diamètre évoluant de 90 à 200 nm. Le sabinène, dont la durée de vie n'est que de quelques heures (1,5 h et 7h pour les réactions avec OH et l'ozone respectivement) est donc un producteur très efficace d'aérosols.

Les productions d'aérosols issues de la photo-oxydation de l'isoprène et du MBO sont bien moindres, avec des rendements Y inférieurs à 1 %, et les aérosols beaucoup plus fins (de 10 à 100nm pour le MBO et de 10 à 60 nm pour l'isoprène). Cependant, dans le cas d'émissions massives d'isoprène et de MBO dans la troposphère, la contribution de ces composés à la production globale d'AOS dans la troposphère pourrait être considérable. L'étude Claeys, Graham et al. 2004 évalue ainsi la contribution de l'isoprène à la production globale annuelle des AOS de polyols d'origine biotique (8-40 Tg par an) à 2 Tg par an.

3.2.1.2 Réactions à l'origine des formations d'aérosol

La réaction principale de production d'aérosols est l'ozonolyse dans le cas des trois COVB d'étude, plutôt que la réaction avec OH. En effet, les régimes de production des aérosols ne démarraient vraiment systématiquement qu'au bout d'une heure de photo-oxydation dans la CSA d'EUPHORE, c'est-à-dire lorsque l'ozone commençait à s'accumuler dans l'enceinte par interconversion du NO_2 et du NO.

Plus précisément, les études effectuées au CRAC des processus d'ozonolyse et de réaction avec OH indépendamment, ont montré que :

- L'oxydation du MBO ne produisait d'aérosols que par ozonolyse, avec un rendement variant de 0,3 à 1,8 %, plus important en condition sèche qu'en condition humide.
- L'isoprène produisait des AOS à la fois par ozonolyse et par réaction avec OH. Avec OH, le rendements observé augmentait avec l'avancement de la réaction, de 0 à 6%. Avec l'ozone, les expériences ont toutes été réalisées en conditions humides et une augmentation du rendement de production de 2 à 5 % a été observé pour une humidité relative augmentant de 5 à 30 %.
- L'ozonolyse du sabinène est une réaction importante pour la production d'aérosols, avec un rendement de 9 % en condition sèche et d'environ 40 % en condition humide. Nous n'avons malheureusement pas pu évaluer la production d'aérosols issue de la réaction du sabinène avec OH.

3.2.2 Problèmes analytiques soulevés par cette étude

L'étude de la production des aérosols montre en général une grande variabilité, entre et même au sein des laboratoires (Odum, Hoffmann et al. 1996). Dans notre cas, les différences les plus importantes par rapport à la littérature ont été observées à propos de l'ozonolyse du sabinène. En condition sèche, nous avons ainsi mesuré un rendement $Y = 9\%$ alors que Griffin, Cocker III et al. 1999 ont trouvé un rendement inférieur à $Y = 4\%$.

L'influence de l'humidité sur la production d'aérosol par ozonolyse du sabinène n'est pas non plus claire, puisque dans notre cas, une augmentation a été observée quand l'humidité augmentait dans la CSA. Et le groupe de Bonn, Schuster et al. 2002 a au contraire observé une inhibition du processus de formation d'aérosols en présence d'eau. Notons d'autre part que dans notre étude, la production d'aérosols augmentait dans le cas de l'ozonolyse de l'isoprène, et diminuait dans le cas du MBO lorsque l'humidité augmentait. Autant de résultats apparemment contradictoires que nous avons cherchés à comprendre.

3.2.2.1 Variabilité du rendement de production d'AOS par ozonolyse du sabinène en condition sèche

L'étude de Griffin, Cocker III et al. 1999 est menée avec des concentrations initiales en sabinène variant de 12,5 à 92,4 ppb. Il a constaté une augmentation de 2 à 4 % du rendement de production d'aérosols consécutive à l'augmentation de la quantité initiale de sabinène. Cette observation est cohérente avec nos résultats. En effet dans notre cas, la concentration initiale de sabinène était de 10 à 100 fois plus élevée, de l'ordre de 1 ppm et le rendement de production d'aérosol observé était de même supérieur aux rendements trouvés par Griffin, Cocker III et al. 1999.

Notre étude sur le sabinène confirme donc l'hypothèse selon laquelle le rendement de production d'aérosol augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en hydrocarbure, émise précédemment par Hoffmann, Odum et al. 1996 à propos de l'ozonolyse d'autres COV biogénique, l' α -pinène, le β -pinène, le d-3-carène, le limonène et l'ocimène.

Ce résultat est en accord avec le modèle de partition gaz-particule développé par Odum, Hoffmann et al. 1996 pour expliquer la formation des particules d'aérosol à partir d'une phase

gazeuse. Selon ce modèle, une espèce semi-volatile demeure en phase gazeuse jusqu'à ce que sa concentration atteigne un seuil à partir duquel le composé peut spontanément nucléer ou s'adsorber sur une particule souche. Le processus se poursuit alors jusqu'à l'équilibre thermodynamique de l'espèce dans les deux phases. Avec ce modèle, une concentration plus importante du COVB initial induit bien un déplacement de l'équilibre vers une plus grande production d'aérosols.

Ce modèle de partition gaz-particules nous permet également d'envisager une explication du phénomène de palier de saturation observé pour la production d'aérosol au cours des expériences d'ozonolyse du sabinène (voir chapitre 5). En effet, traditionnellement, le mécanisme impliqué pour décrire l'adsorption du gaz sur des particules est une simple physisorption sur la surface des particules, représentée par un modèle du type isotherme de Langmuir. Avec cette représentation, on peut imaginer une saturation des sites d'adsorption en accord avec notre observation d'un palier de saturation pour la production d'aérosols. Ce palier pourrait d'autre part effectivement différer pour les expériences en conditions humides et en conditions sèches car la surface des aérosols s'en trouverait modifiée.

3.2.2.2 Influence de l'humidité sur la production d'aérosols au cours des ozonolyses étudiées

Rappelons qu'en présence d'eau, nous avons observé une diminution de la production d'aérosol dans le cas de l'ozonolyse du MBO, et des augmentations pour les ozonolyses de l'isoprène et du sabinène.

Le modèle de partition gaz-particule de Odum, Hoffmann et al. 1996 a été développé au cas de conditions humides dans l'article de Seinfeld, Erdakos et al. 2001. Dans ce modèle, une couche d'eau liquide couvre complètement la surface de la particule d'aérosol. Les propriétés de surface s'en trouvent modifiées. Les composés hydrophiles présents en phase gazeuse s'adsorbent alors plus facilement sur ou dans le film aqueux superficiel, et le rendement de production d'aérosol augmente dans ce cas. Ce modèle est donc compatible avec l'augmentation de la production d'aérosols observée pour l'ozonolyse de l'isoprène et du sabinène.

Cependant le modèle de Seinfeld, Erdakos et al. 2001 va à l'encontre des observations faites sur l'effet de l'humidité sur l'ozonolyse du MBO dans notre étude. D'autre part, l'équipe de Bonn, Schuster et al. 2002 a trouvé une diminution du rendement de production d'aérosols, Y , en présence d'eau pour l'ozonolyse du sabinène, contraire à notre observation.

Les diamètres des particules formées dans ces deux cas sont inférieurs aux diamètres observés pour l'ozonolyse de l'isoprène et du sabinène de notre étude : de l'ordre de 20 nm pour l'ozonolyse du sabinène dans le travail de Bonn, Schuster et al. 2002 et de 40 nm pour l'ozonolyse du MBO dans notre travail. Si pour ces deux derniers cas, le processus est bien une nucléation homogène plutôt qu'une adsorption hétérogène sur une particule souche, alors la diminution de Y avec l'humidité pourrait s'expliquer grâce à l'hypothèse émise par Bonn, Schuster et al. 2002, selon laquelle le processus de nucléation homogène est essentiellement causé par l'intermédiaire de Criegee stabilisé. Ce dernier réagit très rapidement avec l'eau pour former des hydroperoxydes. S'il est bien l'initiateur du processus de nucléation homogène, alors sa disparition en présence d'eau conduirait en effet à une production moindre de particules d'aérosol.

3.2.3 Conclusion

En conclusion, les trois COVB d'étude, le sabinène, l'isoprène et le MBO sont tous des producteurs potentiels d'aérosols. Néanmoins les différents problèmes analytiques soulevés dans ce travail soulignent les grandes difficultés actuelles pour caractériser les productions d'aérosols issues de la réactivité des COVB.

En conditions naturelles, les phénomènes de production d'AOS sont vraisemblablement des processus hétérogènes. Par souci de réalisme, il serait donc préférable d'étudier la production d'aérosols en présence de particules souches initiatrices de l'adsorption du gaz sur les particules. Et l'outil développé par Odum, Hoffmann et al. 1996 est actuellement le plus performant pour décrire le processus de grossissement de ces aérosols. Dans ces conditions, la réaction la plus importante de production d'aérosol dans la troposphère, c'est-à-dire l'ozonolyse, serait ainsi un processus dont l'efficacité augmente avec l'humidité.

Conclusion

Conclusion

L'abondance dix fois supérieure des émissions des composés organiques volatils biotiques par rapport aux émissions de composés d'origine anthropique nous interroge sur l'impact sanitaire et environnemental que les dégradations de ces espèces peuvent induire dans l'atmosphère. Ce travail de thèse s'est inscrit dans cette problématique puisqu'il s'est intéressé au devenir troposphérique de trois composés biotiques majeurs, l'isoprène, le MBO et le sabinène.

Afin d'obtenir une vision la plus complète possible de leurs impacts respectifs, nous avons adopté l'approche suivante. Dans un premier temps, la réactivité atmosphérique des trois COVB a été appréhendée globalement dans la chambre de simulation d'EUPHORE, au cours d'expériences de photo-oxydation mettant en jeu tous les processus diurnes simultanément, dans des conditions très réalistes. Puis la cinétique et les mécanismes des réactions avec les radicaux OH et avec l'ozone ont été étudiées séparément pour chacun des trois composés afin de quantifier leurs durées de vie, les produits d'oxydation issus de ces réactions et de comprendre les schémas réactionnels de ces différents processus. Enfin, la cinétique et les mécanismes diurnes des produits d'oxydation eux-mêmes ont été étudiés dans le but d'obtenir une vision complète de la chaîne de dégradation de l'isoprène, du MBO et du sabinène dans la troposphère. Cette approche exhaustive de la réactivité d'une espèce émise dans l'atmosphère est à notre connaissance originale et pour la première fois envisagée dans le domaine.

Pour répondre à cette problématique, les expériences de simulation atmosphérique ont été menées dans trois chambres de simulation atmosphériques complémentaires, permettant l'analyse à la fois de la phase gazeuse et de la phase particulaire. La cinétique des réactions a été étudiée par les méthodes de cinétique relative et de cinétique absolue pour la réaction avec le radical OH et l'ozonolyse respectivement. La détection et la quantification des produits en phase gazeuse ont été réalisées au moyen d'outils analytiques divers, adaptés aux espèces oxygénées produites, et ont également nécessité un travail de synthèse organique important pour mettre en évidence certains composés majeurs d'oxydation du MBO et du sabinène.

Notre étude de la réactivité de l'isoprène a mis en évidence une chimie très efficace, menant à des durées de vie de l'isoprène de l'ordre de l'heure et à des productions de COV en phase gazeuse eux-mêmes très réactifs, la méthacroléine et la méthylvinylcétone. Les bilans de carbone restent incomplets, résolus à seulement 60 % environ. Les productions d'aérosols, à la fois par ozonolyse et par réaction avec OH sont d'autre part très faibles. C'est donc dans la phase gazeuse essentiellement que se trouvent les produits encore non identifiés de la réactivité de l'isoprène. Certaines espèces carbonylées et hydroxycarbonylées ont été mises en évidence comme produits de dégradation de l'isoprène et de la méthylvinylcétone, qui n'ont pu être quantifiées encore. L'identification précise et la quantification de ces composés permettrait d'améliorer la compréhension du schéma complet de décomposition de l'isoprène dans l'atmosphère.

