HAL
open science

Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques : réactions avec OH, O3 et NO2

François Bernard

▶ **To cite this version:**

François Bernard. Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques : réactions avec OH, O3 et NO2. Autre. Université d'Orléans, 2009. Français. NNT : 2009ORLE2070 . tel-00517365

HAL Id: tel-00517365

https://theses.hal.science/tel-00517365v1

Submitted on 29 Aug 2014

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

INSTITUT DE COMBUSTION,
AEROTHERMIQUE, REACTIVITE
ET ENVIRONNEMENT

THÈSE présentée par :

François BERNARD

soutenue le : **11 décembre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline : Chimie

Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques : Réactions avec OH, O_3 et NO_2

THÈSE dirigée par :

Abdelwahid MELLOUKI	Directeur de recherche au CNRS d'Orléans (directeur de thèse)
Véronique DAELE	Chargée de recherche au CNRS d'Orléans (co-encadrante)

RAPPORTEURS :

Jean-François DOUSSIN	Professeur à l'université Paris XII
Christian GEORGE	Directeur de recherche au CNRS de Lyon

JURY :

Valéry CATOIRE	Professeur / LPC2E, Orléans (Président)
Jean-François DOUSSIN	Professeur / LISA – Université Paris-Est Créteil
Christian GEORGE	Directeur de recherche / IRCELYON, Lyon
Karine SELLEGRI	Chargée de recherche / LaMP, Clermont-Ferrand
Véronique DAELE	Chargée de recherche / ICARE, Orléans
Abdelwahid MELLOUKI	Directeur de recherche / ICARE, Orléans

Table des matières

TABLE DES MATIERES

Introduction ..... - 11 -

1 Contexte atmosphérique ..... - 17 -

1.1 Les Composés organiques volatils biogéniques (COVB) dans l'atmosphère - 19 -

1.1.1 Emissions des COVB ..... - 19 -
1.1.2 Réactivité des COVB dans la troposphère ..... - 21 -

1.2 Chimie troposphérique des COVB ..... - 23 -

1.2.1 Sources d'oxydants dans l'atmosphère ..... - 23 -
1.2.1.1 Source de radicaux OH dans l'atmosphère ..... - 23 -
1.2.1.2 Formation de l'ozone troposphérique ..... - 24 -
1.2.1.3 Formation de NO_3 ..... - 25 -
1.2.2 Mécanismes d'oxydations des COVB ..... - 25 -
1.2.2.1 Réaction des COVB insaturés avec OH ..... - 25 -
1.2.2.1.1 Devenir des radicaux peroxyles ..... - 26 -
1.2.2.1.2 Devenir des radicaux alcoxyles ..... - 27 -
1.2.2.2 Réaction des COVB insaturés avec O_3 ..... - 27 -
1.2.2.2.1 Mécanisme général ..... - 27 -
1.2.2.2.2 Devenir du biradical de Criegee ..... - 28 -
1.2.2.3 Réaction des COVB insaturés avec NO_2 ..... - 31 -
1.2.2.4 Réaction des COVB insaturés avec NO_3 ..... - 31 -
1.2.3 Formation des aérosols atmosphériques ..... - 31 -
1.2.3.1 Généralités ..... - 31 -
1.2.3.2 Formation des AOS atmosphériques ..... - 34 -
1.2.3.2.1 COVs précurseurs ..... - 35 -
1.2.3.2.2 Mécanisme de formation ..... - 37 -
1.2.3.3 Formation des AOS en laboratoire ..... - 39 -
1.2.4 Impact sur l'environnement et sur la santé ..... - 41 -

1.3 Motivation de l'étude ..... - 42 -

2 Dispositifs expérimentaux ..... - 49 -

2.1 Les chambres de simulation atmosphérique (CSA) ..... - 51 -

2.1.1 La Grande Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans (7,3 m^3) ..... - 51 -
2.1.1.1 L'enceinte réactionnelle ..... - 51 -
2.1.1.2 Instrumentation ..... - 53 -
2.1.2 La Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans (200 L) ..... - 58 -
2.1.3 La Chambre de Simulation Atmosphérique Euphore de Valence (204 m^3) - 59 -
1.1.1.1 L'enceinte réactionnelle ..... - 59 -
2.1.3.1 Instrumentation ..... - 61 -
2.1.3.1.1 Le spectromètre IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier) ..... - 61 -
2.1.3.1.2 Les analyseurs spécifiques ..... - 61 -
2.1.3.1.3 Les chromatographes ..... - 61 -
2.1.3.1.4 Suivi des aérosols ..... - 62 -
2.1.3.1.5 Analyse chimique des aérosols ..... - 62 -
2.1.4 La Chambre de Simulation Atmosphérique de Mayence (570 L) ..... - 62 -
2.1.4.1 L'enceinte réactionnelle ..... - 62 -
2.1.4.2 Instrumentation ..... - 63 -

2.1.5 Procédure et méthodologie ..... - 65 -
2.1.5.1 Principe de détermination des constantes de vitesse de réaction ..... - 65 -
2.1.5.2 Détermination des rendements en phase gazeuse ..... - 67 -
2.1.5.3 Détermination des rendements massiques des aérosols ..... - 68 -

2.2 Le réacteur à écoulement ..... - 69 -

2.2.1 Description générale ..... - 69 -
2.2.2 Zone de mélange/Injecteur mobile ..... - 71 -
2.2.3 Zone de prélèvement ..... - 72 -
2.2.4 Simulation de l'écoulement sous Fluent ..... - 73 -
2.2.5 Caractérisation de l'écoulement ..... - 75 -
2.2.5.1 Conditions ..... - 75 -
2.2.6 Détermination expérimentale de la vitesse d'écoulement ..... - 77 -
2.2.6.1 Approche expérimentale ..... - 77 -
2.2.6.2 Résultats ..... - 79 -
2.2.7 Système d'introduction des réactifs ..... - 81 -
2.2.7.1 Détermination de la concentration initiale du composé ..... - 81 -
2.2.7.2 Système de production de l'ozone ..... - 82 -

3 Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec les radicaux OH ..... - 83 -

3.1 Détermination des constantes de vitesse des réactions COVB + OH ..... - 86 -

3.1.1 Conditions expérimentales et résultats ..... - 86 -
3.1.2 Discussion ..... - 91 -

3.2 Produits et mécanismes des réactions COVB + OH en phase gazeuse ..... - 95 -

3.2.1 Conditions expérimentales ..... - 95 -
3.2.2 Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH ..... - 96 -
3.2.2.1 Résultats ..... - 96 -
3.2.2.2 Discussion ..... - 99 -
3.2.3 Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH ..... - 101 -
3.2.3.1 Résultats ..... - 101 -
3.2.3.2 Discussion ..... - 104 -
3.2.4 Réaction linalool + OH ..... - 106 -
3.2.4.1 Résultats ..... - 106 -
3.2.4.2 Discussion ..... - 109 -

3.3 Etude de la formation des aérosols organiques secondaires ..... - 112 -

3.3.1 Taux de formation en nombre des particules ..... - 113 -
3.3.2 Rendement massique en AOS ..... - 119 -
3.3.3 Comparaison avec la littérature ..... - 123 -

4 Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec O_3 ..... - 125 -

4.1 Détermination des constantes de vitesse des réactions COVB + O_3 ..... - 127 -

4.1.1 Résultats ..... - 127 -
4.1.1.1 Cinétique absolue ..... - 127 -
4.1.1.2 Cinétique relative ..... - 132 -
4.1.1.3 Discussion ..... - 135 -

4.2 Identification et quantification des produits en phase gazeuse de la réaction COVB + O_3 ..... - 138 -

4.2.1 Conditions expérimentales ..... - 138 -
4.2.2 Réaction 3-Méthyl-1-Pentène-3-ol + O_3 ..... - 139 -
4.2.2.1 Résultats ..... - 139 -
4.2.2.2 Discussion ..... - 141 -
4.2.3 Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 ..... - 142 -
4.2.3.1 Résultats ..... - 142 -
4.2.3.2 Discussion ..... - 146 -
4.2.4 Réaction Linalool + O_3 ..... - 147 -
4.2.4.1 Résultats ..... - 147 -
4.2.4.2 Discussion ..... - 149 -
4.2.5 Réaction Myrcène + O_3 ..... - 152 -
4.2.5.1 Résultats ..... - 152 -
4.2.5.2 Discussion ..... - 155 -
4.2.6 Réaction Ocimène + O_3 ..... - 158 -
4.2.6.1 Résultats ..... - 158 -
4.2.6.2 Discussion ..... - 162 -
4.2.7 Réaction α-Farnesène + O_3 ..... - 164 -
4.2.7.1 Résultats ..... - 164 -
4.2.7.2 Discussion ..... - 166 -

4.3 Formation des AOS à partir de la réaction COVB + O_3 ..... - 167 -

4.3.1 Etude du rendement de formation en nombre de l'AOS ..... - 168 -
4.3.1.1 Motivation et Objectifs ..... - 168 -
4.3.1.2 Détermination des constantes de vitesse des réactions d'ozonolyse ..... - 169 -
4.3.1.2.1 Conditions expérimentales ..... - 169 -
4.3.1.2.2 Résultats ..... - 170 -
4.3.1.2.3 Comparaison avec la littérature ..... - 174 -
4.3.1.3 Détermination du seuil de nucléation ..... - 175 -
4.3.1.3.1 Conditions expérimentales ..... - 175 -
4.3.1.3.2 Résultats ..... - 177 -
4.3.1.3.3 Discussion ..... - 183 -
4.3.2 Etude du rendement de formation en masse de l'AOS ..... - 185 -
4.3.3 Discussion ..... - 193 -

4.4 Analyses de la phase particulaire ..... - 195 -

4.4.1 Analyse par CPG-SM ..... - 195 -
4.4.2 Analyse par CL-ESI-SM-TOF ..... - 197 -
4.4.3 Discussion ..... - 201 -

5 Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec NO_2 ..... - 203 -

5.1 Etudes cinétiques ..... - 205 -

5.1.1 Conditions expérimentales ..... - 205 -
5.1.2 Résultats ..... - 206 -

5.2 Identification et quantification des produits de la réaction NO_2 + COVB. - 211 -

5.2.1 Réaction α-Pinène + NO_2 : ..... - 212 -
5.2.2 Réaction Isoprène + NO_2 : ..... - 212 -
5.2.3 Réaction Myrcène + NO_2 : ..... - 214 -

5.2.4 Réaction *cis*/*trans*-Ocimène + NO_2 ..... - 216 -
5.2.5 Mesure de l'acide nitreux (HONO) ..... - 218 -
5.2.5.1 Formation de HONO en présence de NO_2 seul ..... - 219 -
5.2.5.2 Formation de HONO à partir de la réaction COVB + NO_2 ..... - 220 -

5.3 Discussion ..... - 222 -

5.4 Mécanismes de la réaction de NO_2 avec les COVB étudiés : ..... - 227 -

5.4.1 Réaction NO_2 + Isoprène ..... - 227 -
5.4.2 Réaction NO_2 + Myrcène ..... - 228 -
5.4.3 Réaction NO_2 + Ocimène ..... - 229 -
5.4.4 Formation de l'acide nitreux ..... - 231 -

5.5 Conclusions et perspectives ..... - 232 -

6 Implications atmosphériques ..... - 235 -

6.1 Réactivité avec les oxydants atmosphériques ..... - 237 -

6.2 Produits de dégradation en phase gazeuse ..... - 240 -

6.3 Formation des aérosols organiques secondaires ..... - 241 -

Conclusions ..... - 243 -

Références ..... - 249 -

Liste des figures ..... - 267 -

Liste des tableaux ..... - 279 -

Annexes ..... - 285 -

Introduction

Introduction

Le réchauffement du globe terrestre est indéniable. Les observations montrent une augmentation des températures moyennes de l'atmosphère et de l'océan, un recul du manteau neigeux et une élévation du niveau de la mer. Ce bouleversement climatique est principalement engendré par les émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique (issus des activités humaines). Et pourtant, malgré les accords de Kyoto, les émissions de ces gaz ne cessent de croître et pourraient augmenter de 25 à 90% entre 2000 à 2030 selon le rapport du GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat). Ce rapport prédit un réchauffement d'environ 0,2°C par décennie pour les vingt prochaines années, fonction des scénarios d'émission, réduisant dans le même temps l'efficacité des processus de fixation naturelle (océan, végétation terrestre, …) de ces gaz à effet de serre.
A quelques semaines du sommet de Copenhague sur le climat (succédant aux engagements de Kyoto), les états industrialisés ainsi que les nouveaux pays émergents devront statuer sur la réduction de ces émissions dans les prochaines années à venir.