Doté d'une double liaison en moins, et d'un groupe -OH inductif attracteur déstabilisant pour les radicaux intermédiaires, le MBO possède une réactivité chimique plus lente que celle de l'isoprène, à la fois avec le radical OH et avec l'ozone. Les mécanismes de dégradation ont pu être élucidés quasi complètement et montrent la formation d'un nombre limité d'espèces en phase gazeuse : le formaldéhyde, l'HMPPr, le glycolaldéhyde et l'acétone, ainsi qu'une faible production de particules. Ce travail présente la première synthèse et calibration du produit

d'oxydation du MBO, le HMP_r. Nous avons ainsi pu en étudier la réactivité: la photolyse, et la réaction avec le radical OH. Le mécanisme de la réaction de HMP_r avec OH montre notamment une conversion totale en acétone. De part ses productions primaires et secondaires d'acétone, le MBO constitue donc une source d'acétone particulièrement efficace.

Les processus de dégradation du sabinène dans la troposphère sont rapides, caractérisés par des durées de vie de l'ordre de l'heure à la fois pour les réactions du sabinène avec OH et avec l'ozone.

En phase gazeuse, les produits d'oxydation identifiés sont le formaldéhyde, l'acétone et la sabinacétone essentiellement qui contribuent à 30% et 50% du bilan de carbone des réactions avec OH et avec l'ozone respectivement. L'identification d'un mécanisme original de production d'acétone par transfert d'hydrogène de part et d'autre du cycle du sabinène pour la réaction du sabinène avec OH a donné lieu à une collaboration fructueuse avec l'équipe de chimie théorique de J.C. Rayez et M.T. Rayez, de l'Université Bordeaux 1. Des espèces carbonylées et hydroxylées ont d'autre part été mises en évidence dans la phase gazeuse, qui n'ont pas pu être identifiées ni quantifiées précisément, mais dont la connaissance pourrait améliorer la compréhension du devenir en phase gazeuse du sabinène.

Néanmoins, les processus de dégradation du sabinène se caractérisent également par des productions très importantes de particules. Ceci explique que les produits formés en phase gazeuse ne peuvent de toute façon pas complètement résoudre les bilans de carbone des réactions du sabinène avec OH ou avec l'ozone.

Enfin, la synthèse et la calibration de la sabinacétone a permis l'étude cinétique et mécanistique de la réaction de ce composé avec le radical OH. Ainsi nous avons pu constater que la réaction de la sabinacétone avec OH constitue une source très importante de formaldéhyde et d'acétone puisque les rendements de ces deux produits sont supérieurs à 100% pour cette réaction.

Dans ce travail, nous avons envisagé l'étude de la réactivité troposphérique diurne de l'isoprène, du MBO et du sabinène de manière la plus exhaustive possible, c'est-à-dire en considérant l'étude cinétique et mécanistique de tous les processus auxquels sont soumis ces COVB en journée ainsi que leurs propres produits d'oxydation.

Cependant, les bilans de carbone n'ont pas pu être complètement identifiés dans le cas de l'isoprène et du sabinène: des espèces carbonylées et/ou hydroxylées ont été mises en évidence mais restent à identifier et à quantifier.

D'autre part, nous avons quantifié les productions d'aérosols produits au cours des diverses réactions étudiées et il serait très intéressant d'étudier la composition chimique de ces particules formées.

Enfin, une étude complémentaire à ce travail serait d'envisager le devenir troposphérique nocturne de ces trois mêmes COVB, l'isoprène, le MBO et le sabinène, c'est-à-dire leur réaction avec le radical nitrate NO₃, pour lequel peu d'études existent actuellement.

Abréviations

AOS : Aérosols organiques secondaires

BSTFA : N,O-Bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide

COV : Composé Organique Volatil

COVB : Composé Organique Volatil Biotique

DNPH : DinitroPhénylHydrazine

HMPR : 2-Hydroxy-2-MéthylPropanal

HR : Humidité Relative

IAY : Instantaneous Aerosol Yield

LD : Limite de Détection

MAC : Méthacroléine

MBO : 2-MéthylBut-3-èn-2-ol

MVC : Méthylvinylcétone

ND : Non détecté

PFBHA : O-PentaFluoroBenzylHydroxylAmine

SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer

Y : Yield

Bibliographie

- Adeniji, S., J. A. Kerr and M. R. Williams (1981). "Rate constants for ozone alkene reactions under atmospheric conditions." Int. J. Chem. Kinet. 13: 209-217.
- Alvarado, A., J. Arey and R. Atkinson (1998). "Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals and O₃ with the monoterpene reaction products pinonaldehyde, caronaldehyde and sabinaketone." Journal of Atmospheric Chemistry 31: 281-297.
- Alvarado, A., J. Arey and R. Atkinson (1998). "Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO₃ and O₃ with monoterpene reaction products Pinonaldehyde, Caronaldehyde and sabinaketone." J. Atmos. Chem. 31: 281-297.
- Alvarado, A., E. C. Tuazon, S. M. Aschmann, J. Arey and R. Atkinson (1999). "Products and mechanisms of the gas phase reactions of OH radicals and O₃ with 2-methyl-3-buten-2-ol." Atmospheric Environment 33: 2893-2905.
- Apel, E. C., D. D. Riemer, A. Hills, W. Baugh, J. Orlando, I. Faloona, D. Tan, W. Brune, B. Lamb, H. Westberg, M. A. Carroll, T. Thornberry and C. D. Geron (2002). "Measurement and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 Intensive." Journal of Geophysical Research 107(D3): 4034.
- Arey, J., R. Atkinson and S. M. Aschmann (1990). "Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO_x." Journal of Geophysical Research 95(D11): 18,539-18,546.
- Arnst, R. R. and B. W. Gay Jr (1979). Photochemistry of some naturally emitted hydrocarbons. EPA-600 / 3-79-081.
- Aschmann, S. M. and R. Atkinson (1994). "Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from the gas phase reaction of O₃ with isoprene." Env. Sci. Technol. 28: 1539-1542.
- Aschmann, S. M. and R. Atkinson (1998). "Kinetics of the gas-phase reactions of the OH radical with selected glycol ethers, glycols, and alcohols." International Journal of Chemical Kinetics 30: 533-540.
- Atkinson, R. (1986). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions." Chemical Review 86.
- Atkinson, R. (1991). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds." J. Phys. Chem. Ref. Data 20: 459 - 507.
- Atkinson, R. (1997). "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds : 1. Alkanes and Alkenes." Journal of Physical and Chemical Reference Data 26: 215-290.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003). "Gas-tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review." Atmospheric Environment 37(suppl 2): S197-S219.
- Atkinson, R. and S. M. Aschmann (1984). "Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295±1 K." International Journal of Chemical Kinetics 16.
- Atkinson, R. and S. M. Aschmann (1993). "OH production from the gas phase reactions of ozone with a series of alkenes under atmospheric conditions." Env. Sci. Technol. 27: 1357-1363.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann and J. Arey (1990). "Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals and O₃ with sabinene and camphene at 296±2K." Atmospheric Environment 24A(10): 2647-2654.

- Atkinson, R., S. M. Aschmann and J. N. J. Pitts (1983). "Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of α,β -unsaturated carbonyls at 299 ± 2 K." International Journal of Chemical Kinetics 15.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, E. C. Tuazon, J. Arey and B. Zielinska (1989). "Formation of 3-methylfuran from the gas phase reaction of OH radicals with isoprene and the rate constant for its reaction with OH radical." International Journal of Chemical Kinetics 21: 593-604.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1984). "Kinetics of the gas-phase reactions of NO₃ radicals with a series of dialkenes, cycloalkenes, and monoterpenes at 295 ± 1 K." Environ. Sci. and Technol. 18.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, A. M. Winer and J. N. J. Pitts (1981). "Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Carbonyls at 296 K." International Journal of Chemical Kinetics 13.
- Atkinson, R., E. C. Tuazon and S. M. Aschmann (1995). "Products of the gas-phase reactions of O₃ with alkenes." Environ. Sci. Technol. 29: 1674-1680.
- Atkinson, R., A. M. Winer and J. N. Pitts JR (1982). "Rate constants for the natural hydrocarbons isoprene and α - and β -pinene." Atmospheric Environment 16(5): 1017-1020.
- Baker, B., A. Guenther and J. Greenberg (2001). "Canopy level fluxes of 2-methyl-3-buten-2-ol, acetone and methanol by a portable relaxed eddy accumulation system." Environmental Science & Technology 35: 1701-1708.
- Baker, B., A. Guenther, J. Greenberg, A. H. Goldstein and R. Fall (1999). "Canopy fluxes of 2-methyl-3-buten-2-ol over a ponderosa pine forest by REA: field data and model comparison." Journal of Geophysical Research 104: 26107-26114.
- Baker, J., J. Arey and R. Atkinson (2004). "Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of hydroxyaldehydes at 296 ± 2 K." Journal of Physical Chemistry 108: 7032-7037.
- Baldwin, I. T. (2002). Unraveling the Function of Secondary Metabolites. Plant Physiology online.
- Barnes, I., V. Bastian, K. H. Becker and Z. Tong (1990). "Kinetics and products of the reactions of NO₃ with monoalkenes, dialkenes, and monoterpenes." Journal of Physical Chemistry 94.
- Barnes, I. and J. Hjorth (2004). "Informal IR intercalibration exercise." Private communication.
- Becker, K. H., J. Hjorth, G. Laverdet, M. M. Millan, U. Platt, G. Toupance and J. Wildt (1996). "Design and Technical Development of the European Photoreactor and First Experimental Results." EV5V-CT92-0059.
- Benter, T. and R. N. Schindler (1988). "Absolute rate coefficients for the reaction of NO₃ radicals with simple dienes." Chem. Phys. Lett. 145.
- Berndt, T. and O. Boge (1997). "Gas-phase reaction of NO₃ radicals with isoprene: a kinetic and mechanistic study." Int. J. Chem. Kinet. 29: 755 - 765.
- Bertin, N., M. Staudt, U. Hansen, G. Seufert, P. Ciccioli, P. Foster, J. L. Fugit and L. Torres (1997). "Diurnal and seasonal course of monoterpene emissions from quercus ilex (L.) under natural conditions-Application of light and temperature algorithms." Atmospheric Environment 51: 135-144.
- Bonn, B., G. Schuster and G. K. Moortgat (2002). "Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpenes ozonolysis." Physical Chemistry A 106(12): 2869-2881.
- Brauers, T. and B. Finlayson-Pitts (1997). "Analysis of Relative Rate Measurements." International Journal of Chemical Kinetics 29(9): 665-672.