Parallèlement, au changement climatique, la pollution atmosphérique à l'échelle locale affecte la population au quotidien. De nombreux polluants à l'état de traces sont présents dans l'air d'une part émis directement par les industries (procédés de fabrication des solvants, des peintures, …), le trafic des automobiles,… Ces polluants sont principalement le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_X), le monoxyde de carbone (CO), les métaux lourds, les Composés Organiques Volatils (COV), les poussières ainsi que des gaz à effet de serre. D'autre part, d'autres polluants provenant de processus secondaires sont également formés tels que l'ozone (O_3), les produits oxygénés (i.e. formaldéhyde), nitrates de peroxyacétyles (PAN) …, caractérisés par un pouvoir irritant très prononcé. Une des manifestations connues de la pollution atmosphérique est le brouillard photochimique plus connu sous le nom de « smog », qui se caractérise par une baisse de la visibilité. Un des célèbres épisodes de pollution recensé est celui qui a eu lieu à Londres en 1952, faisant des milliers de décès. Cet évènement a été causé principalement par la combustion du charbon menant à des émissions importantes de dioxyde soufre sous des conditions météorologiques d'inversion prononcées. En présence d'un brouillard, l'air s'est chargé en gouttelettes d'acide sulfurique entraînant une forte mortalité au sein de la population locale. Ce type de smog devient plus rare de nos jours mis à part lors d'épisodes de fortes concentrations en SO_2 rencontrées dans les grandes agglomérations.

La pollution atmosphérique est aujourd'hui caractérisée par des phénomènes de « pollution photooxydante », survenant les jours de fort ensoleillement, en cas de forts trafics routiers et d'activités industrielles intenses. En effet, la présence des oxydes d'azotes issus de processus de combustion et la présence des COV issus des activités humaines (procédés de fabrications de solvants, de peintures, …) avec une importante irradiation solaire, mène à la formation d'ozone et d'autres gaz nocifs (formaldéhyde, …) et des particules. En présence de vent, ces polluants peuvent par la suite être transportés loin des sources d'émission vers des zones reculées autour des agglomérations (i.e., zones rurales). Ce transfert de la pollution contribue à des concentrations d'ozone encore plus élevées que celles aux niveaux des sources. Ainsi, la présence de ces oxydants va permettre la dégradation d'un certain nombre d'espèces chimiques, principalement émises par la végétation ou par les écosystèmes forestiers, appelés Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB). Cette pollution d'origine anthropique affecte de manière importante la composition troposphérique des zones éloignées générant la production d'espèces nouvelles. Elle résulte d'un ensemble complexe mêlant les phénomènes de transport des espèces et les processus de transformation des composés issus des sources d'émissions d'origines anthropique et biogénique.
Ainsi, dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à étudier le devenir atmosphérique d'un certain nombre d'espèces chimique, émis par la végétation.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du programme national CHAT-LEFE (CHimie Atmosphérique – Les Enveloppes Fluides et l'Environnement/INSU) avec un thème centré sur l'étude de la formation et de l'évolution de l'aérosol organique sous des conditions troposphériques. La première partie s'articule autour du mécanisme de la nucléation avec la tâche d'identifier les précurseurs gazeux impliqués dans la formation des aérosols. La seconde partie consiste en la caractérisation des espèces organiques au sein de la phase particulaire. Les études ont été menées en collaboration dans trois laboratoires : ICARE, EUPHORE à Valencia et le Max Planck Institut for Chemistry à Mainz.

Ce manuscrit de thèse se découpe en cinq chapitres. Le premier est dédié à une présentation du contexte atmosphérique qui a motivé nos études. Le deuxième décrit les différentes chambres de simulations atmosphériques utilisées. Le développement et la caractérisation du réacteur à écoulement à aérosols sont également intégrés dans cette partie. Les troisième, quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à la réaction des COVB, respectivement avec OH, O_3 et NO_2. Dans chacun de ces chapitres, la réactivité des COVB a été mesurée et l'étude

des produits en phase gazeuse a permis de proposer des mécanismes réactionnels de dégradation. A l'issue de chaque partie, les résultats obtenus sont commentés. Les implications atmosphériques de ces travaux sont discutées dans le dernier chapitre. La conclusion synthétise les résultats importants de ce travail de thèse.

Chapitre 1

Contexte atmosphérique

1 Contexte atmosphérique

1.1 Les Composés organiques volatils biogéniques (COVB) dans l'atmosphère

1.1.1 Emissions des COVB

La végétation est une source d'émission importante d'une variété de Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB) [*Guenther et al.*, 1995] qui sont rapidement oxydés pour mener à la formation d'espèces oxygénées et à la formation de particules d'aérosols. Ces composés peuvent avoir une influence importante sur la composition de la troposphère et le climat. Les publications de *Guenther et al.* [1995] et *Kesselmeier et Staudt* [1999] sont usuellement citées pour faire un état des lieux sur la nature des COVB émis dans l'atmosphère.

A l'échelle globale, les composés organiques volatils (COV) présents dans l'atmosphère sont d'origines anthropique (environ 10% du total) et naturelle (environ 90%). Les plantes terrestres constituent la plus grande source de COV biogéniques. En effet, 71% proviennent de l'émission des arbres, 17% des arbustes, 10% des cultures et 0,4% sont d'origine océanique [*Guenther et al.*, 1995].

Les Composés Organiques Volatiles Biogéniques (COVB) émis par la végétation jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère aux échelles locale, régionale et globale. L'émission des ces composés dépend de la température, de l'intensité du rayonnement solaire, de l'humidité et d'autres paramètres physiques et météorologiques [*Fuentes et al.*, 2000]. L'isoprène est le principal COVB biogénique émis par la végétation à l'échelle globale (Tableau 1.1). Puis, parmi les composés monoterpènes, l'α-pinène est le plus abondant avec le β-pinène, le sabinène et le limonène. Sur la totalité des COVB émis, 10 à 50 % sont représentés par les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) selon le type de végétation qui prévaut.

Les terpènes sont des composés ayant un squelette hydrocarboné issu de l'isoprène (CH_2=C(CH_3)CH=CH_2), avec un assemblage d'au moins 5 unités isoprényles. Ils se caractérisent par des molécules insaturées, cycliques et acycliques. On distingue les hémiterpènes (C_5, isoprène), monoterpènes (C_{10}, α-pinène, limonène, myrcène), sesquiterpènes (C_{15}, β-caryophyllène), diterpènes (C_{20}), sesterterpènes (C_{25}), triterpènes (C_{30}), tertraterpènes (C_{40}) et polyterpènes (C_{5n}). Quelques exemples de structure de ces COVB sont donnés sur la Figure 1.1.

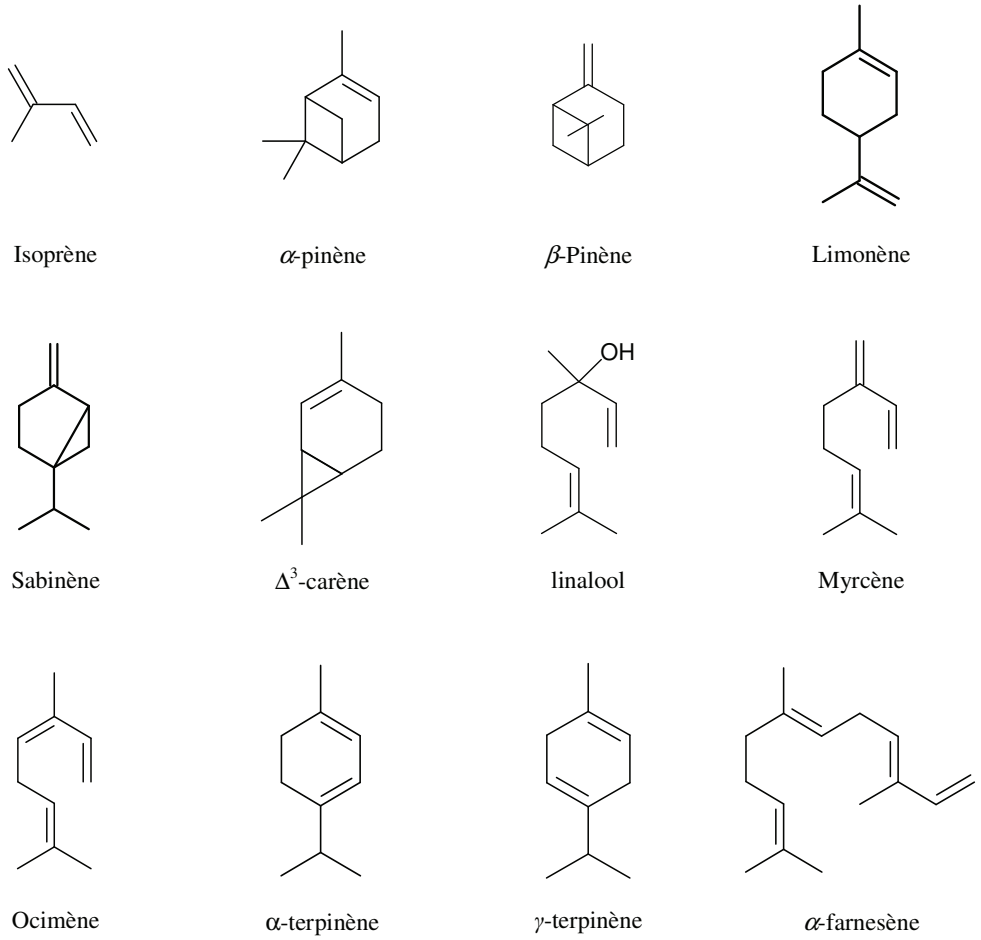


Figure 1.1. Quelques exemples de structure de COVB émis dans l'atmosphère**.**

Plus de 30 000 structures sont aujourd'hui connues mais probablement moins de 40 sont émises à des taux influençant significativement la composition chimique de l'atmosphère [*Guenther et al.*, 2006]. En plus des émissions de l'isoprène et des monoterpènes, les sesquiterpènes sont une famille importante, pouvant représenter jusqu'à 9% des émissions de COVB non-méthaniques [*Helmig et al.*, 1999].

Tableau 1.1. Emissions globales annuelles de COVB.

Terpène	Emission (Tg/an)
Isoprène[a]	500
α-Pinène[b]	50
β-Pinène[b]	33
Sabinène (et cétones terpénoïdes) [b]	20
Δ^3-Carène[b]	6
Limonène[b]	33
α- et γ-terpinène[b]	1,4
Myrcène[b]	2,9
Alcools terpénoides[b]	30
Ocimène[b]	3
sesquiterpènes[b]	15

[a][*Finlayson-Pitts et Pitts*, 2000], [b][*Guenther et al.*, 1995]

Le taux d'émission des monoterpènes est essentiellement dépendant de leur concentration dans leurs réservoirs où ils sont biosynthétisés et stockés et de la température extérieure. Ainsi pour la plupart des monoterpènes, l'augmentation de la température va agir sur leur taux d'émission, qui suit une dépendance positive de type exponentielle.

L'émission des COVB résulte d'une interaction avec l'environnement. Généralement, il est admis que leur libération résulte d'une réponse à un événement extérieur. Cela peut être en attirant les insectes pollinisateurs ou bien, un mécanisme de défense contre des agressions externes (insectes, chaleur, sécheresse, présence de polluants tels que l'ozone).

1.1.2 Réactivité des COVB dans la troposphère

Les terpènes réagissent rapidement avec O_3, les radicaux OH et NO_3 et par conséquent contribuent à la chimie de la troposphère. Des revues d'*Atkinson et Arey* [2003] et de [*Calogirou et al.*, 1999] récapitulent l'ensemble des résultats obtenus ces dernières années sur la dégradation des COVB dans des conditions troposphériques. Le tableau ci-après donne une liste de composés représentatifs des émissions et leurs temps de vie atmosphérique par dégradation avec O_3, OH et NO_3.

Tableau 1.2. Exemples de temps de vie atmosphérique de COVB par réaction avec OH, O_3 et NO_3.

COVB	Temps de vie[a]		
	OH[a]	O_3[b]	NO_3[c]
α-Pinène	2,6 h	4,6 h	11 min
β-Pinène	1,8 h	1,1 jour	27 min
Sabinène	1,2 h	4,8 h	7 min
Limonène	49 min	2 h	5 min
myrcène	39 min	50 min	6 min
Linalool	52 min[d]	55 min[d]	6 min[d]
β-caryophyllène	42 min	2 min	3 min
α-Humulène	28 min	2 min	2 min

[a] Extrait de *Calvert et al.* [2000][l]
[b] $[OH] = 2 \times 10^6$ molécule cm^{-3} (moyenne de jour pendant 12 heures),
[c] $[O_3] = 7 \times 10^{11}$ molécule cm^{-3} (Moyenne pendant 24 heures) et
[d] $[NO_3] = 2,5 \times 10^8$ molécule cm^{-3} (moyenne de 12 heures pendant la nuit).
[e] Extrait d'*Atkinson et al.* [1995]

D'après le Tableau 1.2, les temps de vie calculés pour les COVB sont de quelques heures et moins attestant de leur grande réactivité avec les principaux oxydants atmosphériques. Cette vitesse de dégradation aussi près des sources d'émission amène ces composés à jouer un rôle important dans la composition chimique de la basse troposphère.

De plus, la dégradation des COVB participe de manière importante à la capacité oxydante de l'atmosphère. Les réactions d'ozonolyse sont une source importante de radicaux OH au cours de la nuit, comme l'illustre le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 Rendements de formation des radicaux OH de quelques COVB.

Alcène	Rendement de formation en OH
	%
α-pinène	77 ± 10[a]
β-pinène	24 ± 6[b]
Sabinène	33 ± 5[a]
Limonène	67 ± 10[a]
α-Terpninène	38 ± 5[a]
Myrcène	63 ± 9[a]
Linalool	66 ± 10[a]

[a] Extrait d'*Aschamn et al.* [2002]
[b] Extrait de *Rickard et al.* [1999]

En se dégradant, ces espèces chimiques, dotées d'une réactivité importante vis-à-vis des oxydants atmosphériques, contribuent à la formation d'espèces radicalaires telles que les radicaux OH (Tableau 1.3), jusqu'à 77% pour l'α-pinène, caractarisé par un taux d'émission important.

Or, les mesures de concentration des radicaux OH menées par *Faloona et al.* [2001] dans une forêt du Michigan montre que la diminution au cours de la nuit n'est pas aussi rapide qu'on

pouvait le prévoir à partir des réactions chimiques impliquant les COVB mesurés. Ces observations ont conduit ces auteurs à proposer une voie additionnelle nocturne de radicaux OH qui serait due à la possible réaction d'ozonolyse de terpènes. Le calcul de *Di Carlo et al.* [2004] de la réactivité manquante de OH (réactivité calculée - réactivité mesurée) montre une dépendance positive avec la température entraînant une augmentation des émissions de monoterpènes. Ces auteurs suggèrent que la réactivité manquante de OH s'explique par la présence de composés très réactifs non détectés par les méthodes analytiques usuelles. *Goldstein et al.* [2004] observent une centaine de composés biogéniques mais seulement une fraction a été identifiée, avec une perte principale par voie chimique plutôt que par phénomène de transport. Ils ont montré également que dans certaines conditions caractérisées par de fortes émissions de COV biogéniques, une décroissance significative d'ozone accompagnée d'une augmentation de la concentration des radicaux OH ainsi qu'une formation d'aérosols très importante est observée. Les composés identifiés dont la réactivité vis-à-vis de l'ozone était méconnue sont l'α- et β-farnesène et le (E) 4,8-diméthyl-1,3,7-nonatriène. Ces observations ont orienté le choix sur les composés étudiés dans ce travail.

Les mesures par PTR-MS (Réaction par Transfert de Proton – Spectromètrie de Masse) mettent en évidence des composés carbonés de masses moléculaires importantes via la détection d'un certain nombre d'ions. Les profils de concentrations dans le temps en lien avec les distributions spatiales sont à corréler à la présence des produits de réactions provenant de COVB à courte durée de vie non répertoriés encore dans les inventaires d'émissions [*Holzinger et al.*, 2005].

1.2 Chimie troposphérique des COVB

1.2.1 Sources d'oxydants dans l'atmosphère

Les COV sont dégradés dans l'atmosphère par photolyse due au rayonnement solaire et par trois oxydants majeurs : l'ozone et les radicaux OH et NO_3.

1.2.1.1 Source de radicaux OH dans l'atmosphère

Le radical OH est le premier oxydant de l'atmosphère, responsable de la dégradation de la plupart des COV biogéniques et anthropogéniques. Ce radical est un oxydant diurne provenant de réactions d'abord photolytiques.

La principale source de radicaux OH dans les environnements non pollués est la photolyse de l'ozone selon :

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$$

La concentration des radicaux est dépendante de l'irradiation solaire, la latitude, l'altitude, la température et des concentrations en H_2O, CO, O_3, CH_4 et NO_X.

D'autres sources de radicaux OH existent : les photolyses de HONO et de H_2O_2 ainsi que la réaction entre le radical HO_2 et NO. La photolyse de HONO a lieu dès le lever du soleil, initiant de manière importante les réactions de photooxydation par une forte production de radicaux OH :

$$HONO + h\nu \rightarrow OH + NO \qquad (\lambda < 400 \text{ nm})$$

Les sources de HONO sont aujourd'hui très incertaines [*Kleffmann*, 2007]. Cependant, il est accepté que HONO soit principalement formé selon des processus hétérogènes, provenant de la réaction d'hydrolyse de NO_2 sur une surface.

En zones polluées d'autres réactions ont lieu, telle que la photolyse de H_2O_2 :

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH \qquad (\lambda < 370 \text{ nm})$$

La photolyse du formaldéhyde est également une source de radicaux OH selon :

$$HCHO + h\nu \rightarrow HCO + H \qquad (\lambda < 330 \text{ nm})$$

$$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$$

$$H + O_2 + (M) \rightarrow HO_2 + (M)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

Tous les COV dont la réaction d'oxydation est une source de HCO et H dans la troposphère sont susceptibles de contribuer à la formation des radicaux OH dans les zones polluées.

Une source de radicaux OH nocturne est l'ozonolyse des alcènes, pouvant contribuer à une élévation du pouvoir oxydant de l'atmosphère au cours de la nuit. Cet aspect sera plus amplement détaillé dans la partie traitant de la réaction d'ozonolyse des composés insaturés.

1.2.1.2 Formation de l'ozone troposphérique

L'ozone troposphérique est formé par deux réactions successives. La photolyse de NO_2 dans l'air produit un atome d'oxygène dans son état fondamental $O(^3P)$ qui réagit ensuite avec O_2 pour former l'ozone :

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

$$O(^3P) + O_2\ (+M) \rightarrow O_3 + (M)$$

La réaction de conversion de NO en NO_2 produit l'ozone par oxydation du COV. Si l'ozone est produit uniquement au cours de la journée, sa stabilité lui permet d'être présent pendant plusieurs jours dans l'atmosphère et ainsi de participer également à la chimie de nuit. Ses concentrations sont de 20 à 40 ppb en atmosphère de fond et jusqu'à plusieurs centaines de ppb en zones péri-urbaines et semi-rurales.

1.2.1.3 Formation de NO_3

Les radicaux NO_3 sont formés par réaction de NO_2 avec l'ozone :

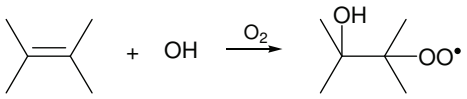
$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$

Un des puits majoritaires du radical NO_3 est sa réaction de photolyse, avec une durée de vie au cours de la journée ne dépassant pas quelques secondes. C'est pour cette raison que l'espèce NO_3 est qualifiée de « nocturne » constituant un puits efficace pour les COVs, en particulier pour les composés insaturés. Sa réaction avec NO constitue également une voie de disparition. Cette espèce est fortement dépendante du flux solaire et donc des conditions météorologiques, en particulier de la couverture nuageuse. Elle peut devenir une voie prépondérante pour la dégradation des COV en cas d'atténuation du flux solaire pendant la journée [*Brown et al.*, 2005].

1.2.2 Mécanismes d'oxydations des COVB

1.2.2.1 Réaction des COVB insaturés avec OH

L'oxydation des COV insaturés est majoritairement initiée par addition des radicaux OH sur la double liaison >C=C< :



L'addition des radicaux OH peut s'effectuer sur l'un ou l'autre des carbones éthyléniques, mais en général, l'addition la plus favorable est celle qui conduit au radical le plus substitué. L'augmentation du degré de substitution de la liaison >C=C< augmente sa réactivité [*Calvert et al.*, 2000]. Cependant, la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène peut aussi devenir une voie de réaction importante pour des alcènes à longue chaîne carbonée (i.e., ~29% pour le 1-tétradécène) [*Nishino et al.*, 2009].

1.2.2.1.1 Devenir des radicaux peroxyles

Les radicaux peroxyles, issus de l'addition de O_2 sur le radical hydroxyalkyle, ont des évolutions différentes en présence ou en absence de NO_X [*Finlayson-Pitts et Pitts*, 2000].

En absence de NO_X :

Les radicaux peroxyles peuvent réagir tout d'abord avec HO_2 selon les voies réactionnelles suivantes :

$$RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH + O_2$$
$$\rightarrow R'CHO + H_2O + O_2$$
$$\rightarrow ROH + O_3$$

La réaction de RO_2 avec lui-même, ou bien avec d'autres radicaux peroxyles $R'O_2$ est aussi envisagée :

$$RO_2 + RO_2 \rightarrow RO + RO + O_2$$
$$\rightarrow ROH + RCHO + O_2$$
$$\rightarrow ROOR + O_2$$

Dans des conditions, correspondant à un milieu très éloigné des zones polluées, l'ozone est aussi consommé par la réaction :

$$O_3 + HO_2 \rightarrow 2O_2 + OH$$

En présence de NO_X :

Dans des conditions urbaines, les radicaux peroxyles RO_2 réagissent avec NO et avec NO_2 selon les séquences de réactions suivantes :

$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$$
$$RO_2 + NO\ (+ M) \rightarrow RONO_2$$
$$RO_2 + NO_2\ (+ M) \rightarrow ROONO_2$$

Le taux de formation de nitrates $RONO_2$ augmente avec la taille du radical RO_2. La première voie se traduit par la production d'ozone à partir des réactions :

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$$
$$O(^3P) + O_2\ (+ M) \rightarrow O_3$$

La réaction de RO_2 avec NO dominera sur la réaction de RO_2 avec lui-même pour des concentrations de NO > 10- 30 ppt [*Logan*, 1985].

1.2.2.1.2 Devenir des radicaux alcoxyles

Les mécanismes réactionnels impliquant les radicaux alcoxyles ont été décrits par *Orlando et al.* [2003]. La réaction des radicaux peroxyles RO_2 avec NO et RO_2 mènent à la formation de radicaux alcoxyles RO. Ces derniers peuvent évoluer de trois manières différentes : réaction avec O_2, décomposition et isomérisation.

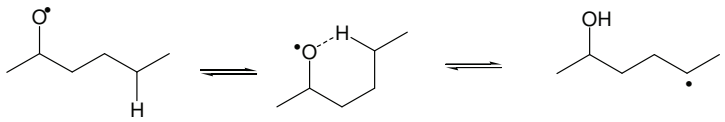
Les radicaux alcoxyles peuvent réagir avec O_2 pour former un composé carbonylé (arrachement d'un atome d'hydrogène en α), de même longueur de chaîne que RO et HO_2.

$$R_1R_2CHO + O_2 \rightarrow R_1R_2C(O) + HO_2$$

Ils peuvent également se décomposer de façon unimoléculaire par rupture d'une liaison C-C et donner un composé carbonylé de chaîne plus courte que RO, et un nouveau radical organique selon :

$$R_1R_2CHO \rightarrow R_1 + R_2CHO$$

Et si le radical est doté d'au moins 5 atomes de carbone, ce radical peut conduire à la formation d'un état de transition à 6 atomes par abstraction d'un atome de carbone sur une liaison C-H selon une isomérisation intramoléculaire :

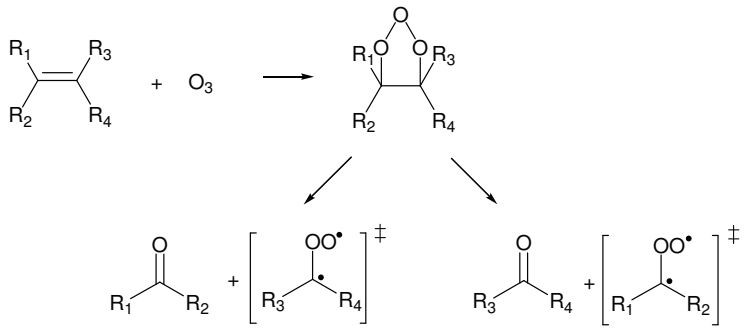


1.2.2.2 Réaction des COVB insaturés avec O_3

1.2.2.2.1 Mécanisme général

La voie de réaction des COVB insaturés avec l'ozone est une voie prédominante dans leur dégradation.

Elle procède par addition de l'ozone sur la double liaison pour former un ozonide primaire (molozonide) qui se décompose rapidement en deux composés carbonylés dits primaires et deux intermédiaires Criegee excités [*Horie et Moortgat*, 1991, 1998; *Neeb et al.*, 1998] :



Un certain nombre d'études reportent que selon la nature des groupements R_1, R_2, R_3 et R_4, les rapports de branchements issus de la décomposition de l'ozonide primaire seront différents. Pour les alcènes de type $CH_2{=}CR_1R_2$ et $RCH{=}CR_1R_2$, l'ozonide primaire semblent se décomposer préférentiellement pour former le biradical bisubstitué $[R_1R_2COO]^*$. Par contre, l'augmentation de la taille du substituant (effet stérique) est, elle, défavorable [*Grosjean et al.*, 1996a; *Grosjean et Grosjean*, 1996, 1997a].