- Brücker, G. (2000). Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé : poursuivre la réduction des risques. Rapport du Haut Comité de la Santé Publique-juin 2000.
- Brune, W. H. (1998). "Airborne in-situ OH and HO₂ observations in the cloud-free troposphere and lower stratosphere during SUCCESS." Geophysical Research Letters 25(10): 1701-1704.
- Brune, W. H., D. Tan, I. F. Faloon, L. Jaegle, D.J. Jacob, B.G. Heikes, J. Snow, Y. Kondo, R. Shetter, G.W. Sachse, B. Anderson, G.L. Gregory, S. Vay, H.B. Singh, D.D. Davis, J.H. Crawford and D. R. Blake (1999). "OH and HO chemistry in the North Atlantic free troposphere." Geophysical Research Letters 26(20): 3077-3080.
- Canosa-Mas, C. E., S. Carr, M. D. King, D. E. Shallcross, K. C. Thompson and R. P. Wayne (1999). "A Kinetic Study of the Reactions of NO₃ with Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein, Acrolein, Methyl Acrylate and Methyl Methacrylate." Phys. Chem. Chem. Phys. 1: 4195 - 4202.
- Caralp, F., P. Devolder, C. Fittschen, N. Gomez, H. Hippler, R. Mereau, M. T. Rayez, F. Striebel and B. Viskolcz (1999). "The thermal unimolecular decomposition rate constants of ethoxy radicals." Phys. Chem. Chem. Phys. 1: 2935-2944.
- Caralp, F. and W. Forst (2003). "Chemical activation in unimolecular reactions of some unsubstituted alkoxy radicals." Phys. Chem. Chem. Phys. 5(20): 4653-4655.
- Carles, J. and S. Fliszar (1969). "Etude cinétique de la réduction des ozonides de styrènes substitués dans le noyau par la triphénylphosphine." Canadian Journal of Chemistry 47: 1309-1316.
- Carlier, P., H. Hannachi and G. Mouvier (1986). "The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - A review." Atmospheric Environment 20(11): 2079-2099.
- Carrasco, N., J. F. Doussin and P. Carlier (2005). "Tropospheric degradation of 2-hydroxy-2-methylpropanal, a photooxidation product of 2-methyl-3-buten-2-ol: kinetic and mechanistic study of its photolysis and its reaction with OH radicals." Atmospheric Environment accepted.
- Chameides, W. L., R. W. Lindsay, J. Richardson and C. S. Kiang (1988). "The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study." Science 241(4872): 1473-1475.
- Chew, A. A., R. Atkinson and S. M. Aschmann (1998). "Kinetics of the gas-phase reactions of NO₃ radicals with a series of alcohols, glycol ethers, ethers and chloroalkenes." J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94: 1083 - 1089.
- Chuong, B. and P. S. Stevens (2003). "Measurements of the kinetics of the OH-initiated oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein." International Journal of Chemical Kinetics 36(1): 12-35.
- Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo and W. Maenhaut (2004). "Formation of Secondary Organic Aerosols Photooxidation of Isoprene." Science 303: 1173-1176.
- Cox, R. A., R. G. Derwent and M. R. Williams (1980). "Atmospheric Photooxidation Reactions. Rates, Reactivity, and Mechanism for Reaction of Organic Compounds with Hydroxyl Radicals." Env. Sci. Technol. 14.
- Criegee, R. (1975). "Mechanism of ozonolysis." Angewandte Chemie 14: 745-752.
- Croteau, R. B., T. M. Kutchan and N. G. Lewis (2000). Natural products (secondary metabolites). Biochemistry and molecular biology of plants, American society of plant physiologists: 1250-1318.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb and M. J. Molina (1997). "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12." JPL Publication 97-4: 1 - 266.

- Destailats, H., R. Spaulding and M. J. Charles (2002). "Ambient air measurements of acrolein and other carbonyls at the Oakland-San Francisco bay bridge Toll Plaza." Env. Sci. Technol. 36: 2227-2235.
- Devolder, P. (2003). "Atmospheric fate of small alkoxy radicals: recent experimental and theoretical advances." Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 157: 137-147.
- Dlugokencky, E. J. and C. J. Howard (1989). "Studies of NO₃ radical reactions with some atmospheric organic compounds at low pressures." Journal of Physical Chemistry 93.
- Dodge, M. C. (1977). Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships. International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its control.
- Doussin, J. F., D. Ritz, R. Durand-Jolibois, A. Monod and P. Carlier (1997). "Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry : new developments in the analytical device." Analisis 25: 236-242.
- Edney, E. O., T. E. Kleindienst and E. W. Corse (1986). "Room temperature rate constants for the reaction of OH with selected chlorinated and oxygenated hydrocarbons." International Journal of Chemical Kinetics 18.
- Ellermann, T., O. J. Nielsen and H. Skov (1992). "Absolute rate constants for the reaction of NO₃ radicals with a series of dienes at 295 K." Chem. Phys. Lett. 200: 224 - 229.
- Fantechi, G., N. R. Jensen, J. Hjorth and J. Peeters (1998). "Determination of the rate constants for the gas phase reactions of methyl butenol with OH radicals, ozone and NO₃ radicals." International Journal of Chemical Kinetics 30(20): 589-594.
- Fantechi, G., N. R. Jensen, J. Hjorth and J. Peeters (1998). "Mechanistic studies of the atmospheric oxidation of methylbutenol by OH radicals, ozone and NO₃ radicals." Atmospheric Environment 32(20): 3547-3556.
- Ferronato, C., J. J. Orlando and G. S. Tyndall (1998). "Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol." Journal of Geophysical Research 103: 25579-25586.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. J. Pitts (2000). Chemistry of the upper and the lower atmosphere., Academic Press.
- Folkins, I. and R. Chatfield (2000). "Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposphere at high NO_x." Journal of Geophysical Research 105(D9): 11,585–11,600.
- Folkins, I., R. Chatfield, H. B. Singh, Y. Chen and B. Heikes (1998). "Ozone production efficiencies of acetone and peroxides in the upper troposphere." Geophysical Research Letters 25(9): 1305-1308.
- Folkins, I., P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, J. G. Anderson and R. J. Salawitch (1997). "OH, HO₂, and NO in two biomass burning plumes: Sources of HO_x and implications for ozone production." Geophysical Research Letters 24(24): 3185-3188.
- Francisco-Marquez, M., J. R. Alvarez-Idaboy, A. Galano and A. Vivier-Bunge (2003). "Theoretical study of the initial reaction between OH and isoprene in tropospheric conditions." Phys. Chem. Chem. Phys. 5: 1392-1399.
- Gierczac, C. A., J. B. Burkholder, R. Talukdar, A. Mellouki, S. B. Barone and A. R. Ravishankara (1997). "Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 110: 1-10.
- Goldan, P., W. C. Kuster and F. C. Fehsenfeld (1993). "The observation of a C₅ alcohol emission in a north american pine forest." Geophysical Research Letters 20: 1039-1042.

- Goldstein, A. H. and G. Schade (2000). "Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment." Atmospheric Environment 34(29-30): 4997-5006.
- Goldstein, A. H. and G. W. Schade (2000). "Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment." Atmospheric Environment 34: 4997-5006.
- Gray, D. W., M. Lerdau and A. H. Goldstein (2003). "Influences of temperature history, water stress, and needle age on methylbutenol emissions." Ecology 84(3): 765-776.
- Greene, C. R. and R. Atkinson (1992). "Rate constants for the gas phase reactions of O₃ with series of alkenes at 296±2 K." Int. J. Chem. Kinet. 24: 803-811.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker III, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1999). "Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons." Journal of Geophysical Research 104(D3): 3555-3567.
- Grosjean, D. and E. Grosjean (1994). "Rate constants for the gas phase reactions of ozone with unsaturated aliphatic alcohols." International Journal of Chemical Kinetics 26: 1185-1191.
- Grosjean, D. and E. Grosjean (1996). "Carbonyl products of the gas phase reaction of ozone with 1-alkenes." Atmospheric Environment 30(24): 4107-4113.
- Grosjean, D., E. Grosjean and M. B. Williams (1994). "Atmospheric chemistry of olefins : a product study of ozone-alkene reaction with cyclohexane added to scavenge OH." Env. Sci. Technol. 28: 186-196.
- Grosjean, D. and J. H. Seinfeld (1989). "Paramaterization of the formation potential of secondary organic aerosols." Atmospheric Environment 23: 1733-1747.
- Grosjean, D., E. L. I. Williams and E. Grosjean (1993). "Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products." Env. Sci. Technol. 27: 830-840.
- Grosjean, D., E. L. Williams II and G. E. (1994). "Atmospheric chemistry of olefins : a product study of the ozone-alkene reaction with cyclohexane added to scavenge OH." Env. Sci. Technol. 28: 186-196.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1995). "Carbonyl products of the ozone-unsaturated alcohol reaction." J. Geophys. Res. 100: 22815-22820.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1996). "Rate constants for the gas phase reaction of ozone with 1,1-disubstituted alkenes." Int. J. Chem. Kinet. 28: 911-918.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1998). "The gas phase reaction of alkenes with ozone: formation yields of carbonyls from biradicals in ozone-alkene-cyclohexane experiments." Atmospheric Environment 32: 3393-3402.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1998). "Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with unsaturated oxygenates." International Journal of Chemical Kinetics 30: 21-29.
- Guenther, A., C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley and R. Fall (2000). "Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America." Atmospheric Environment 34: 2205-2230.
- Guenther, A., C. Nicholas Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." Journal of Geophysical Research 100(D5): 8873-8892.
- Guenther, A., P. Zimmerman, P. Harley, R. Monson and R. Fall (1993). "Isoprene and monoterpene emission rate variability : model evaluation and sensitivity analysis." Journal of Geophysical Research 98D: 12609-12617.
- Gutbrod, R., E. Kraka, R. N. Schindler and D. Cremer (1997). "Kinetic and theoretical investigation of the gas phase ozonolysis of isoprene : carbonyl oxides as an important source for OH radicals in the atmosphere." J. Am. Chem. Soc. 119(7330-7342).

- Gutbrod, R., E. Kraka, R. N. Schindler and D. Cremer (1997). "Kinetic and theoretical investigation of the gas-phase ozonolysis of isoprene : carbonyl oxides as an important source for radicals in the atmosphere." J. Am. Chem. Soc. 119: 7330-7342.
- Hakola, H., J. Arey, S. M. Aschmann and R. Atkinson (1994). "Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes." Journal of Atmospheric Chemistry 18: 75-102.
- Hakola, H., J. Rinne and T. Laurila (1998). "The hydrocarbon emission rates of tea-leaved willow (*Salix Phylicifolia*), silver birch (*Betula Pendula*) and european aspen (*Populus Tremula*)." Atmospheric Environment 32(10): 1825-1833.
- Hallquist, M., S. Langer, E. Ljungstrom and I. Wangberg (1996). "Rates of reaction between the nitrate radical and some unsaturated alcohols." Int. J. Chem. Kinet. 28: 467 - 474.
- Harley, P., V. Fridd-Stroud, J. Greenberg, A. Guenther and P. Vasconcellos (1998). "Emission of 2-methyl-3-butenol by pines: a potentially large natural source of reactive carbon in the atmosphere." Journal of Geophysical Research 103(D19): 25,479-25,486.
- Harry, C., J. Arey and R. Atkinson (1999). "Rate constants for the reactions of OH radicals and Cl atoms with Di-n-propyl ether and di-n-butyl ether and their deuterated analogs." International Journal of Chemical Kinetics 31: 425 - 431.
- Hasson, A. S., A. W. Ho, K. T. Kuwata and S. E. Paulson (2001). "Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas-phase ozonolysis of alkenes. 2. Asymmetric and biogenic alkenes." Journal of Geophysical Research 106(D24): 34,143-34,153.
- Hoffmann, T., J. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1996). "Aerosol formation potential of biogenic hydrocarbons." J. Aerosol Sci. 27(Suppl. 1): S233-S234.
- Hoffmann, T., R. Warnke, R. Bandur, A. Grundmann, T. Kühn, S. Besche, B. Papke, M. Zelger and R. Dlugi (2004). Emission and Chemical Transformation of Biogenic Volatile Organic Compounds (ECHO): Field studies on the chemical characterisation of tropospheric organic aerosols. AFO 2000 Final Symposium, Bad Tölz, Deutschland.
- Horie, O., J. N. Crowley and G. Moortgat (1990). "Methylperoxy self-reaction: products and branching ratio between 223 and 333 K." J. Phys. Chem. 94: 8198-8203.
- Horie, O. and G. Moortgat (1991). "Decomposition pathways of the excited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes." Atmospheric Environment 25A: 1881-1896.
- Horie, O. and G. K. Moortgat (1998). "The effect of the addition of CO on the reaction of ozone with ethene." Chem. Phys. Lett. 288: 464-472.
- Horie, O., P. Neeb, S. Limbach and G. Moortgat (1994). "Formation of formic acid and organic peroxides in the ozonolysis of ethene with added water vapour." Geophys. Res. Lett. 21: 1523-1526.
- Howard, J. N., J. I. F. King and P. R. Gast (1960). Thermal radiation. Handbook of Geophysics. New York.
- Imamura, T., Y. Lida, K. Obi, I. Nagatani, K. Nakagawa, I. Patroescu-Klotz and S. Hatakeyama (2004). "Rate coefficients for the gas-phase reactions of OH radicals with methylbutenols at 298 K." International Journal of Chemical Kinetics 36(7): 379-385.
- Jacob, D., B. D. Field, E. M. Jin, I. Bey, Q. Li, J. A. Logan and R. M. Yantosca (2002). "Atmospheric budget of acetone." Journal of Geophysical Research 107(D10): 10.1029.
- Jaeglé, L., D. J. Jacob, W. H. Brune and P. O. Wennberg (2001). "Chemistry of HO_x radicals in the upper troposphere." Atmospheric Environment 35(3): 469-489.