1.2.2.2.2 Devenir du biradical de Criegee

Les intermédiaires de Criegee excités peuvent ensuite se stabiliser par collision ou se décomposer de façon unimoléculaire selon :

$$[R_1CH_2C(R_2)OO]^* \rightarrow R_1CH_2C(R_2)OO \quad (1)$$

$$\rightarrow \text{décomposition} \rightarrow R_1CH_2C(CH_2)(O)(O) \quad (2)$$

$$\rightarrow R_1CH_2C(O)R_2 + O(^3P) \quad (3)$$

$$\rightarrow R_1CH{=}C(R_2)OOH \quad (4)$$

La décomposition de l'intermédiaire de Criegee excité mène à trois voies de réactions possibles telle que la voie ester (voie (2)), l'élimination d'un atome d'oxygène $O(^3P)$ (voie (3)) et la voie hydroperoxyde (voie (4)).

L'intermédiaire de Criegee stabilisé (issu de la voie (1)) peut ensuite réagir avec d'autres molécules telles que H_2O, SO_2, CO, NO, NO_2 pour former des acides carboxyliques ou des hydroxyperoxydes (avec H_2O) et des aldéhydes (avec NO et NO_2). Il apparaît que la réaction du biradical stabilisé avec H_2O prédominerait sous des conditions troposphériques [*Atkinson*, 1994].

Voici deux exemples des voies possibles des intermédiaires de Criegee $[CH_2OO]^*$ et $[(CH_3)_2COO]^*$:

Voie de décomposition du biradical excité $[CH_2OO]^*$

Les études des voies de décomposition du biradical $[CH_2OO]^*$ sont basées sur la réaction d'ozonolyse de l'éthène. Plusieurs travaux ont été conduits afin de déterminer les voies possibles de la décomposition de biradical [*Atkinson*, 1990; *Herron et Huie*, 1977; *Horie et Moortgat*, 1991; *Neeb et al.*, 1998; *Su et al.*, 1980]. Une comparaison détaillée des valeurs issues de la littérature peut être retrouvée dans *Calvert et al.* [2000]. Un certain nombre de produits en phase gazeuse ont été identifiés tels que le CO_2, CO, H_2O, HCOOH et des

radicaux OH avec les domaines de valeurs de rendements de formation obtenus indiqués ci-dessous:

$[CH_2OO]^*$	→	$CO_2 + H_2$	13 - 22%
	→	$CO_2 + 2H$	9 - 10%
	→	$CO + H_2O$	31 - 67%
	→	$OH + HCO$	12-18%
	→	$HCOOH$	0 - 6%
$[CH_2OO]^* + M$	→	$CH_2OO + M$	37%

La formation des radicaux OH a été observée lors de l'ozonolyse de l'éthène avec un rendement de formation de 12-18% [*Atkinson et al.*, 1992; *Paulson et al.*, 1999b; *Rickard et al.*, 1999].

Voie de décomposition du biradical excité $[(CH_3)_2COO]^*$

Les différentes voies de décomposition du biradical excité $[(CH_3)_2COO]^*$ ont été étudiées à partir de l'ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène, du 2-méthyl-2-buetène et du 2-méthylpropène. Les travaux menés principalement par *Niki et al.* [1987] et *Martinez et Herron* [1987] ont été étudiés à partir de l'ozonolyse du 2,3-dimétyl-2-butène. Les produits sont CO (8%), CO_2 (42%), HCHO (44%), CH_3OH (5%), CH_3OOH (9%), $CH_3C(O)OH$ (2%), $CH_3C(O)OOH$ (4%), $(CH_3)_2C{=}O$ (102%), $CH_3C(O)CHO$ (9%), $CH_3C(O)OCH_3$ (1%), $CH_3C(O)CH_2OH$ (12%) et d'autres produits comme $(CH_3)_2C(OH)\text{-}C(CH_3)_2OOH$ et CH_3COCH_2OOH. Ci-dessous, sont présentés les rendements de formation des produits carbonylés provenant de la décomposition du $[(CH_3)_2COO]^*$, issu de l'ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène [*Niki et al.*, 1987] :

$[(CH_3)_2COO]^*$	→	$[CH_3C(OOH){=}CH_2]^*$	
	→	CH_3COOCH_3	< 2
	→	CH_3COCH_2OH	12-28%
	→	$H_2 + CH_3COCHO$	9
	→	$CH_3CO + CH_2OH$	28-44%
	→	$OH + CH_3COCH_2$	70%

Les travaux de *Niki et al.* [1987] ont permis d'estimer les rapports de branchement du devenir du biradical excité $[(CH_3)_2COO]^*$ résultant de 25-30% de l'intermédiaire stabilisé $(CH_3)_2COO$ et 70-75% de $[CH_3C(OOH){=}CH_2]$ issu de la voie hydroperoxyde. La formation

d'acétone par la perte d'un atome $O(^3P)$ intervient très faiblement [*Atkinson et al.*, 1994; *Niki et al.*, 1987]. Observé par *Martinez et Herron* [1987], l'hydroperoxyde est stabilisé par collision ou peut se décomposer unimoléculairement selon :

$$CH_3C(OOH)=CH_2]^* \rightarrow [CH_3C(O)CH_2OH]^* \rightarrow CH_3C(O)CH_2OH$$
$$\rightarrow CH_3C(O)CHO + H_2$$
$$\rightarrow CH_3CO + CH_2OH$$

Voie de formation des radicaux OH

La formation des radicaux OH à partir de la réaction d'ozonolyse des alcènes à pression atmosphérique a été mise en évidence dans plusieurs travaux [*Aschmann et al.*, 2002; *Atkinson et al.*, 1992; *Paulson et al.*, 1999a; *Pfeiffer et al.*, 1998; *Siese et al.*, 2001] avec des rendements de formation proches de 1 (i.e., ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène).

Les études menées ces dernières années montrent que la réaction d'ozonolyse des alcènes est une source importante de radicaux OH. En effet, la production de radicaux HO_X (= OH + HO_2) et RO_2 produits à partir de la réaction d'ozonolyse des alcènes pourrait être une source significative et parfois dominante dans la production de OH au niveau de la couche limite aussi bien le jour que la nuit [*Paulson et Orlando*, 1996].

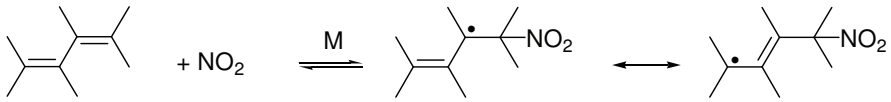
Il est admis que la formation des radicaux OH a lieu selon la voie hydroperoxyde issue de la décomposition de l'intermédiaire de Criegee thermalisé [*Fenske et al.*, 2000; *Kroll et al.*, 2001b] selon :

$$[R_1CH_2C(R_2)OO]^* \rightarrow [R_1CH=C(R_2)OOH]^* \rightarrow R_1CHC(O)R_2 + OH$$

Les résultats de la littérature montrent que le rendement de formation en radicaux OH est dépendant de la structure de l'alcène [*Aschmann et al.*, 2002; *Paulson et al.*, 1999a]. Les études indiquent également une dépendance de la pression pour le rendement de formation en radicaux OH. Des valeurs élevées sont rencontrées à basse pression et diminuent à mesure que la pression augmente [*Fenske et al.*, 2000; *Kroll et al.*, 2001a]. Néanmoins, aucune dépendance avec la pression n'a été observée pour le 1-butène, le *trans*-2-butène, le 2,3-diméthyl-2-butène, le *trans*-3-hexène ou le cyclopentène dans une gamme de 200-760 Torr [*Fenske et al.*, 2000]. L'introduction d'un piégeur de biradical de Criegee (H_2O, SO_2, butanone ou acide acétique) ne modifie pas le rendement en formation en radicaux OH, à partir de l'ozonolyse du 2-méthyl-2-butène [*Johnson et al.*, 2001].

1.2.2.3 Réaction des COVB insaturés avec NO_2

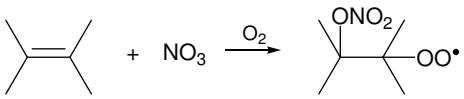
La réaction avec NO_2 reste un processus négligeable dans la dégradation des dialcènes conjuguées dans l'atmosphère. Mais elle est un processus à prendre en compte dans les expériences en laboratoire [*Atkinson et al.*, 1984; *Glasson et Tuesday*, 1970; *Shorees et al.*, 1991]. La réaction les alcènes procède majoritairement par addition de NO_2 sur la double liaison. Néanmoins, seuls les diènes conjugués réagissent à une vitesse significative selon :



La réaction de NO_2 avec les dialcènes mène à la formation d'un nitroalkyle. Ce dernier réagit rapidement et majoritairement avec O_2.

1.2.2.4 Réaction des COVB insaturés avec NO_3

La réaction des alcènes avec le radical nitrate procède majoritairement par addition sur la double liaison selon :



Le radial peroxyle peut réagir de nouveau avec NO_3 ou un autre radical peroxyle. De manière analogue à la réaction avec OH, l'addition la plus favorable est celle qui mène au radical le plus substitué.

1.2.3 Formation des aérosols atmosphériques

1.2.3.1 Généralités

Les aérosols sont définis comme étant des particules solides ou liquides en suspension dans un gaz. Ces particules ont des sources naturelles ou anthropiques avec des tailles qui s'étendent de quelques nanomètres à plusieurs micromètres en diamètre. Une vue globale des différentes sources d'aérosol et des gammes de tailles des aérosols atmosphériques est donnée par la Figure 1.2.

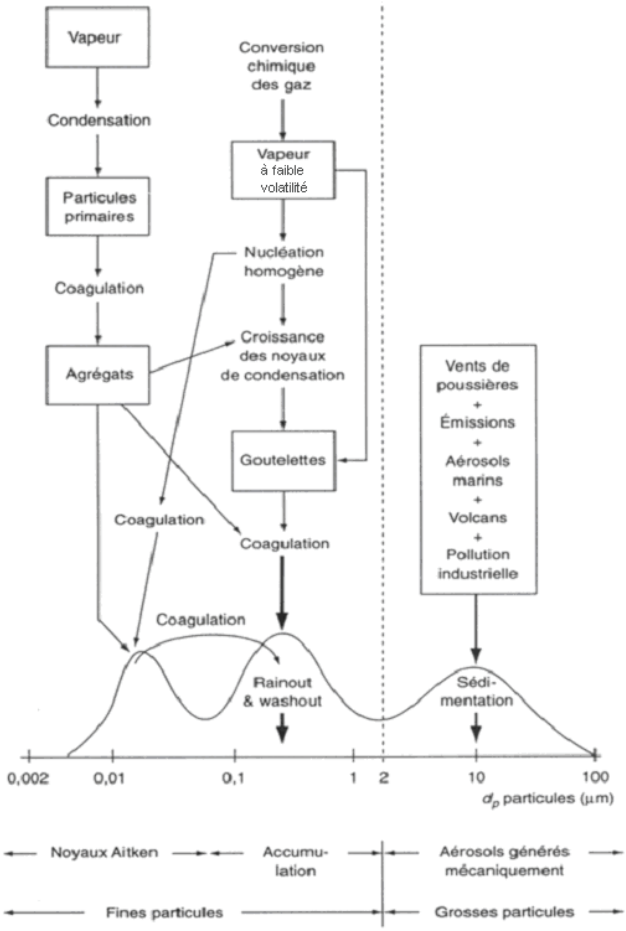


Figure 1.2. Schéma des sources des aérosols et des modes des particules résultantes [*Seinfeld et Pandis*, 1998].

Les aérosols sont séparés en deux groupes : aérosols fins (Dp < 2µm) et les aérosols grossiers (Dp > 2µm). Les aérosols fins sont par la suite séparés en différents modes : mode d'Aitken (Dp < 100 nm) et le mode d'accumulation (100 nm < Dp < 200 nm).

De plus, deux types de particules d'aérosols peuvent être distinguées selon les sources d'émission : les particules émises directement à partir de la combustion de la biomasse et de combustible fossile, des activités de l'agriculture, des océans et de la pollution industrielle sont appelés particules primaires. Tandis que les produits émis par l'oxydation des COV provenant de réactions chimiques par exemple avec l'ozone, OH et NO_3 en phase gazeuse, mènent par conversion gaz/particule à la formation de particules secondaires. L'aérosol primaire (principalement en mode grossier) disparaît de l'atmosphère plus rapidement. L'aérosol secondaire sera quant à lui, transporté sur de longues distances, éventuellement déposé par voie humide (i.e., pluie).

L'aérosol grossier provient principalement de sources primaires et a une durée de vie de l'ordre de quelques minutes à quelques jours. Les voies de disparition sont la sédimentation. Les particules fines sont produites par nucléation homogène et hétérogène ou encore de la condensation de produits en phase gazeuse sur les particules pré-existantes. Le principal puits du mode d'Aitken est la coagulation menant à la formation de particules en mode d'accumulation. La durée de vie de l'aérosol en mode d'accumulation est de quelques jours à quelques semaines. Ces différences des durées de vie entre l'aérosol grossier et l'aérosol fin soulignent la persistance dans l'atmosphère de l'aérosol secondaire.