- Jenkin, M. E. (1998). Photochemical ozone and PAN creation potentials: Rationalisation and methods of estimation, Rapport sur contrat EPG 1/3/70.
- Jiang, W. (2003). "Instantaneous secondary organic aerosol yields and their comparison with overall aerosol yields for aromatic and biogenic hydrocarbons." Atmospheric Environment 37: 5439-5444.
- Kamens, R. M., M. W. Gery, H. E. Jeffries, M. Jackson and E. I. Cole (1982). "Ozone-Isoprene reactions : Product formation and aerosol potential." International Journal of Chemical Kinetics 14: 955-975.
- Kesselmeier, J. and M. Staudt (1999). "Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology." Journal of Atmospheric Chemistry 33: 23-88.
- Kleindienst, T. E., G. W. Harris and J. N. J. Pitts (1982). "Rates and Temperature Dependences of the Reaction of OH with Isoprene, Its Oxidation Products, and Selected Terpenes." Env. Sci. Technol. 16.
- Knipping, E. M., R. J. Griffin, F. Bowman, B. Pun, C. Seigneur, D. Dabdub and J. H. Seinfeld (2004). "Comment on "Instantaneous secondary organic aerosol yields and their comparison with overall aerosol yields for aromatic and biogenic hydrocarbons" by Weimin Jiang." Atmospheric Environment 38: 2759-2761.
- Kozmina, N. and L. A. Paquette (1996). "(1R,5S)-(+)-nopinone of high enantiomeric purity." Synthetic communications 26(10): 2027-2030.
- Kwok, E. S. C., S. M. Aschmann, J. Arey and R. Atkinson (1996). "Product formation from the reaction of NO₃ radical with isoprene and rate constants for the reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone with the NO₃ radical." Int. J. Chem. Kinet. 28: 925-934.
- Kwok, E. S. C. and R. Atkinson (1995). "Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship : an update." Atmospheric Environment 29(14): 1685-1695.
- Kwok, E. S. C., R. Atkinson and J. Arey (1995). "Observation of Hydroxycarbonyls from the OH Radical-Initiated Reaction of Isoprene." Env. Sci. Technol. 29: 2467-2469.
- Lamb, B., D. Gay, H. Westberg and T. Pierce (1993). "A biogenic hydrocarbon emission inventory for the USA using a simple forest canopy model." Atmospheric Environment 27: 1673-1690.
- Lamb, B., A. Guenther, D. Gay and H. Westberg (1987). "A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions." Atmospheric Environment 21(8): 1695-1705.
- Lamb, B., H. Westberg and G. Allwine (1985). "Biogenic hydrocarbon emission from deciduous and coniferous trees in the United States." Journal of Geophysical Research 90: 2380-2390.
- Libuda, H. G., O. Shestakov, J. Theloke and F. Zabel (2002). "Relative-rate study of thermal decomposition of the 2-butoxyl radical in the temperature range 280-313 K." Phys. Chem. Chem. Phys. 4: 2579-2586.
- Lightfoot, P. D., R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. Moortgat and F. Zabel (1992). "Organic peroxy nitrates: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry." Atmospheric Environment 26A: 1805-1961.
- Lightfoot, P. D., P. Roussel, F. Caralp and R. Lesclaux (1991). "A flash photolysis study of the CH₃O₂ + CH₃O₂ and CH₃O₂ + HO₂ reactions between 600 and 719 K: the unimolecular decomposition of methylhydroperoxide." Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 87: 3213-3220.
- Lorenz, O. and C. R. Parks (1965). "Ozonides from asymmetrical olefins. Reaction with triphenylphosphine." Journal of Organic Chemistry 30: 1976-1981.

- Mahmoud, S. S. and R. B. Croteau (2002). "Strategies for transgenic manipulation of monoterpene biosynthesis in plants." Trends in Plant Science 13(8): 366-373.
- Marengo, A., H. Gouget, P. Nedelec, J. P. Pages and F. Karcher (1994). "Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from pic du midi data series: Consequences: Positive radiative forcing." Journal of Geophysical Research 99(D8): 16.617-16.632.
- Martin, R. S., H. Westberg, G. Allwine, L. Ashman, J. C. Farmer and B. Lamb (1991). "Measurement of isoprene and its atmospheric oxidation products in a Central Pennsylvania deciduous forest." Journal of Atmospheric Chemistry 13: 1-32.
- Martinez, E., B. Cabanas, A. Aranda, P. Martin and S. Salgado (1999). "Absolute Rate Coefficients for the Gas-Phase Reactions of NO₃ Radical with a Series of Monoterpenes at T = 298 to 433 K." J. Atmos. Chem.: 265 - 282.
- McGarvey, D. J. and R. B. Croteau (1995). "Terpenoid metabolism." The Plant Cell 7: 1015-1026.
- Mereau, R., M. T. Rayez, F. Caralp and J. C. Rayez (2000). "Theoretical study of alkoxy radical decomposition reactions: Structure-activity relationships." Physical Chemistry Chemical Physics 17: 3765-3772.
- Mereau, R., M. T. Rayez and J. C. Rayez (2001). "Alkoxy radical decomposition explained by a valence-bond model." Phys. Chem. Chem. Phys. 17: 3656-3661.
- Meunier, N. (2004). Etude sous conditions atmosphériques simulées du devenir troposphérique de radicaux alcoyles. Ecole doctorale des sciences de l'environnement d'Ile de France, Université Paris 7.
- Meunier, N. (2004). Etude, sous conditions atmosphériques simulées, du devenir troposphérique de radicaux alcoyles.
- Miyoshi, A., S. Hatakeyama and N. Washida (1994). "OH radical initiated photooxidation of isoprene: an estimate of global CO production." Journal of Geophysical Research 99: 18779-18787.
- Montzka, S. A., M. Trainer, P. Goldan, W. C. Kuster and F. C. Fehsenfeld (1993). "Isoprene and its oxidation products, methylvinylketone and methacrolein, in the rural troposphere." Journal of Geophysical Research 98(D1): 1101-1111.
- Moortgat, G. (2001). "Important photochemical processes in the atmosphere." Pure Applied Chemistry - IUPAC 73(3): 487-490.
- Moukhtar, S. (2005). Impact des émissions naturelles sur les épisodes de pollution photochimique. Application à la région du fossé Rhéna. Sciences des procédés, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Mouvier, G. (1994). La pollution atmosphérique.
- Neeb, P. (2000). "Structure-Reactivity based estimation of the rate constants for hydroxyl radical reactions with hydrocarbons." Journal of Atmospheric Chemistry 35: 295-315.
- Neeb, P., O. Horie and G. K. Moortgat (1995). "The nature of the transitory product in the gas-phase ozonolysis of ethene." Chemical Physics Letters 246: 150-156.
- Neeb, P., O. Horie and G. K. Moortgat (1998). "The ethene-ozone reaction in the gas phase." J.Phys.Chem.A 102: 6778-6785.
- Neeb, P., A. Kolloff, S. Koch and G. K. Moortgat (1998). "Rate constants for the reactions of MVK, MAC, methacrylic acid, and acrylic acid with ozone." Int.J.Chem.Kinet. 30(10): 769-776.
- Neeb, P. and G. K. Moortgat (1999). "Formation of OH radicals in the gas phase reaction of propene, isobutene and isoprene with ozone : yields and mechanistic implications." J. Phys. Chem. A 103: 9003-9012.
- Neeb, P., F. Sauer, O. Horie and G. Moortgat (1997). "Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour." Atmospheric Environment 31(10): 1417-1423.

- Neeb, P., F. Sauer, O. Horie and G. Moortgat (1997). "Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour." Atmospheric Environment 31: 1417-1423.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1982). "Fourier transform infrared studies of the self-reaction of C₂H₅O₂ radicals." J. Phys. Chem. 86: 3825-3829.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1983). "Atmospheric ozone-olefin reactions." Env. Sci. Technol. 17(7): 312A-322A.
- Odum, J., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1996). "Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields." Environ. Sci. Technol. 30: 2580-2585.
- Ohta, T. (1983). "Rate constants for the reactions of diolefins with OH radicals in the gas phase. Estimate of the rate constants from those for monoolefins." Journal of Physical Chemistry 87.
- Orlando, J. J. and G. S. Tyndall (2002). "Mechanisms for the reactions of OH with two unsaturated aldehydes: Crotonaldehyde and acrolein." J. Phys. Chem. A 106: 12252-12259.
- Orlando, J. J., G. S. Tyndall and S. E. Paulson (1999). "Mechanism of the OH-initiated oxidation of methacrolein." Geophysical Research Letters 26(14): 2191-2194.
- Owen, S., C. Boissard, R. A. Street, S. C. Duckham, O. Csiky and C. N. Hewitt (1997). "Screening of 18 mediterranean plant species for volatile organic compound emissions." Atmospheric Environment 31: 101-117.
- Pandis, S. N., R. A. Harley, G. R. Cass and J. H. Seinfeld (1992). "Secondary organic aerosol formation and transport." Atmospheric Environment 26A: 2269-2282.
- Pandis, S. N., S. E. Paulson, J. H. Seinfeld and R. C. Flagan (1991). "Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene." Atmospheric Environment 25A: 997-1008.
- Papagni, C., J. Arey and R. Atkinson (2001). "Rate constant for the gas-phase reactions of OH radicals with a serie of unsaturated alcohols." Int.J.Chem.Kinet. 33(2): 142-147.
- Paulson, S. E., M. Chung, A. D. Sen and G. Orzechowska (1998). "Measurement of OH radical formation from the reaction of ozone with several biogenic alkenes." J. Geophys. Res. 103(D19): 25,533-25,539.
- Paulson, S. E., R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1992). "Atmospheric oxydation of Isoprene. Part 1 : The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions." Int.J.Chem.Kinet. 24: 79-101.
- Paulson, S. E., R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1992). "Atmospheric oxydation of Isoprene. Part 2 : The ozone-isoprene reaction." International Journal of Chemical Kinetics 24: 103-125.
- Paulson, S. E., A. D. Sen, P. Liu, J. D. Fenske and M. J. Fox (1997). "Evidence for formation of OH radicals from the reaction of O₃ with alkenes in the gas phase." Geophys. Res. Lett. 24(24): 3193-3196.
- Pfeffer, J. (2000). Développement d'une méthode de dosage global des composants d'un mélange, d'une méthode d'identification et d'une méthode de dégradation de résolution, en spectrométrie d'absorbance infrarouge à transformée de fourier, CNAM.
- Pierotti, D., S. C. Wofsy, D. Jacob and R. A. Rasmussen (1990). "Isoprene and its oxidation products : methacrolein and methyl vinyl ketone." Journal of Geophysical Research 95: 1871-1881.
- Rayez, M. T., B. Picquet-Varrault, F. Caralp and J. C. Rayez (2002). "CH₃C(O)OCH(O)CH₃ alkoxy radical derived from ethyl acetate: Novel rearrangement confirmed by computational chemistry." Phys. Chem. Chem. Phys.: 5789-5794.

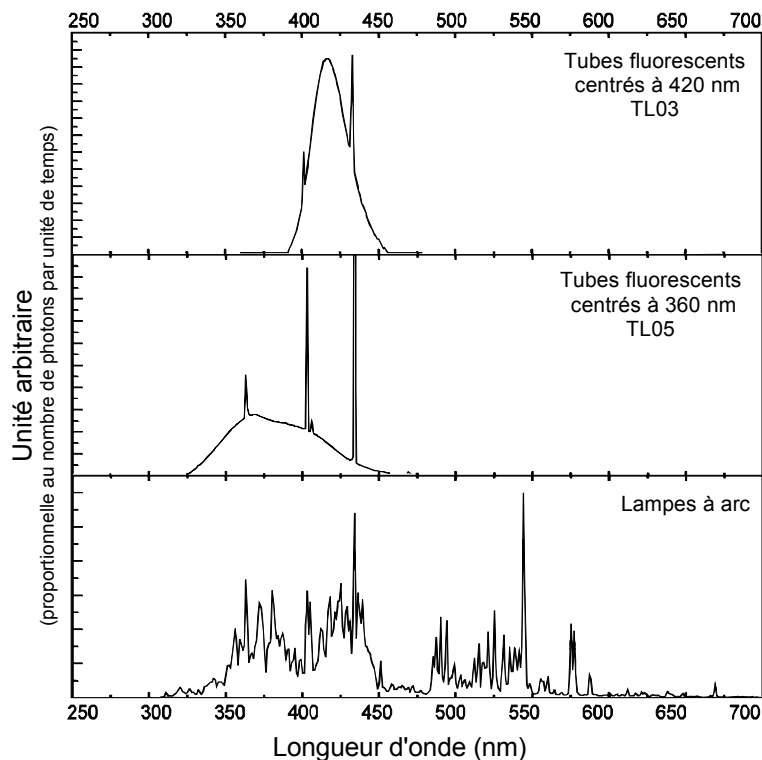
- Reisen, F., S. M. Aschmann, R. Atkinson and J. Arey (2003). "Hydroxyaldehyde products from hydroxyl radical reactions of Z-3-hexen-1-ol and 2-methyl-3-buten-2-ol quantified by SPME and API-MS." Environmental Science and Technology 37: 4664-4671.
- Reissell, A., C. Harry, S. M. Aschmann, R. Atkinson and J. Arey (1999). "Formation of acetone from the OH- and O₃-initiated reactions of a series of monoterpenes." Journal of Geophysical Research 104(D11): 13,869-13,879.
- Reissell, A., C. Harry, S. M. Aschmann, R. Atkinson and J. Arey (1999). "Formation of acetone from the OH- and O₃-initiated reactions of a series of monoterpenes." 104(D11): 13,869-13,879.
- Robert, E. W. (2004). Air Quality Criteria for Particulate Matter (October 2004). Environmental Protection Agency (EPA). EPA/600/p-99/002aF. Washington.
- Rudich, Y., R. Talukdar, J. B. Burkholder and A. R. Ravishankara (1995). "Reaction of methylbutenol with Hydroxyl radical: Mechanism and atmospheric implications." J. Phys. Chem. 99: 12188-12194.
- Rudich, Y., R. K. Talukdar, R. W. Fox and A. R. Ravishankara (1996). "Rate coefficients for reactions of NO₃ with a few olefins and oxygenated olefins." Journal of Physical Chemistry 100: 5374 - 5381.
- Ruppert, L. and K. H. Becker (2000). "A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene : formation of C₅-unsaturated diols." Atmospheric environment 34: 1529-1542.
- Ruzicka, L. (1953). "The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds." Experientia 9: 357-367.
- Sauer, F., C. Schäfer, P. Neeb, O. Horie and G. Moortgat (1999). "Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions." Atmospheric Environment 33: 229-241.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent and M. J. Pilling (2003). "Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds." Atmospheric Chemistry and Physics 3: 161-180.
- Schaab, G., R. Lenz and G. Seufert (1999). "A temporal-spatial solar radiation model to improve scaling of biogenic emissions from a sparse Mediterranean pine/oak forest." Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere 24(6): 673-680.
- Schade, G., A. H. Goldstein, D. W. Gray and M. Lerdau (2000). "Canopy and leaf level 2-methyl-3-buten-2-ol fluxes from a ponderosa pine plantation." Atmospheric Environment 34: 3535-3544.
- Schnitzler, J. P., R. Arenz and A. Lehning (1996). "Characterization of an isoprene synthase from leaves of quercus petrae." Botanica Acta 109(216-221).
- Schnitzler, J. P., N. Bauknecht, N. Bruggemann, W. Einig, R. Forkel, R. Hampp, A. C. Heiden, U. Heizmann, T. Hoffmann, C. Holzke, L. Jaeger, M. Klauer, M. Komenda, R. Koppmann, J. Kreuzwieser, H. Mayer, H. Rennenberg, G. Smiatek, R. Steinbrecher, J. Wildt and W. Zimmer (2002). "Emission of biogenic volatile organic compounds: an overview of field, laboratory and modelling studies performed during the 'Tropospheric Research Program' (TFS) 1997-2000." Journal of Atmospheric Chemistry 42: 159-177.
- Sehested, J., L. K. Christensen, T. Mogelberg, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, A. Guschin, J. J. Orlando and G. S. Tyndall (1998). "Absolute and relative rate constants for the reactions CH₃C(O)O₂+NO and CH₃C(O)O₂+NO₂ and thermal stability of CH₃C(O)O₂NO₂." J. Phys. Chem. A 102: 1779-1789.

- Seinfeld, J. H., G. B. Erdakos, W. E. Asher and J. F. Pankow (2001). "Modeling the formation of Secondary Organic Aerosol (SOA). 2. The Predicted Effects of Relative Humidity on Aerosol Formation in the α -Pinene, β -pinene, Sabinene, Δ^3 -Carene, and Cyclohexene-Ozone Systems." Environ. Sci. Technol. 35: 1806-1817.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998). Atmospheric chemistry and physics, John Wiley and Sons, Inc.
- Seufert, G. (1997). "BEMA : A European commission project on Biogenic Emissions in the Mediterrean Area." Atmospheric Environment 31: 1-256.
- Sharkey, T. D. and S. Yeh (2001). "Isoprene emission from plants." Annual review of plant physiology and plant molecular biology 52: 407-436.
- Simon, V., B. Clement, M. L. Riba and L. Torres (1994). "The landes experiments : monoterpenes emitted from the maritime pine." Journal of Geophysical Research 99(D8): 16,501-16,510.
- Singh, H. B., M. Kanakidou, P. J. Crutzen and D. Jacob (1995). "High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere." Nature 378: 50-54.
- Singh, H. B., D. O'Hara, D. Herlth, W. Sachse, D. R. Blake, J. D. Bradshaw, M. Kanakidou and P. J. Crutzen (1994). "Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks." Journal of Geophysical Research 99(D1): 1805-1820.
- Singsaas, E. L., M. Lerdau, K. Winter and T. D. Sharkey (1997). "Isoprene Increases Thermotolerance of Isoprene-Emitting Species." Plant Physiology 115(4): 1413-1420.
- Spaulding, R., M. J. Charles, E. C. Tuazon and M. Lashley (2002). "Ion trap mass spectrometry affords advances in the analytical and atmospheric chemistry of 2-hydroxy-2-methylpropanal, a proposed photooxydation product of 2-methyl-3-buten-2-ol." Journal of the American Society for Mass Spectrometry 13: 530-542.
- Spaulding, R. S., G. Schade, A. H. Goldstein and M. J. Charles (2003). "Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: evidence for biogenic and anthropogenic sources." Journal of Geophysical Research 108(D8): 4247.
- Street, R. A., S. Owen, S. C. Duckham, C. Boissard and C. N. Hewitt (1997). "Effect of habitat and age on variations in volatile organic compound (VOC) emissions from *Quercus Ilex* and *Pinus Pinea*." Atmospheric Environment 31(SI): 89-100.
- Thuener, L., P. Bardini, G. J. Rea and J. Wenger (2004). "Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals with dimethylphenols." J. Phys. Chem. 108(A): 11019-11025.
- Tingey, D. (1981). The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pine, in *Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*. Atmospheric Biogenic Hydrocarbons. J. B. a. R. Arnts, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.
- Tollsten, L. and M. Müller (1996). "Volatile organic compounds emitted from beech leaves." Phytochemistry 43(4): 759-762.
- Treacy, J., M. El Hag, D. O'Farrell and H. Sidebottom (1992). "Reactions of ozone with unsaturated organic compounds." Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96: 422-427.
- Tuazon, E. C., S. M. Aschmann, J. Arey and R. Atkinson (1997). "Products of the gas phase reactions of O₃ with a series of methylsubstituted ethenes." Env. Sci. Technol. 31: 3004-3009.
- Tuazon, E. C., S. M. Aschmann, J. Arey and R. Atkinson (1997). "Products of the gas phase reactions of O₃ with a series of methyl-substituted ethenes." Env. Sci. Technol. 31: 3004-3009.
- Tuazon, E. C., S. M. Aschmann, R. Atkinson and W. P. L. Carter (1998). "The reactions of selected acetates with the OH radical in the Presence of NO: Novel Rearrangement of