Les aérosols atmosphériques ont des effets directs et indirects sur le climat et sur le budget radiatif de la terre. La diffusion et l'absorption du rayonnement solaire sont qualifiées d'effet direct. Cet effet réduit le rayonnement solaire atteignant la surface du globe et est considéré comme un forçage négatif. La Figure 1.3 montre une vue globale des différents effets de l'influence du forçage radiatifs du système terrestre estimé par l'IPCC (Intergouvernemental Panel on Climate Change, IPCC 2007).

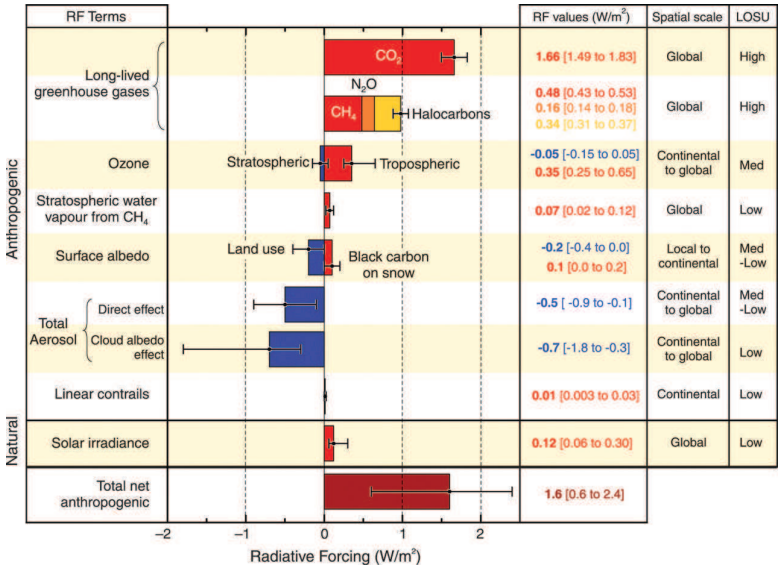


Figure 1.3. Moyenne du forçage radiatif global en 2007. Le niveau de compréhension est évalué par la mention LOSU (Level Of Scientific Understanding).

L'aérosol atmosphérique contribue majoritairement au refroidissement du climat. L'axe des abscisses met en évidence le degré de compréhension des scientifiques, qui est vraiment faible pour ce qui concerne les aérosols. L'estimation du forçage radiatif des aérosols atmosphériques est associée à des incertitudes importantes comparées à celui des gaz à effet de serre.

L'aérosol secondaire, constitué majoritairement de sulfates n'absorbe pas le rayonnement solaire mais plutôt une diffusion entraînant un refroidissement de l'atmosphère. L'aérosol provenant de la combustion de combustible fossile contribue au réchauffement, dû à une absorption du rayonnement solaire. Tandis que le carbone organique aurait une tendance au refroidissement, caractérisé par un forçage radiatif négatif [*Haywood et Boucher*, 2000]. Le forçage radiatif direct des aérosols issus des feux de biomasse est de 0,2 W m^{-2}, 0,1 W m^{-2} pour le carbone organique et +0,2 W m^{-2} pour le noir de carbone, tous deux résultats de la combustion de combustible fossiles (source IPCC, 2001).
Toutefois, ces forçages sont estimés avec une grande barre d'erreur supposant une grande incertitude de leur impact sur le bilan radiatif. L'incertitude essentielle pour quantifier le forçage anthropique est liée aux interactions particules/nuages/radiation.

Les particules d'aérosols peuvent également agir en tant que Noyaux de Condensation des Nuages (NCN) du à leurs propriétés hydrophiles, et par conséquent moduler les propriétés radiatives des aérosols. Ce phénomène est appelé l'effet indirect.

A cause de l'impact de ces particules sur le climat et le temps suite à leur interaction avec la radiation, une connaissance globale de leurs propriétés optiques est d'un grand intérêt. Les deux effets direct et indirect, mentionnés précédemment vont être fortement dépendants des propriétés optiques et hygroscopiques des particules. Ces deux propriétés seront régies à la fois par leur nombre, leur taille, leur forme, leur état de mélange et leur composition chimique.

1.2.3.2 Formation des AOS atmosphériques

Cinquante ans auparavant, *Went* [1960] reporta pour la première fois l'occurrence d'un brouillard bleu qui apparaissait les premières heures du matin dans les environnements ruraux. Il expliqua ce phénomène de brouillard par la formation de fines particules initiée par la condensation de produits peu volatiles issus de l'oxydation COVB tels que les terpènes. Ces particules diffusent la lumière (théorie de Rayleigh), caractérisée par cette lumière bleue (Figure 1.4). Cette lumière disparaît au cours du temps en raison du grossissement des particules avec le temps et la lumière provenant du soleil est diffusée et devient plus blanche (diffusion de Mie). Les observations de terrain ont montré l'occurrence de ce phénomène.

Figure 1.4. Photographie des montagnes « Great Smooky Mountains » (Etats-Unis) montrant la formation des particules fines en environnement rural.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser directement à l'aérosol organique d'origine biogénique issu des procédés gaz/particules des produits issus de la dégradation des COVB dans l'atmosphère, tout en s'attachant à évaluer l'impact des COVB dans la formation des nouvelles particules dans l'atmosphère. Deux revues détaillent la manière précise les origines diverses de l'aérosol organiques (primaire et secondaire) et sa contribution dans la charge global de l'aérosol atmosphérique [*Hallquist et al.*, 2009; *Kanakidou et al.*, 2005].

1.2.3.2.1 COVs précurseurs

Comme nous l'avons décrit précédemment, les plantes sont une source émettrice de COV constitué principalement d'isoprène et de terpène (monoterpène et sesquiterpène). Comme il a été mentionné, ces composés sont très réactifs avec les majeurs oxydants atmosphériques (OH, O_3 et NO_3) [*Atkinson et Arey*, 2003] menant à la formation de produits d'oxydation oxygénés et également à la formation d'aérosols organiques secondaires.

La capacité des ces composés à former des nouvelles particules par oxydation avec les divers oxydants n'est plus à démontrer. Plusieurs expériences en laboratoire ont ainsi reporté la formation de particules fines [*Griffin et al.*, 1999a; *Hoffmann et al.*, 1997; *Lee et Kamens*, 2005; *Ng et al.*, 2007a; *Paulsen et al.*, 2005]. La haute réactivité de ces composés comparés avec les COV anthropiques et un taux d'émission au niveau globale montre que ce sont les principaux contributeurs dans la charge en aérosols organiques secondaires dans l'atmosphère.

Les émissions des COVB sont relativement bien documentées. Néanmoins, la production d'AOS d'origine biogénique est sujette à de grandes incertitudes, notamment aux variations entre les différents environnements terrestres. Le Tableau 1.4 liste les productions des AOS d'origine biogéniques ainsi la production issue de l'oxydation des terpènes.

Tableau 1.4. Production massique globale d'AOS à partir de COV biogéniques et des terpènes

Précurseur	Production d'AOS (Tg/an)	Référence
Terpènes	19,1	[*Kanakidou et al.*, 2005]
Isoprène	2	[*Claeys et al.*, 2004a]
COV biogéniques	30-270	[*Andreae et Crutzen*, 1997]
COV biogéniques	8	[*Liousse et al.*, 1996]
COV biogéniques	13-24	[*Griffin et al.*, 1999b]
COV biogéniques	61-79	[*Kanakidou et al.*, 2000]

La AOS biogéniques représentent environ 59% du carbone organique total [*Hallquist et al.*, 2009].

L'isoprène représente 50% des émissions de COVB (en masse), faisant de ce composé le plus prépondérant dans l'atmosphère. Cependant, l'isoprène, n'est pas considéré comme le principal précurseur en AOS à cause de son faible poids moléculaire. *Claeys et al.* [2004] propose qu'une faible fraction de l'isoprène est convertit en AOS (0,2%), correspondant à 2 Tg par an. Cependant, ce taux de formation en AOS issus de l'oxydation de l'isoprène a été sous-estimé puisqu'il ne prenait pas en compte l'oxydation des produits de l'isoprène en phase aqueuse, contribuant de manière importante à la charge en AOS biogéniques dans l'atmosphère [*Carlton et al.*, 2006; *Claeys et al.*, 2004b].

Faire le bilan des émissions et la production des AOS biogéniques dans l'atmosphère, ceci impliquerait que 11-70% de la masse de COVB (incluant l'isoprène, représentant 38% du bilan en COV) émis serait convertit dans la phase particulaire pour conduire à la production de 140-190 TgC par an (téragramme de carbone par an) [*Hallquist et al.*, 2009].

Cependant, ce résultat est sujet à des réserves puisque de grandes incertitudes, sur le taux d'émission des sesquiterpènes subsistent encore (du aux difficultés d'échantillonnage et à leur grande réactivité). Ils sont considérés comme les composés ayant le potentiel de formation en AOS les plus important [*Vizuete et al.*, 2004].

L'estimation des rendements globaux en AOS est encore sujette à de grandes incertitudes notamment dû au manque de compréhensions des phénomènes complexes menant à la formation des AOS.

1.2.3.2.2 Mécanisme de formation

La nucléation est la première étape de formation des particules. Les observations à long terme au dessus des forêts (ie. Boréal) suggère que les monoterpènes et les sesquiterpènes contribuent à la formation et aux grossissements de nouvelles particules [*Laaksonen et al.*, 2008].

La concentration en nombre des particules est régie par les aérosols de petites tailles, formés pour la plupart par des processus secondaires, soit par nucléation homogène menant à la formation d'embryons (nucléation de vapeurs sur elles-mêmes), en l'absence de support étranger, soit par nucléation hétérogène, consistant en la condensation des vapeurs sur une surface, en présence de particules pré-existantes. La Figure 1.5 montre le processus de formation des particules.

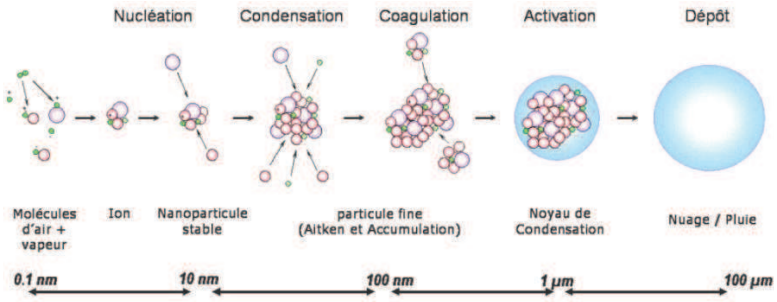


Figure 1.5. Cycle de vie de l'aérosol [*Delmas et al.*, 2005].

Lorsque que la nucléation homogène implique une seule espèce gazeuse, elle est qualifiée d'homo-moléculaire. Lorsque plusieurs espèces gazeuses interviennent, on dira qu'elle est hétéro-moléculaire.

Différents mécanismes de formation ont été proposés pour expliquer les épisodes de nucléation à l'origine de la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère. La formation des nouvelles particules procède en deux étapes :

- la première étape comprend la nucléation homogène d'un embryon stable thermo-dynamiquement
- le second implique le grossissement des embryons par condensation et par coagulation en particules d'aérosols quasi stable (Dp > 3 nm)

Si le grossissement n'est pas assez rapide, les agglomérats coagulent et la formation de nouvelles particules n'a pas lieu. La nucléation est gouvernée par des paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de formation d'une particule, impliquant la tension de surface, le seuil de saturation et la taille de la particule.

Dans les conditions atmosphériques, les principaux processus de formation des nouvelles particules sont principalement dus à la nucléation homogène de système binaire H_2SO_4/H_2O et de système ternaire $H_2SO_4/H_2O/NH_3$ et également par la nucléation induite par les ions [*Curtius*, 2006].

Lorsque les embryons sont formés, les particules vont grossir par transfert gaz/particule et ainsi participer à leur croissance. Ce processus dépend essentiellement du diamètre des particules, du coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse et de sa pression partielle à la surface des particules. Dans l'atmosphère, il est bien établi que ce sont les vapeurs organiques condensables qui vont contribuer au grossissement des particules [*O'Dowd et al.*, 2002]. A noter que la nucléation homogène des vapeurs organiques sous des conditions atmosphériques est peu probable d'un point de vue thermodynamique [*Kulmala et al.*, 2004b].

Une fois que les particules ont atteint une certaine taille, elles vont coaguler, augmentant leur taille, leur nombre total va ainsi diminuer, tout en conservant la concentration massique des aérosols. La coagulation est due à l'agitation thermique, à la diffusion brownienne ou encore aux effets de charges électrostatiques.