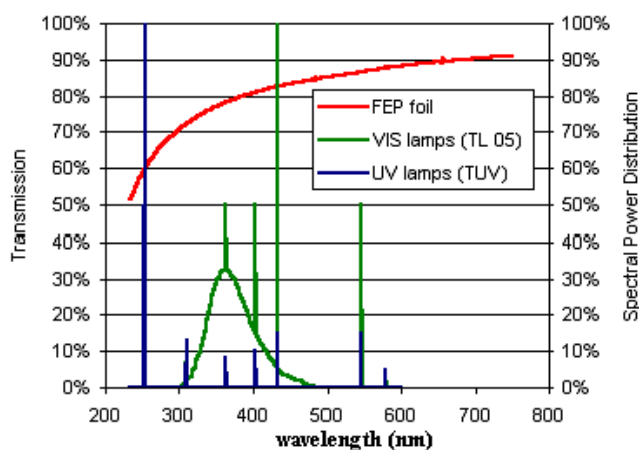
- Alkoxy Radicals of Structure RC (O) OCH (O) R." Journal of Physical Chemistry. A. 102: 2316-2321.
- Tuazon, E. C. and R. Atkinson (1989). "A product study of the gas phase reaction of methylvinyl ketone with the OH radical in the presence of NOx." Int.J.Chem.Kinet. 21: 1141-1152.
- Tuazon, E. C. and R. Atkinson (1990). "A product study of the gas phase reaction of isoprene with the OH radical in the presence of NOx." Int.J.Chem.Kinet. 22: 1221-1236.
- Tuazon, E. C. and R. Atkinson (1990). "A product study of the gas phase reaction of methacrolein with the OH radical in the presence of NOx." International Journal of Chemical Kinetics 22: 591-602.
- Turpin, E., C. Fittschen, A. Tomas and P. Devolder (2003). "Reaction of OH Radicals with Acetone: Determination of the Branching Ratio for the Abstraction Pathway at 298 K and 1 Torr." Journal of atmospheric chemistry 46(1): 1-13.
- Wallington, T. J., C. A. Gierczac, J. C. Ball and S. M. Japar (1989). "Fourier transform infrared study of the self reaction of C₂H₅O₂ radicals in air at 295 K." Int.J.Chem.Kinet. 21(11): 1077-1089.
- Warneke, C., R. Holzinger, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger, U. Pöschl, J. Williams, P. Hoor, H. Fischer, P. J. Crutzen, B. Scheeren and J. Lelieveld (2001). "Isoprene and its oxidation products methyl vinyl ketone, methacrolein, and isoprene related peroxides measured online over the tropical rain forest of Surinam in March 1998." Journal of Atmospheric Chemistry 38: 167-185.
- Wayne, R. P. (2000). Chemistry of atmospheres.
- Wennberg, P. O., T. F. Hanisco, L. Jaeglé, D. Jacob, E. J. Hints, E. J. Lanzendorf, J. G. Anderson, R.-S. Gao, E. R. Keim, S. G. Donnelly, L. A. Del Negro, D. W. Fahey, S. A. McKeen, R. J. Salawitch, C. R. Webster, R. D. May, R. L. Herman, M. H. Proffitt, J. J. Margitan, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, F. Flocke, C. T. McElroy and T. P. Bui (1998). "Hydrogen Radicals, Nitrogen Radicals, and the Production of O₃ in the Upper Troposphere." Science 279: 49-53.
- Wille, U., E. Becker, R. N. Schindler, I. T. Lancar, G. Poulet and G. Le Bras (1991). "A discharge flow mass-spectrometric study of the reaction between the NO₃ radical and isoprene." J. Atmos. Chem. 13: 183 - 193.
- Wirtz, K. and M. Martin (2003). Density of secondary organic aerosol. European aerosol conference, Madrid.
- Wohlfrom, K., T. Hauler and F. Arnold (1999). "Acetone in the free troposphere and lower stratosphere: aircraft-based CIMS and GC measurements over the North Atlantic and first comparison." Geophysical Research Letters 26(18): 2849-2852.
- Yu, J., D. R. Cocker III, R. J. Griffin, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1999). "Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: gaseous and particulate products." Journal of Atmospheric Chemistry 34(207-258).
- Yu, J., R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1998). "Identification of products containing -COOH, -OH, and -CO in atmospheric oxidation of hydrocarbons." Environmental Science and Technology 32(16): 2357-2370.
- Yu, J., H. E. Jeffries and R. M. Le Lacheur (1995). "Identifying Airborne carbonyl compounds in isoprene atmospheric photooxydation products by their PFBHA oximes using gas chromatography/ion trap mass spectrometry." Environmental Science and Technology 29: 1923-1932.
- Zhang, D., W. Lei and R. Zhang (2002). "Mechanism of OH formation from ozonolysis of isoprene : kinetics and product yields." Chem. Phys. Lett. 358: 171-179.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Spectres des lampes utilisées dans les chambres de simulation du LISA et du CRAC.



Spectres d'émission des tubes fluorescents et des lampes à arc utilisés dans la chambre de simulation du LISA.



Spectres d'émission des tubes fluorescents utilisés dans la chambre de simulation du CRAC ainsi que le spectre de transmission des parois en téflon.

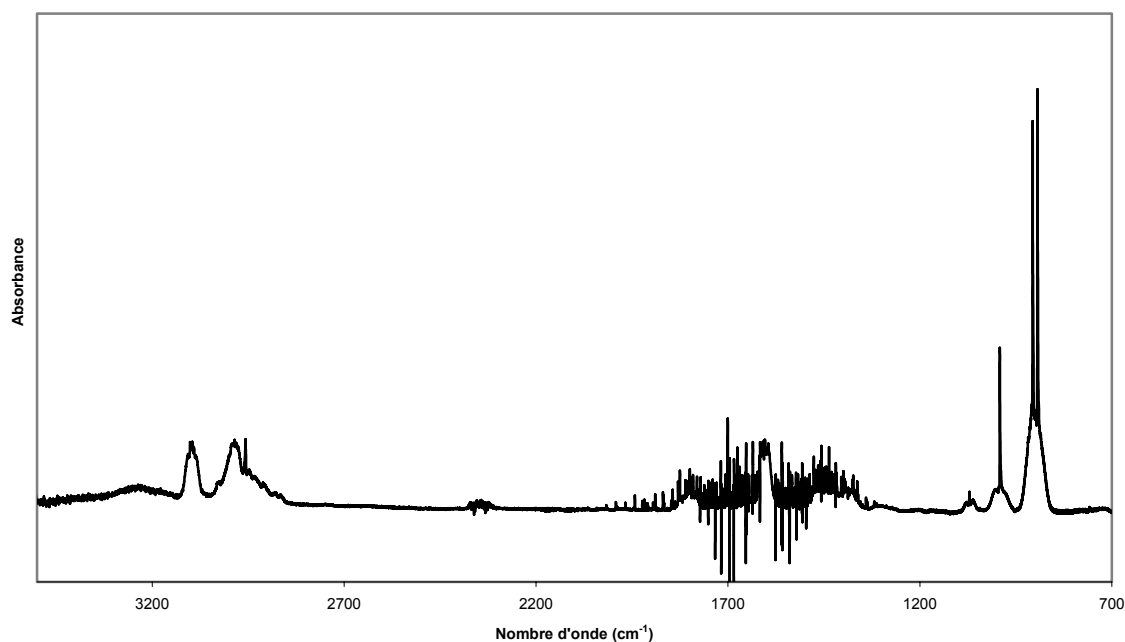
ANNEXE 2 : Calibrations des spectres infrarouges

1 IBI des composés calibrés dans ce travail

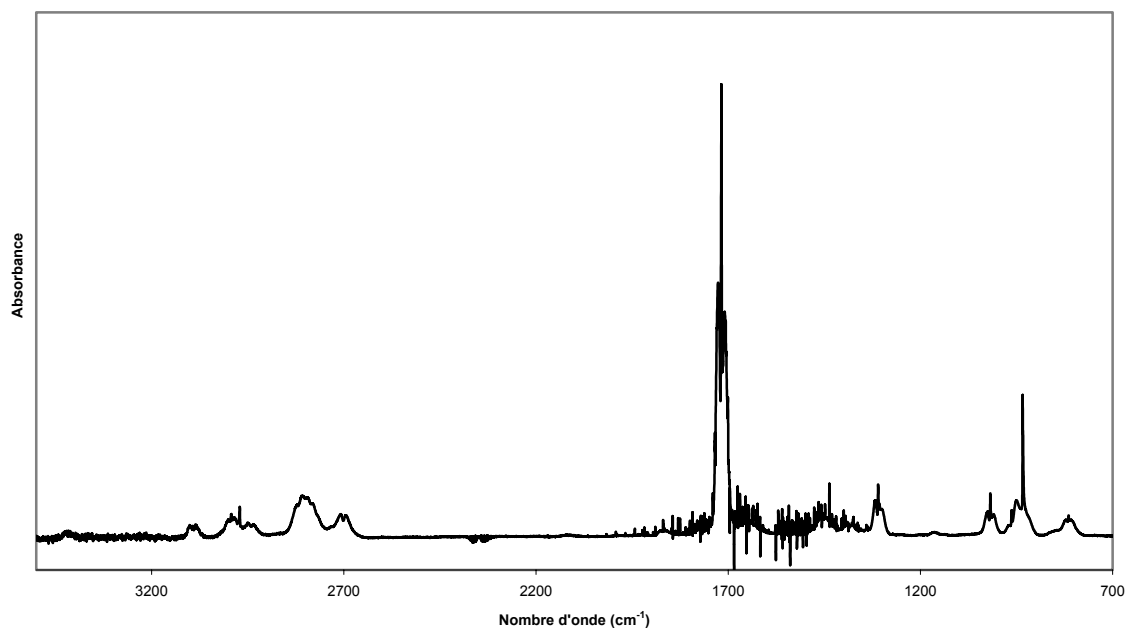
Composé	Bandes (cm ⁻¹)	IBI (cm.molécule ⁻¹)
Isoprène	830-950	$(1,03 \pm 0,02) \times 10^{-17}$
Méthacroléine	887-990	$(0,55 \pm 0,01) \times 10^{-17}$
Méthylvinylcétone	1120-1310	$(0,90 \pm 0,01) \times 10^{-17}$
Hydroxyacétone	920-1320	$(2,85 \pm 0,02) \times 10^{-17}$
MBO	820-1067	$(1,43 \pm 0,03) \times 10^{-17}$
HMPPr	2780-3010	$(1,02 \pm 0,16) \times 10^{-17}$
Glycolaldéhyde	802-954	$(1,81 \pm 0,06) \times 10^{-17}$
Sabinène	2800-3110	$(5,44 \pm 0,15) \times 10^{-17}$
Sabinacétone	1700-1800	$(3,71 \pm 0,39) \times 10^{-17}$

Le logarithme utilisé pour le calcul d'absorbance est en base e.

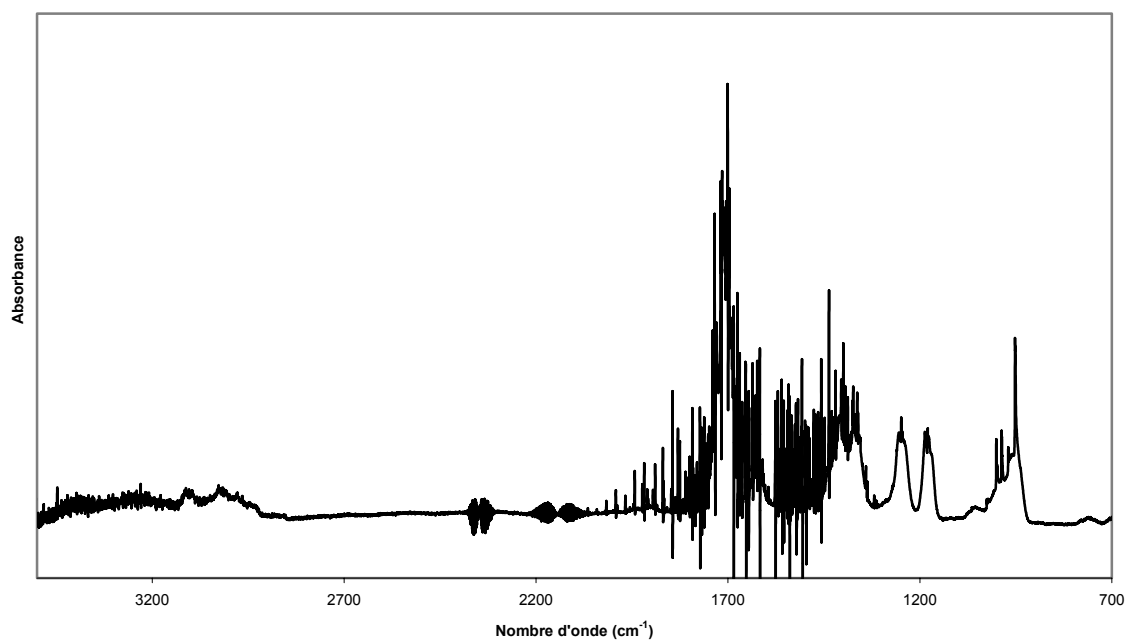
2 Spectres de référence des composés calibrés dans ce travail