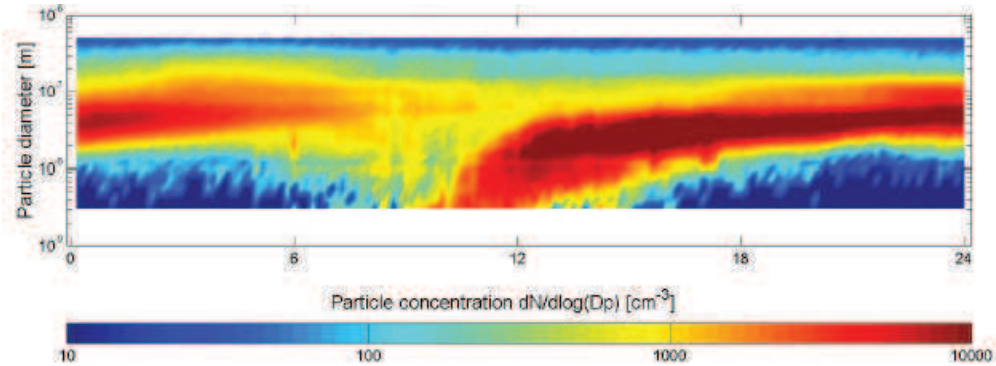


Figure 1.6. Distribution en nombre des particules mesurées à 2 mètres de hauteur mesurée à la station à Hyytiälä (SMEAR II) en Finlande.

La Figure 1.6 montre un exemple typique de formation de nouvelles particules dans l'atmosphère (épisode de nucléation) à la station Hyytiälä (SMEAR II) en Finlande, à partir de 3 nm (9-10 heures). Les particules grossissent au cours de la journée jusqu'à atteindre un diamètre de 30-40 nm en fin de journée.

1.2.3.3 Formation des AOS en laboratoire

Dans cette partie, il est proposé de passer en revue l'influence de paramètres environnementaux sur la formation des AOS. Néanmoins, la liste n'est pas exhaustive, nous ne nous attarderons que sur ceux intensivement étudiés ces dernières années et leur contribution importante dans la formation des AOS.

La plupart des études menées sur la formation des AOS issus de l'oxydation des COV proviennent d'étude en chambre de simulation atmosphérique. Des études complémentaires sont également menées en réacteur à écoulement [*Bonn et al.*, 2002b; *Jonsson et al.*, 2006; *Jonsson et al.*, 2008a, 2008b; *Stenby et al.*, 2006; *von Hessberg et al.*, 2009].
Les chambres de simulation atmosphérique sont dédiées principalement à l'étude des processus de formation en AOS, de manière à reproduire la formation des AOS dans l'atmosphère avec suivi de son évolution dans le temps et de son vieillissement. Le réacteur à écoulement, permet d'étudier des événements à un instant donné dans le temps dans la formation des AOS.

Influence du piégeur de radicaux OH
Afin d'être spécifique de la réaction d'ozonolyse et ainsi annuler l'influence des radicaux OH sur la chimie en phase gazeuse, un piégeur de radicaux est usuellement ajouté dans le milieu réactionnel. L'utilisation de différents piégeurs de radicaux OH a montré des rendements de formation en AOS qui diffèrent en absence et en présence du piégeur et également en fonction de l'espèce chimique utilisée pour neutraliser l'action des radicaux OH. Il est proposé que l'introduction du piégeur de radicaux OH dans le système réactionnel peut influencer le rapport $[RO_2]/[HO_2]$ [*Dockerty et Ziemann*, 2003; *Jonsson et al.*, 2008a; *Keywood et al.*, 2004a].

Influence des concentrations initiales
Des concentrations initiales élevées augmentent la vitesse de réaction initiale et favoriserait l'augmentation du rendement de formation en AOS en fonction de M_0. Ceci est dû à une augmentation des processus d'adsorption favorisant le transfert d'espèces semi-volatiles de la phase gazeuse sur la phase particulaire [*Hoffmann et al.*, 1997; *Odum et al.*, 1996; *Seinfeld et Pankow*, 2003].

Effet de l'humidité relative

Un certain nombre d'expériences reporte la formation des AOS en fonction de l'humidité relative, pour la plupart sur des monoterpènes étudiés en chambre de simulation et en réacteur à écoulement. La plupart des travaux observent une augmentation de la masse d'AOS en présence de vapeur d'eau [*Bonn et al.*, 2002b; *Cocker et al.*, 2001; *Jonsson et al.*, 2006]. Néanmoins, les résultats obtenus sur le nombre de particules divergent davantage pour une humidité relative plus élevée. *Jonsson et al.* [2006] observent une augmentation du nombre de particules à partir de l'ozonolyse de l'α-Pinène, du limonène, et du Δ^3-carène, tandis que les études précédentes observent une diminution [*Berndt et al.*, 2003; *Bonn et al.*, 2002b] ou bien aucun effet de l'humidité [*Fick et al.*, 2003; *Rohr et al.*, 2003]. Cette contradiction entre les différentes études proviendrait du fait que l'effet de l'humidité sur le nombre d'AOS soit fonction de la nature du composé étudié et du rapport HO_2/RO_2 [*Jonsson et al.*, 2008a, 2008b].

Effet du niveau des NO_X

D'après les travaux menés ces dernières années sur la formation des AOS, un effet de la concentration des NO_X a été observé sur de nombreux systèmes chimiques. Il s'est avéré que la photooxidation de l'isoprène [*Kroll et al.*, 2006], du benzène [*Ng et al.*, 2007a], des isomères du xylènes (*o*-, *m*- et *p*-) [*Ng et al.*, 2007a; *Song et al.*, 2005; *Song et al.*, 2007], du toluène [*Cao et Jang*, 2008], de l'α-Pinène [*Ng et al.*, 2007b] et l'ozonolyse de l'α-Pinène ont montré une dépendance négative du rendement de formation en AOS avec la concentration en NO_X. Ces observations sont appuyées sur le postulat qu'une chimie compétitive entre RO_2+NO et RO_2+HO_2 a lieu où cette dernière réaction est à l'origine de produits d'oxydation de plus faibles volatilité [*Jonson et al.*, 2004, 2005; *Kroll et al.*, 2006; *Ng et al.*, 2007b; *Presto et al.*, 2005b]. En effet, aux basses concentrations en NO_X, la réaction de RO_2 avec HO_2 mène à la formation de produits hydroperoxyde (ROOH), carbonylés, hydroxycarbonylés et alcools. Cependant, pour la photooxidation de composés sesquiterpènes, tels que le longofilène et l'aromadendrène, la même tendance que précédemment n'est pas observé où des rendements de formation en AOS étaient plus importants dans des conditions de concentrations de NO_X plus élevées [*Ng et al.*, 2007b]. La formation de nitrates organiques de faible volatilité, identifiée par UMPLC/ESI-TOFMS pourrait expliquer cette dépendance positive, tout comme l'isomérisation de larges radicaux alcoxyles menant à la formation de produits de faibles volatilités [*Ng et al.*, 2007b].

Influence de l'ensemencement

Un certain nombre d'études reporte l'influence de l'ensemencement ou de l'introduction des particules de fond sur le rendement de formation en AOS. Un récapitulatif des travaux peut être trouvé dans *Iinuma et al.* [2005] et *Hallquist et al.* [2009]. Globalement, l'introduction de particules de fond acides augmente les rendements massiques en AOS. *Jang et al.* [2002, 2003] ont montré que l'introduction de composés carbonylés au sein de la phase vapeur augmente considérablement le rendement massique en AOS. Le caractère acide des particules pré-existantes favoriserait les processus de catalyse des réaction en phase condensée, menant à des réaction de polymérisation (type aldolisation) [*Jang et al.*, 2002; *Jang et al.*, 2003]. *Cocker et al.* [2001a] ont montré que l'introduction de particules non acides n'affecte par le rendement en masse.

Influence de la température

L'augmentation de la température induit une diminution des taux de transferts liés à la pression de vapeur des composés. Ces observations sont basées sur l'équation de Clausius-Clapeyron [*Hoffmann et al.*, 1997; *Jonsson et al.*, 2008b; *Pathak et al.*, 2007; *Saathoff et al.*, 2008; *Stenby et al.*, 2006]. Il a été observé qu'une augmentation de la température entraîne une diminution du rendement en masse en AOS. Les résultants mettent en évidence que la répartition gaz/particule n'est pas le seul paramètre affecté par les variations de température mais aussi le mécanisme chimique [*von Hessberg et al.*, 2009].

D'autres paramètres influent sur le rendement massique en AOS comme des radiations UV [*Presto et al.*, 2005a] ou encore l'intensité et la source de la lumière [*Warren et al.*, 2008]. Ils ne seront pas détaillés dans cette section.

1.2.4 Impact sur l'environnement et sur la santé

Les aérosols affectent le bilan radiatif de l'atmosphère terrestre en agissant en tant que noyaux de condensation des nuages et jouent un rôle central dans le climat [IPCC, 2007].

Les aérosols atmosphériques ont également un impact important sur la santé humaine. L'évaluation de l'exposition des particules fines est d'un grand intérêt pour les épidémiologistes où les associations entre les changements de concentrations de PM_{10} (PM < 10 μm) et les augmentations de la morbidité et de la mortalité sont de plus en plus évidentes [*Guo et al.*, 2009]. Quelques recherches ont mis en évidence une association entre les changements de la pollution de l'air ambiant à cours terme avec les admissions dans les

centres hospitaliers pour des maladies cardiovasculaires et des difficultés respiratoires [*Peel et al.*, 2007; *Zanobetti and Schwartz*, 2006].

Cependant, des incertitudes existent encore malgré les avancées scientifiques dans ce domaine, sur l'impact des aérosols sur le climat et la santé à cause du manque des connaissances sur leurs sources, la composition, les propriétés radiatives et les mécanismes de formation [IPCC, 2007].

1.3 Motivation de l'étude

Ce travail s'inscrit dans une meilleure compréhension du devenir des COVB réactifs dans l'atmosphère. Le choix des composés a été motivé par les récentes mesures de terrain [*Faloona et al.*, 2001; *Goldstein et al.*, 2004; *Holzinger et al.*, 2005] et de leur important taux d'émission [*Guenther et al.*, 1995; *Kesselmeier and Staudt*, 1999; *Owen et al.*, 2002]. Les critères de sélection des composés sont basés sur leurs réactivités avec les oxydants atmosphériques majeurs (O_3, OH et NO_3), leurs capacités à libérer des radicaux OH par réaction avec O_3 et à former des aérosols organiques secondaires. Les structures des COVB choisis dans ce travail de thèse sont récapitulées dans le Tableau 1.5 et leurs provenances commerciales en Annexe 1.

Tableau 1.5. Structure moléculaire des COVB étudiés au cours de cette thèse

Terpènes non-oxygénés	Structure moléculaire	Alcools insaturés	Structure moléculaire
Myrcène		Linalool	OH
cis/*trans*-Ocimène		6-méthyl-5-heptène-2-ol	OH
α-Farnesène		3-méthyl-1-pentène-3-ol	OH

Certains de ces composés sont polyinsaturés avec une structure moléculaire construite à partir d'un motif isoprényle. La présence de doubles liaisons dans ces molécules leur procure pour la plupart une réactivité importante avec les principaux oxydants atmosphériques que sont l'ozone, les radicaux OH et le radical NO_3. De plus, la particularité pour certains de ces composés diènes conjugués est qu'ils peuvent être réactifs avec NO_2.

Le **myrcène** ($C_{10}H_{16}$, 7-methyl-3-méthylène-1,6-octadiène) est un monoterpène acyclique principalement émis par des plantes telles que le laurier et la verveine le myrcia. Il peut aussi être obtenu par pyrolyse du β-pinène.
Un certain nombre d'études font état la réactivité du myrcène avec OH [*Atkinson et al.*, 1986; *Hites et Turner*, 2009], O_3 [*Atkinson*, 1990; *Grimsrud et al.*, 1975; *Witter et al.*, 2002] et NO_2 [*Atkinson et al.*, 1985; *Orlando et al.*, 2000; *Reissell et al.*, 1999]. *Hites et Turner* [2009] est la seule étude reportant une étude de dépendance avec la température par réaction avec OH.
Les produits en phase gazeuse issus de la réaction d'ozonolyse a été examiné dans plusieurs études [*Lee et al.*, 2006a; *Reissell et al.*, 2002; *Reissell et al.*, 1999; *Ruppert et al.*, 1999]. Les techniques analytiques utilisées figurant dans la littérature pour suivre les réactifs ainsi que les produits d'oxydation sont variées (PTR-MS, IRTF *in situ*, CLHP-DNPH, CPG-SM/DIF/IRTF). Malgré ces diverses études et un parc analytique varié, des désaccords subsistent notamment dans le rendement en formaldéhyde. D'autre part, d'autres produits de la réaction n'ont fait l'objet que d'une seule détermination. La formation des AOS issus de la réaction d'ozonolyse a été reportée à 11% [*Lee et al.*, 2006a]. Les produits en phase gazeuse issus de la réaction du myrcène + OH est relativement bien documentée [*Lee et al.*, 2006b; *Orlando et al.*, 2000; *Reissell et al.*, 2002; *Reissell et al.*, 1999]. Toutes ces précédentes études ont été réalisées en présence de NO_X. Par contre, seulement deux études reportent les produits issus de la réaction en présence de NO_X [*Orlando et al.*, 2000; *Reissell et al.*, 1999] où un écart important existe sur le rendement de formation en acétone, seul produit identifié. Sous des conditions de photooxydation en présence de NO_X, une étude conduite par *Griffin et al.* [1999a] a estimé un rendement dans une gamme de 6-17%. La composition chimique des AOS issus de la réaction en phase gazeuse n'a pas été caractérisée à ce jour.