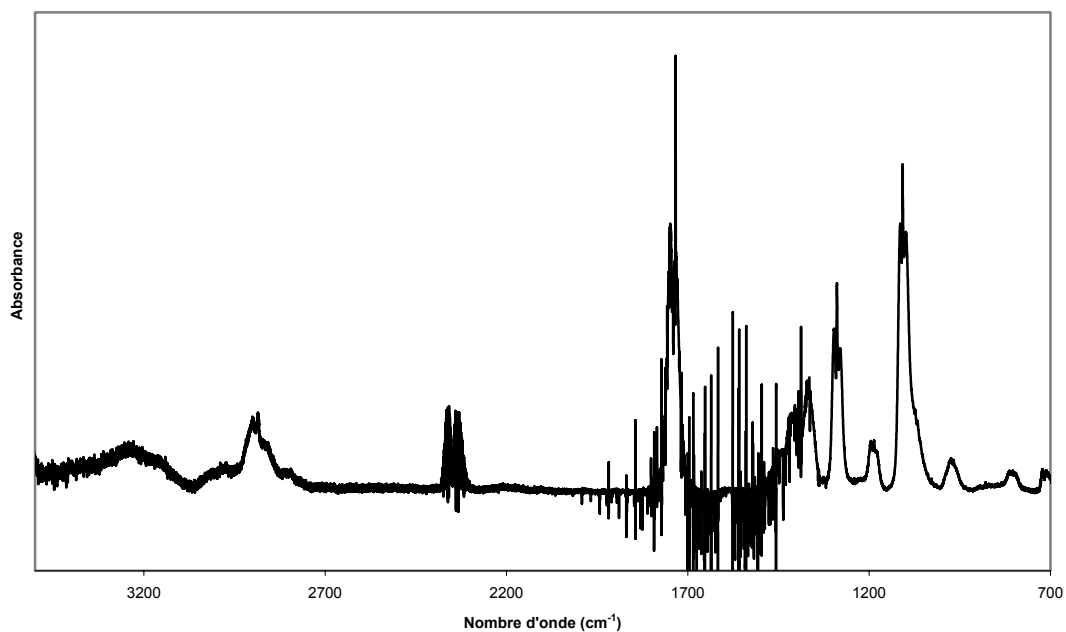
Spectre de référence de l'isoprène – $4,02 \times 10^{12}$ molécule.cm⁻³ – L = 156 m – R = 0,5 cm⁻¹



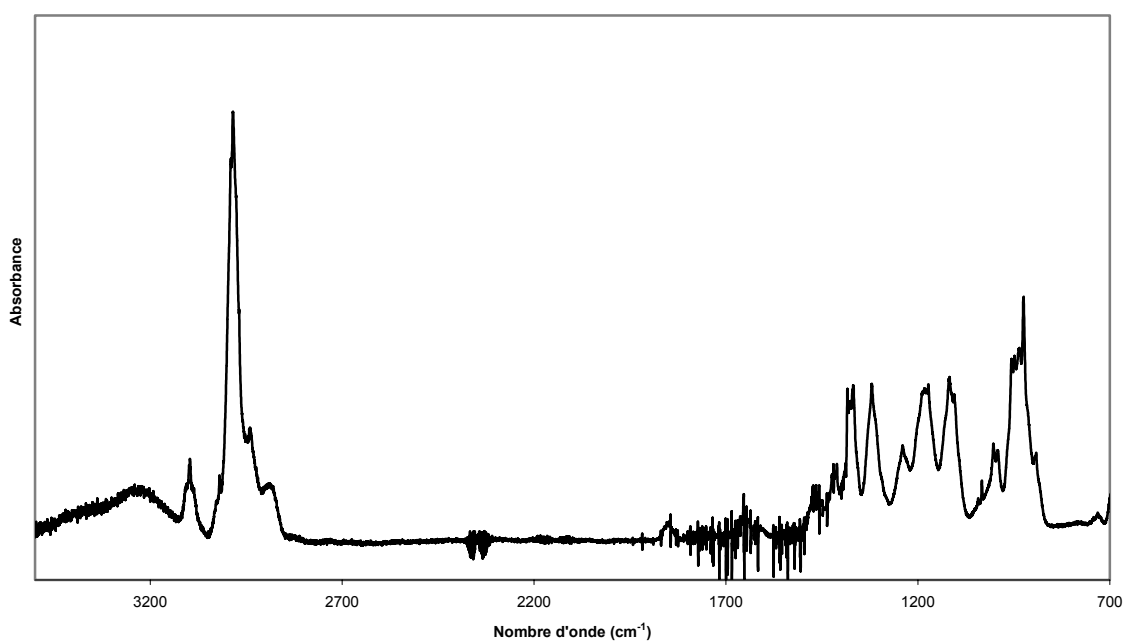
Spectre de référence de la méthacroléine – $6,2 \times 10^{13}$ molécule. cm^{-3} – $L = 156$ m – $R = 0,5\text{cm}^{-1}$



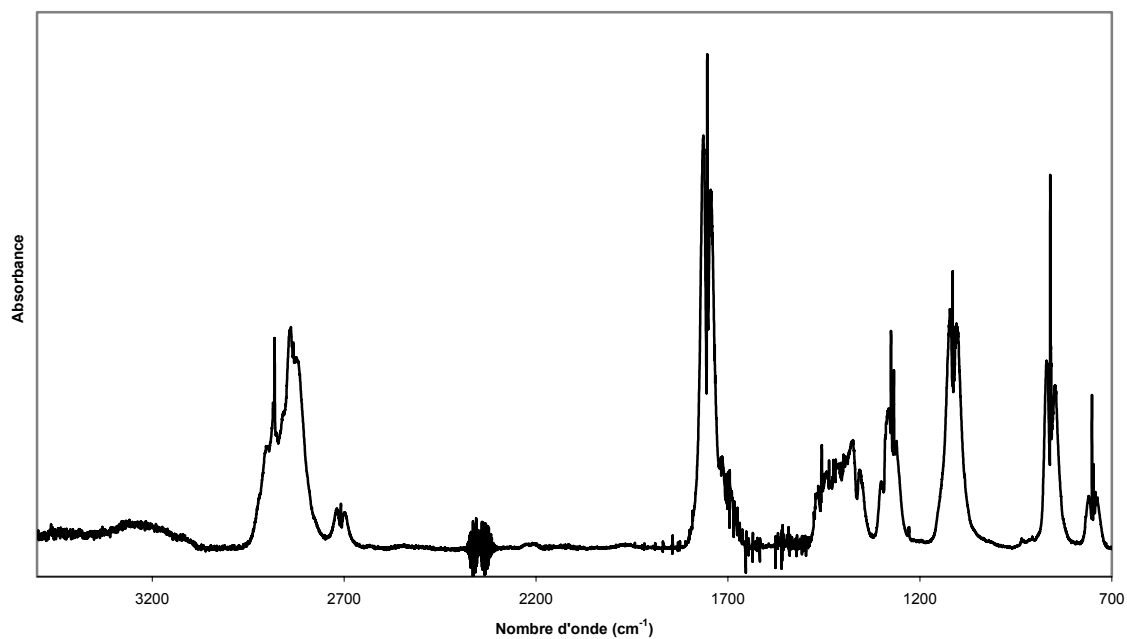
Spectre de référence de la méthylvinylcétone – $5,4 \times 10^{13}$ molécule. cm^{-3} – $L = 156$ m – $R = 0,5\text{cm}^{-1}$



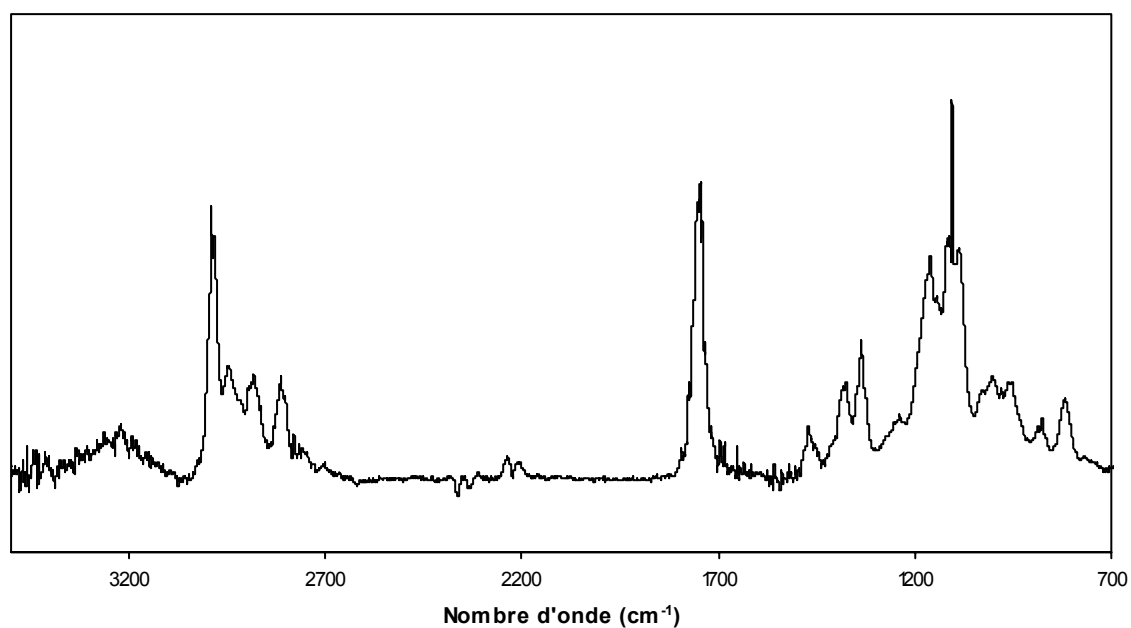
Spectre de référence de l'hydroxyacétone – $9,9 \times 10^{13}$ molécule. cm^{-3} – $L = 156$ m – $R = 0,5$ cm^{-1}



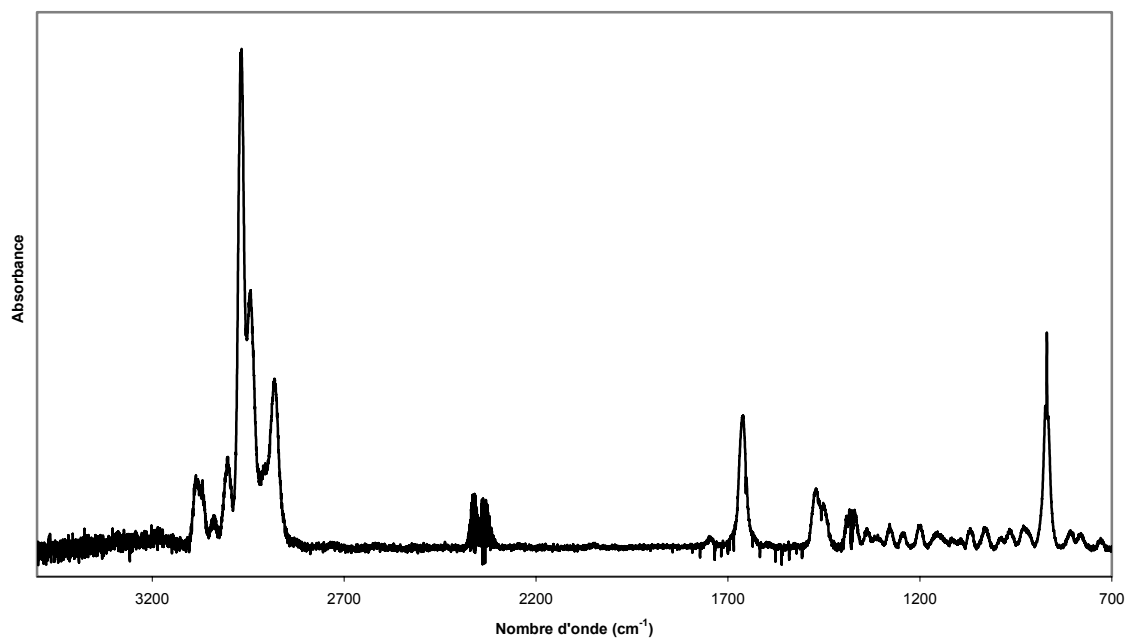
Spectre de référence du MBO – $3,8 \times 10^{13}$ molécule. cm^{-3} – $L = 156$ m – $R = 0,5$ cm^{-1}