L'**ocimène** ($C_{10}H_{16}$, 3,7-diméthyl-1,3,7-octatriène), également un monoterpène acyclique, est émis principalement en tant que *trans*-β-ocimène en Méditerranée à partir des aiguilles des conifères (*Pinus pinea* L.). L'ocimène constitue également 96% des monoterpènes émis des

saules dans les plaines alluviales (*Celtis occidentalis*) [*Khalil and Rasmussen*, 1992]. C'est le composant dominant des huiles essentielles du tulipier de Virginie (*Liriodendron tulipifera*).
Contrairement au myrcène, l'ocimène a été moins étudié. Trois valeurs de constantes de vitesses de la réaction avec O_3 sont reportées [*Atkinson et al.*, 1990; *Grimsrud et al.*, 1975; *Witter et al.*, 2002] et une seule de la réaction avec OH [*Atkinson et al.*, 1986]. Les études mécanistiques sur la réaction avec O_3 menées par *Reissell et al.* [1999, 2002] ont permis d'identifier l'acétone et le 4-méthyl-5-hexadiènal. Sa réactivité avec NO_2 a été également mesurée par *Atkinson et al.* [1985] et *Reissell et al.* [1999]. Cependant, un seul travail reporte une étude sur les produits de réaction [*Reissell et al.*, 1999]. Sa réaction avec OH a fait l'objet de deux études issues de la même équipe de recherche [*Reissell et al.*, 2002; *Reissell et al.*, 1999]. Le rendement de formation des AOS sous des conditions d'ozonolyse n'a pas été mesuré. La composition chimique des AOS n'a pas été caractérisée à ce jour.

Le **linalool** ($C_{10}H_{18}O$, 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-ol) est un alcool insaturé de la famille des monoterpènes oxygénés. On le retrouve surtout dans une majorité d'huiles essentielles comme celle de lavande, de bergamote, de bois de rose, dont il est le composant majeur et de menthe. Le linalool est un composé que l'on retrouve avec des taux d'émission importante en région méditerranéenne, émis à partir des aiguilles des conifères *Pinus pinea L.* [*Noe et al.*, 2006] et *Pinus halepensi* [*Simon et al.*, 2005]. Des concentrations élevées du linalool ont été détectées dans la fleur d'orange de valence en Californie [*Arey et al.*, 1991].
Les valeurs des constantes de vitesse de réaction du linalool avec O_3 reportées par *Atkinson et al.* [1995] et *Grosjean et Grosjean* [1998b] sont en désaccord. Même constatation pour sa réactivité vis-à-vis des radicaux OH où un écart important est observé entre la mesure d'*Atkinson et al.* [1995] et *Bernhard et Simonich* [2000]. Le mécanisme de sa réaction avec O_3 est relativement bien documenté [*Grosjean et Grosjean*, 1997b; *Lee et al.*, 2006a; *Shu et al.*, 1997]. Le mécanisme de réaction avec OH est reporté en présence de NO_X [*Calogirou et Kotzias*, 1995; *Lee et al.*, 2006b; *Shu et al.*, 1997]. Les rendements de formation en AOS au cours de la réaction avec O_3 ont été mesurés par *Lee et al.* [2006a] à hauteur de 1%. Le rendement de formation sous des conditions de photooxidation en présence de NO_X a été également mesuré avec des valeurs allant de 4 à 10% [*Griffin et al.*, 1999a; *Hoffmann et al.*, 1997; *Varutbangkul et al.*, 2006]. La composition chimique des AOS n'a pas été caractérisée à ce jour.

L'***α*-farnesène** ($C_{10}H_{15}$, 3,7,11-triméthyl-1,3,6,10-dodécatetraène) est un sesquiterpène acyclique émis notamment par les pins en grande abondance [*Goldstein et al.*, 2004; *Helmig et al.*, 2007]. Il est également émis en tant que phéromone chez certains coléoptères de la famille des scarabées (*Maladera matrida*) sous la forme (Z,E)-α-farnesène. A notre connaissance, il n'existe aucune donnée sur la dégradation atmosphérique du α-farnesène dans la littérature.

Le **6-méthyl-5-Heptène-2-ol** ($C_9H_{16}O$) est un alcool insaturé détecté dans de nombreux fruits et épices. Il possède des saveurs semblables au champignon et au miel [*Werkhoff et al.*, 1998] et est émis en quantité significative à partir des cultures de framboises [*Malowicki et al.*, 2008].

Le **3-méthyl-1-Pentène-3-ol** ($C_6H_{12}O$) est un alcool insaturé. Pour ce composé, aucune émission d'origine biogénique n'a été recensée.

Comme pour l'α-farnesène, aucune donnée sur la dégradation atmosphérique du 6-méthyl-5-heptène-2-ol et du 3-méthyl-1-pentène-3-ol ne figure dans la littérature.

Selon les données existantes dans la littérature, les réactions du myrcène, du linalool et de l'ocimène ont fait l'objet d'un certain nombre d'études cinétiques et mécanistiques avec OH et O_3. Concernant la réactivité avec l'ozone, les constantes de vitesse de réaction du myrcène et de l'ocimène sont relativement bien documentées, ce qui n'est pas le cas de la réaction avec OH pour laquelle seulement une valeur existe pour l'ocimène et deux pour le myrcène mais avec un désaccord important. La même constatation peut être faite pour le linalool où les études existantes des réactions avec O_3 et OH ne reportent que deux valeurs de constantes de vitesse avec des désaccords importants. L'analyse de la réactivité par réaction avec OH et O_3 s'avère donc nécessaire.

L'étude de la phase gazeuse du myrcène et du linalool par réaction avec O_3 est relativement bien documentée. Cette étude sera tout de même réalisée d'une part examiner les causes du désaccord existant dans la littérature sur le produit majoritaire identifié jusqu'à présent (formaldéhyde pour le myrcène), et d'autre part confirmer ou infirmer les valeurs des rendements obtenus.

A ce jour, la réaction ocimène + O_3 n'a été étudiée que par une seule équipe de recherche et deux produits de la réaction ont été identifiés. Une caractérisation chimique de la phase gazeuse au cours de la réaction est nécessaire afin de confirmer les rendements de formation des produits déjà identifiés et compléter la connaissance dans la dégradation de ce composé.

Au cours de ce travail, seuls les alcools insaturés (linalool, 3-methyl-5-heptène-2-ol et 3-méthyl-5-heptène-2-ol) ont fait l'objet d'une étude mécanistique par réaction avec OH et O_3.

Toutes les études menées jusqu'à présent sur le linalool ont été conduites dans des conditions de photooxidation en présence de NO_X. Or, le linalool, de source biogénique, est probablement émis dans des zones pauvres en NO_X. Une investigation du mécanisme de réaction du linalool avec OH en absence de NO_X est de première importance.

En complémentarité, une étude détaillée sur les voies de dégradation du linalool sera réalisée. Le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et du 3-méthyl-1-pentène-3-ol sont deux alcools qui ont des motifs structuraux complémentaires reconstituant la molécule de linalool. Jusqu'à présent, la réactivité du linalool ainsi que les chemins réactionnels s'appuient souvent sur la Relation Structure-Réactivté (SAR). Dans cette étude, on se propose donc de mettre en lien la structure du linalool avec sa réactivité via les études de réactions du 6-méthyl-5-heptène-2-ol et du 3-méthyl-1-pentène-3-ol avec OH et O_3.

L'examen de la réactivité des COVB avec NO_2 constitue une étude originale dans ce travail. Cette partie sera traitée avec des composés réactifs et dans le même temps, caractérisée par des taux d'émission atmosphérique importants. Les composés étudiés seront donc l'α-pinène, l'isoprène, le myrcène et l'ocimène. Jusqu'à présent, la réactivité de NO_2 n'a pas été réalisée de manière approfondie, issu de faible nombre d'expériences, excepté pour l'isoprène.
Un ré-examen des valeurs des constantes de vitesse est de toute évidence nécessaire. Même constat pour l'identification des produits par réaction avec NO_2, où aucun schéma réactionnel n'a été proposé à partir de la réaction de ces COVB avec NO_2.

L'étude de l'α-farnesène a été choisie en phase avec les précédentes observations où un besoin accru de connaissances est nécessaire sur des composés sesquiterpènes acyclique. Ce composé a été identifié par de nombreuses études de terrain mais particulièrement par *Goldstein et al.* [2004] qui a mis en évidence l'absence de données cinétiques. Une étude de la

réactivité avec O_3 et OH sont donc nécessaires. Seul son devenir atmosphérique par réaction avec O_3 sera étudié. Cette étude apportera des informations supplémentaires dont l'objectif sera caractérisée cette fraction organique qui reste non identifié dans les environnements forestiers [*Goldstein et Galbally*, 2007].

Enfin la formation des AOS souffre encore d'une méconnaissance quant à l'étape de nucléation qui nécessite d'être documentée. Pour cela, le développement d'un nouveau réacteur à écoulement est primordial pour étudier des phénomènes multiphasiques à des temps extrêmement cours. Dans cette partie des précurseurs importants en AOS ont été sélectionnées (α-pinène, sabinène, limonène et myrcène).

La composition chimique des AOS sera déterminée pour un certain nombre de composés issus de la réaction d'ozonolyse. Cette partie constituera une première investigation de la composition de la phase particulaire pour ces composés.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

2 Dispositifs expérimentaux

Les installations expérimentales utilisées au cours de cette thèse sont :

- les chambres de simulation atmosphériques (ICARE-Orléans, MPI-Mainz (Allemagne) et EUPHORE-Valencia (Espagne)) ;
- le réacteur à écoulement à aérosols.

Alors que les différentes chambres de simulation seront décrites assez brièvement, puisqu'elles ont été détaillées dans des thèses précédentes du groupe, une description plus ample est donnée sur le réacteur à écoulement à aérosol. En effet, cette dernière installation expérimentale a été validée au cours de cette thèse et est décrite en détail pour la première fois.

2.1 Les chambres de simulation atmosphérique (CSA)

La compréhension fine du devenir atmosphérique des composés organiques volatils émis dans l'atmosphère nécessite de travailler dans des conditions opératoires maîtrisées et contrôlées. Ceci est faisable notamment par l'utilisation de chambre de simulation atmosphérique qui permet de cibler des scénarios atmosphériques simplifiés partant de conditions connues. Afin de mieux caractériser les phénomènes multiphasiques, un parc analytique important est associé aux chambres permettant ainsi de suivre en temps réel les changements de la composition chimique du milieu réactionnel à la fois dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire tout en se rapprochant des conditions atmosphériques. Quatre chambres de simulation atmosphérique différentes et complémentaires ont été utilisées au cours de ce travail.

2.1.1 La Grande Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans (7,3 m^3)

2.1.1.1 L'enceinte réactionnelle

Cette chambre de simulation atmosphérique a été décrite lors de précédents travaux de thèse [*Le Person*, 2006; *Oussar*, 2005]. Le schéma du dispositif expérimental est présenté ci – dessous en Figure 2.1.

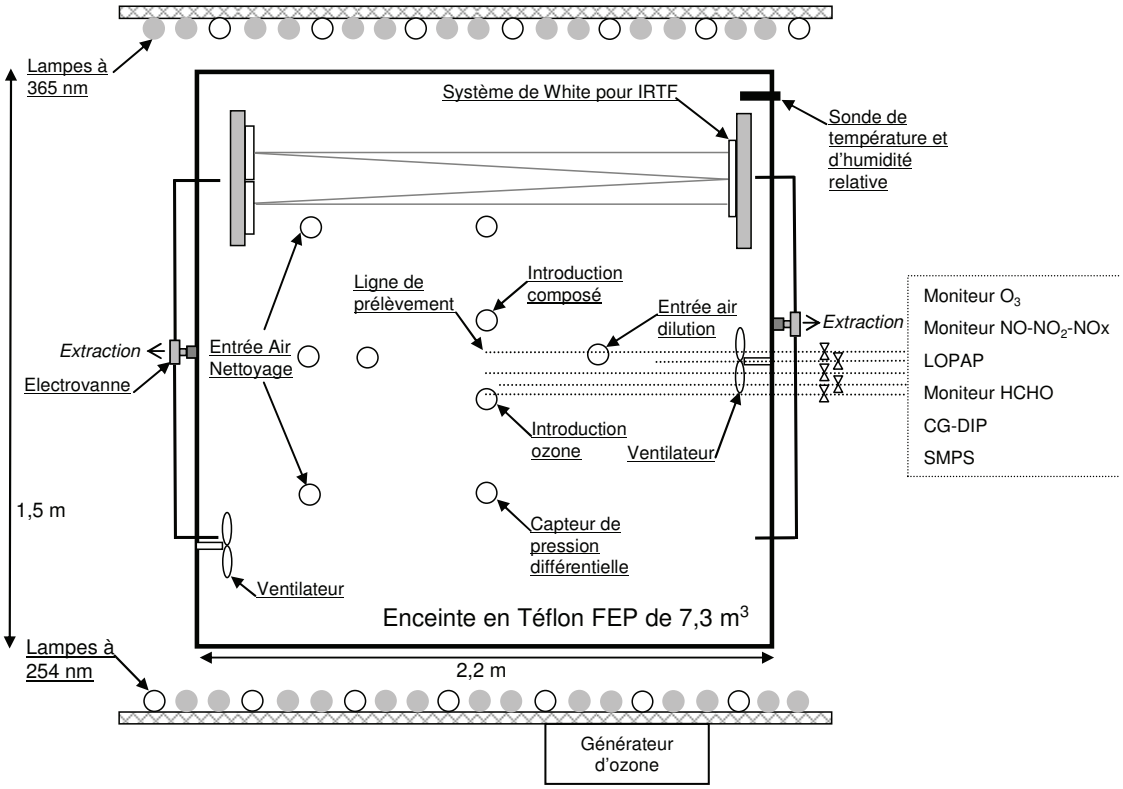


Figure 2.1. Schéma de la grande chambre de simulation atmosphérique d'Orléans avec les techniques analytiques disponibles.