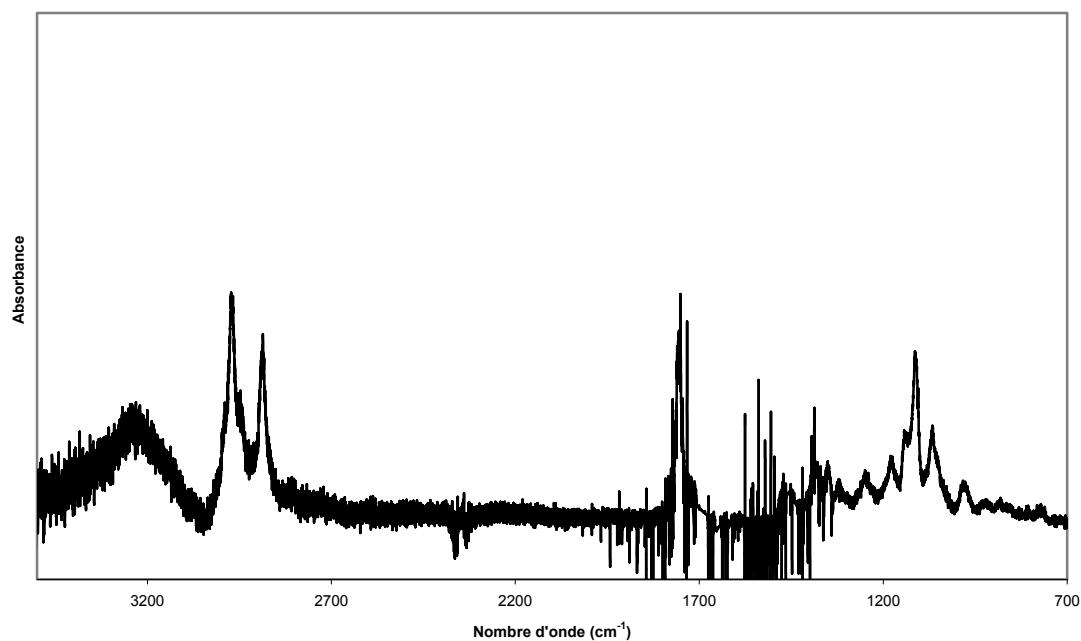
Spectre de référence du glycolaldéhyde – $8,7 \times 10^{13}$ molécule. cm^{-3} – L = 156 m – R = 0,5 cm^{-1}



Spectre de référence de HMP – $4,9 \times 10^{13}$ molécule. cm^{-3} – L = 156 m – R = 0,7 cm^{-1}



Spectre de référence du sabinène – $3,3 \times 10^{13}$ molécule.cm⁻³ – L = 156 m – R = 0,5 cm⁻¹



Spectre de référence de la sabinacétone – $3,1 \times 10^{12}$ molécule.cm⁻³ – L = 156 m – R = 0,5 cm⁻¹.
Ce composé est très peu volatil, d'où la faible concentration obtenue pour le spectre de référence.

ANNEXE 3 : Protocole de synthèse de l'acide nitreux

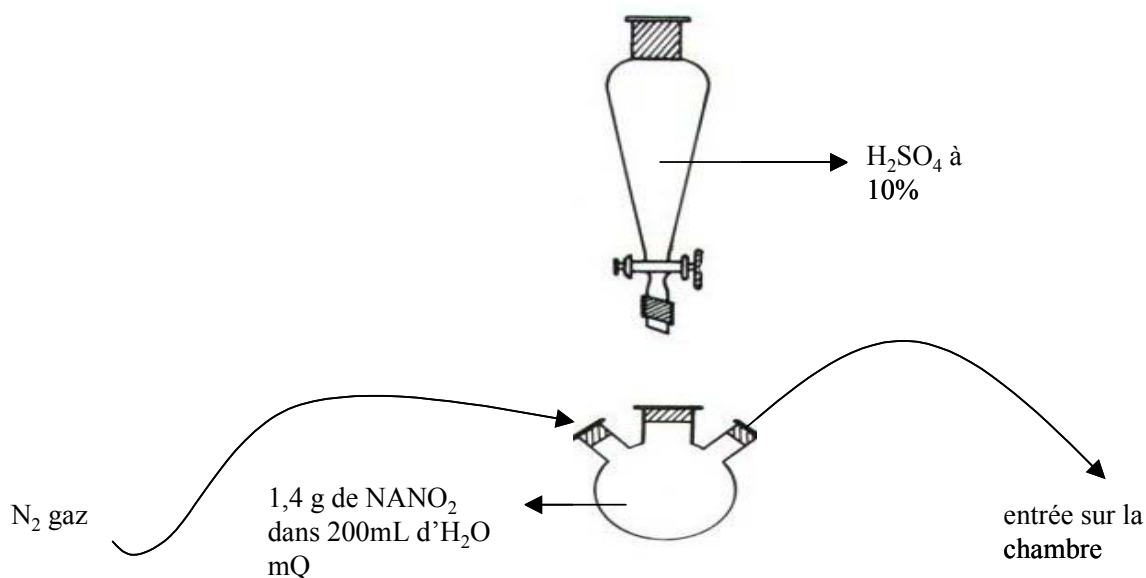
HONO

L'acide nitreux est préparé par réaction de l'acide sulfurique sur le nitrite de sodium.

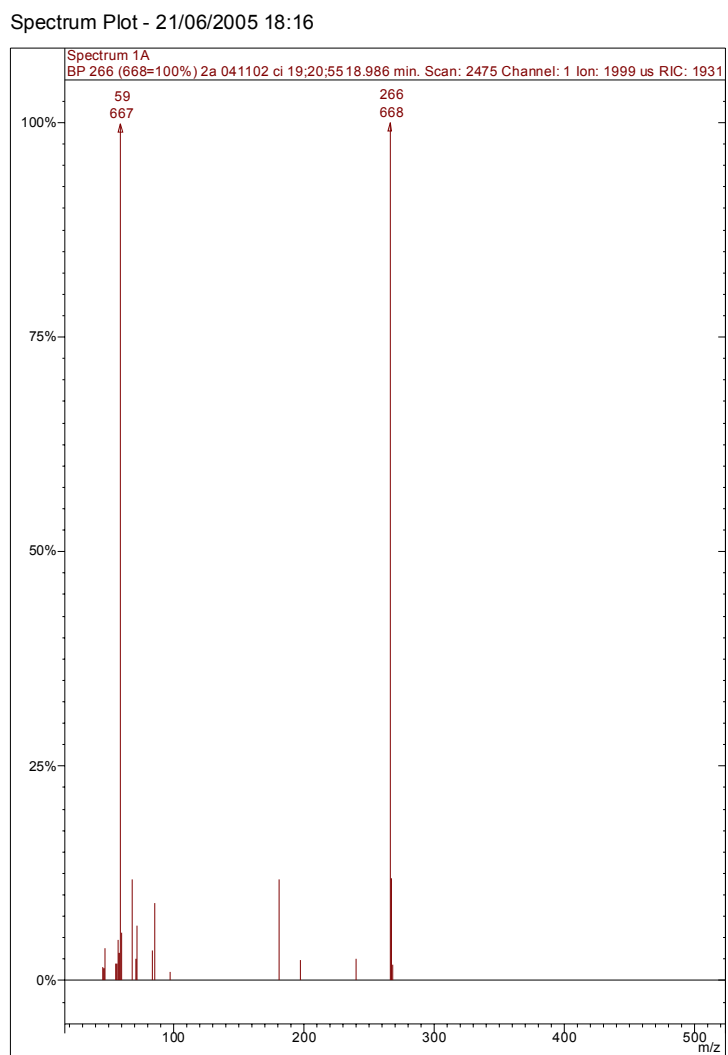
25mL d'une solution de NaNO_2 (1,4g de NaNO_2 dans 200 mL de H_2O) sont introduits dans un ballon tricol.

25 mL d'acide sulfurique à 10% sont alors ajoutés au goutte à goutte sous un flux d'azote, qui entraîne les vapeurs d'acide nitreux et d'eau directement dans la chambre de simulation atmosphérique. Pour enrichir le mélange en acide nitreux par rapport à l'eau, le ballon tricol est placé dans une bain réfrigérant eau-glace.

L'introduction de HONO dans la CSA dure environ 15mn et est réalisée dans le noir afin d'éviter photolyse incontrôlée de HONO.

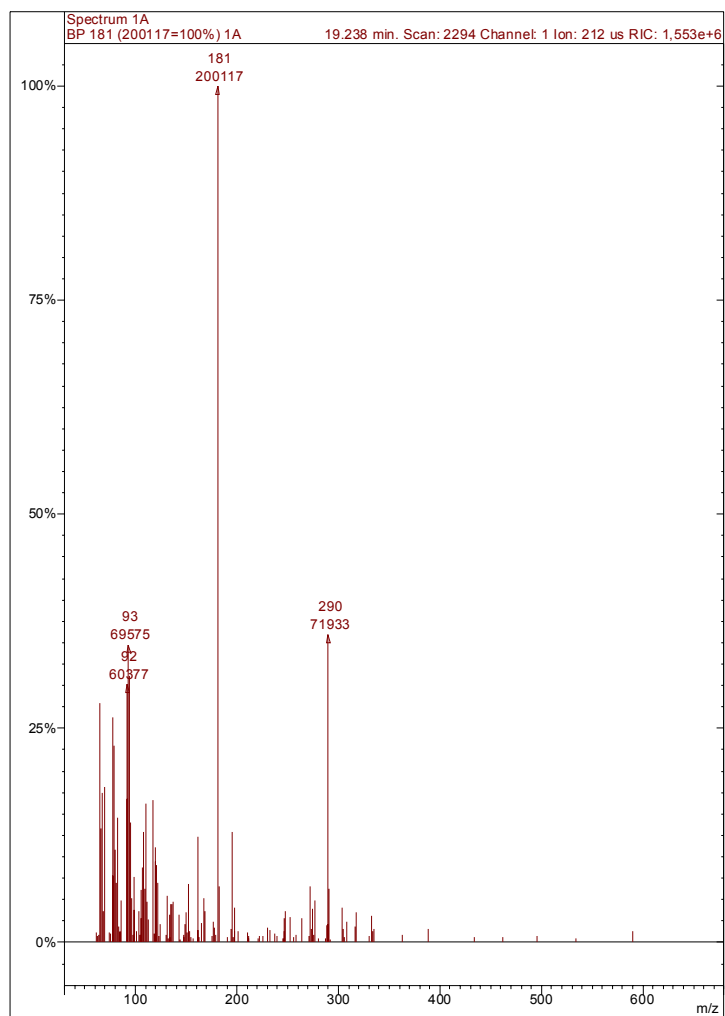


ANNEXE 4 : Spectres de masse des dérivés PFBHA de HMP_r et de la sabinacétone.



Spectre de masse du dérivé PFBHA de HMP_r

Spectrum Plot - 21/06/2005 18:00



Specre de masse du dérivé PFBHA de la sabinacétone.