Elle est constituée d'une paroi en Téflon FEP (Fluoro-Ethène-Propène) de 0,05 mm d'épaisseur soutenue par une structure métallique. Cette enceinte réactionnelle aux dimensions (en mètre) de 2,2 × 1,5 × 2,2 est dotée d'un volume de 7,3 m^3. Il en résulte un rapport surface sur volume (S/V) de 3,2 m^{-1}. Les expériences sont effectuées à température ambiante et à pression atmosphérique. L'air comprimé est purifié par un système de purification d'air (Donaldson Ultrafilter, Deutschland GmBH) muni d'un sécheur par adsorption. Ce générateur délivre de l'air avec des concentrations résiduelles d'ozone et d'hydrocarbures inférieures à 1 ppb.

Le contrôle du nettoyage de la chambre est assuré par deux débitmètres massiques de 200 L min^{-1} (Mass Flow Controller, Tylan General, 2900 Series) et 50 L min^{-1} (Mass Flow Controller, Bonkhorst Hi-TEC). Le nettoyage de la chambre s'effectue à l'aide d'un débit de l'ordre de 100 L min^{-1} assurant environ 10 fois le renouvellement du volume de la chambre (environ 12 heures). La surpression de la chambre est continuellement mesurée avec un capteur de pression différentielle (MKS Instrument Inc., 0-10 Torr) qui correspond à la différence des pressions enceinte-salle. Elle est régulée à 0,8 Torr au cours du nettoyage.

L'introduction des réactifs et le prélèvement des gaz au cours de l'expérience, s'effectuent par divers orifices via des tubes en acier inoxydable ou en Téflon. Deux ventilateurs en Téflon positionnés sur des faces opposées de l'enceinte assurent le mélange des réactifs en moins de deux minutes.

Les réactifs sont injectés de deux manières selon leur état physique (gaz ou liquide) à température ambiante. Pour les réactifs à l'état liquide, l'introduction s'effectue via un barbotteur dans lequel est déposé un volume connu de réactif. Ce dernier est envoyé dans la chambre grâce à un courant d'air avec un léger chauffage (selon la pression du vapeur du composé). Pour les liquides moins volatils, un léger chauffage est utilisé afin de réduire le temps d'introduction tout en prenant garde à ne pas créer de point de condensation. Pour les réactifs à l'état gazeux, on utilise un cylindre calibré d'un volume de 0,9 L muni de deux capteurs de pression (0-10 Torr et 0-1000 Torr, MKS Baratron). Pour les expériences de photooxydation, deux types de lampes équipent la paroi interne de la chambre : 28 lampes centrées sur 365 nm et 14 centrées sur 254 nm (UV-A T-40 L, 40W, VIBER LOURMAT). Pour les expériences d'ozonolyse, l'ozone est généré par un ozoniseur qui fonctionne par décharge électrique sur un débit d'oxygène (O_2, Air Liquide). Ce système permet une introduction rapide dans la chambre en atteignant la concentration désirée en quelques minutes. L'acquisition des données (débits, O_3, $NO/NO_2/NO_X$, …) et les fonctions de commande (débits, allumage des lampes, …) sont contrôlées par une carte NI PCI-6229 (National Instruments, 16 bits, 700 kHz), contenant 32 entrées et 4 sorties analogiques. Les données sont centralisées et visualisées en temps réel par le logiciel LabVIEW (Version 7.1 Development System).

2.1.1.2 Instrumentation

Les divers instruments analytiques qui équipent la chambre de l'ICARE sont listés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Plate-forme analytique disponible pour les Chambres de Simulation Atmosphérique d'Orléans.

Instruments	Paramètres suivies	Domaine de mesure	Résolution en temps	Précision	Débit de prélèvement
Infra Rouge à Transformée de Fourier *in situ* Nicolet Magna 5700	COVs, O_3, …	10 ppb – 100 ppm	> 30 s	-	NA
Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Détecteur à PhotoIonisation (CPG-DPI)	COVs	≤ 0,5 ppb pour le benzene	> 10 min	-	0,3 L min^{-1}
Sonde de température et d'humidité T870 – Series T800, DOSTMANN electronic	Température (T) et Humidité Relative (RH)	-30 à 140°C et 0 à 100% HR	> 1 s	0,2 °C et 1,5% HR	NA
Moniteur O_3 Horiba APOA-360	Ozone (O_3)	jusqu'à 10 ppm	5 s	0,05 ppb	0,6 L min^{-1}
Moniteur O_3 Thermo Environnement 49-C	Ozone (O_3)	jusqu'à 200 ppm	10 s	1 ppb	1,2 L min^{-1}
Moniteur NO/NO_2/NOx APNA-360	Oxydes d'azote (NO, NO_2 et NOx)	jusqu'à 10 ppm	5 s	0,05 ppb	0,6 L min^{-1}
Moniteur NO/NO_2/NOx Thermo Environnement 42*i*	Oxydes d'azote (NO, NO_2 et NOx)	jusqu'à 100 ppm	10 s	1 ppb	0,6-0,8 L min^{-1}
Scanning Mobility Particle Sizer TSI 3080	Distribution en taille de particules	10 à 1000 nm	2 min		0,2 - 1,5 L min^{-1}
Compteur de particules 3022A	Concentration total en nombre de particules	0- 10^7 particules cm^{-3} (Dp > 7nm)	1 s		1,25 L min^{-1}
Long Path Absorption Photometer (LOPAP)	Acide Nitreux (HONO)	5 ppt à 2 ppm	15 s	0,1 ppt	1 L min^{-1}
Moniteur AeroLaser 4021 – HCHO	Formaldéhyde (HCHO)	10 - 1000 ppb	1 s	0.01 ppb	1 L min^{-1}
Chromatographie ionique METROHM	Ions, cations, acides organiques, …	100 µg/L s(ppb)	0,01 min	1 µg/L (ppb)	-

Suivi de la composition en phase gazeuse

Différents moyens analytiques ont été utilisés pour suivre les espèces gazeuses dans le milieu réactionnel

- **Un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) *in situ* (Nicolet Magna 5700) couplé à une cellule multi-réflexions (cellule de White) permettant un trajet optique de 129 m.**

Un semi-conducteur HgCdTe/B est utilisé comme détecteur et refroidi à l'azote liquide à une température proche de 77K. L'instrument opère dans la région moyen-Infra-Rouge (4000 à 600 cm^{-1}). Les spectres sont enregistrés sur un temps variant de 2 à 10 min selon la vitesse de changement de la composition chimique du mélange réactionnel par co-addition de 40 à 130 interférogrammes avec une résolution de 1 cm^{-1}, utilisant une apodization Happ-Genzel. L'acquisition des spectres se fait avec le logiciel OMNIC (OMNIC, Thermo Electron Corporation, Version 6.2).

- **Un Chromatographe en Phase Gazeuse couplée à un Détecteur à Photoionisation portable (CPG-DPI, DXDZ GC-4400).**

Le CPG-DPI est équipé d'une lampe UV permettant une photoionisation des espèces à 10,6 eV. Pour la séparation des composés, on utilisé une colonne 10% SE30. PAW-HMPS, fonctionnant avec un débit compris entre 10-20 mL min^{-1} d'air synthétique (gaz vecteur). Lors de ce travail, la température de la colonne a été variée de 40 à 60 °C. Le logiciel GC A5044 Workstation permet l'acquisition et le traitement des chromatogrammes. Cet appareil de mesure, d'abord destiné aux mesures de terrain pour la détection des BTX (Benzène-Toluène-Xylène) est tout à fait adaptable aux mesures en chambre de simulation (limite de détection (≤ 0,5 ppb benzène).

- **Deux moniteurs d'ozone (Horiba, APOA-360 et Thermo Electro Corporation 49C).**

La mesure de concentration d'ozone s'effectue par absorption UV à 254 nm. Par conséquent, ces moniteurs sont sensibles à toutes les espèces absorbantes dans ce domaine de longueur d'onde. Ce type d'interférences a été rencontré lors de mesures en présence de composés aromatiques [*Le Person et al.*, 2008] et quelques composés organiques volatils comme les terpènes et les COVs oxygénés tels que alcools insaturés [*Grosjean et Grosjean*, 1998b; *Grosjean et al.*, 1996b].

- **Deux moniteurs de NO-NO_2-NO_X, (Horiba, APNA 360 et Thermo Environnement 42*i*).**

NO et NO_2 sont mesurés par chimiluminescence de NO_2* (NO_2 excité). NO est transformé en NO_2 par réaction avec O_3 avec un convertisseur au Molybdate. NO_2* revient ensuite à l'état fondamental par l'émission d'un photon. Cette libération de lumière est appelée réaction de

« chimiluminescence ». Cette réaction de conversion n'est pas spécifique des dioxydes d'azote, elle peut se produire avec tous les composés qui peuvent subir une réaction de chimiluminescence avec l'ozone et en particulier les alcènes. D'autres espèces azotées sont susceptibles d'interférer tels que l'acide nitrique (HNO_3) et les PéroxyAcétylNitrates (PAN).

- Un analyseur d'acide nitreux (HONO), le LOPAP (LOng Path Absorption Photometer) (LOPAP –O3, QUMA).

L'instrument collecte l'acide nitreux (HONO) et convertit ce dernier par réaction chimique rapide en complexe azoté dans un échangeur liquide-gaz. Ce complexe est mesuré à une longueur d'onde de 550 nm dans une cellule d'absorption à long trajet optique (2,4 mètres). L'enregistrement des données et leur visualisation sont réalisés à l'aide d'un programme associé à l'appareil (logiciel LOPAP3_V_1_2c). Une description complète de cet instrument, développé à Wuppertal, peut être trouvée dans les publications de [*Heland et al.*, 2001; *Kleffmann et al.*, 2002; *Kleffmann et al.*, 2006].

- Un analyseur de formaldéhyde (AeroLaser 4021).

Son principe de fonctionnement repose sur la détection fluorimétrique. Cette technique est décrite en détail par *Kelly et Fortune* [1994]. Après le formaldéhyde gazeux ait été collecté, il est transféré quantitativement en phase liquide (> 98%) à l'aide d'un échangeur liquide-gaz à 10°C. Sa détection est basée sur la réaction de « Hantzsch » [*Nash*, 1953]. Il est mesuré indirectement par la détection d'un complexe 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine (DDL) à une longueur d'onde de 510 nm, qui résulte de la réaction en phase aqueuse du formaldéhyde avec une solution contenant de l'acétylacétone (2,4-pentanedione) et de l'ammoniaque (NH_3). La longueur d'onde d'excitation est $\lambda = 412$ nm.

Suivi des aérosols

La formation des aérosols est suivie en temps réel par un SMPS (Scanning Mobility Particles, Model TSI 3080). Le SMPS est composé d'un Analyseur Différentiel de Mobilité Electrique (ADME, Model TSI 3081) et d'un Compteur de Noyaux de Condensation (CNC, Model TSI 3022A). L'échantillon traverse un neutraliseur ; seule une proportion déterminée de particules est ainsi chargée puis celles-ci sont acheminées vers l'analyseur différentiel de mobilité, tube vertical auquel est appliqué un champ électrique permettant d'extraire du flux les particules chargées d'un diamètre précis. La variation progressive de ce champ permet de balayer une large gamme de tailles de particules (de 10 à 1000 nm). La minorité des particules chargées est ensuite dénombrée à l'aide d'un compteur de particules (CPC) ou à noyaux de condensation (CNC). Celui-ci consiste à condenser du butanol sur les particules

submicroniques, les rendant ainsi détectables par un système optique classique. L'extraction et le dénombrement appliqués successivement à l'ensemble de la gamme de tailles explorée mènent à la détermination de la distribution en taille et en volume. Les concentrations massiques sont données à partir des concentrations volumiques, en partant de l'hypothèse de particules d'une densité de 1 g cm^{-3}. Les calculs sont également effectués en supposant une distribution gaussienne de particules sphériques.
Le débit d'échantillonnage s'étend de 0,2 à 1,5 L min^{-1}. La distribution en taille durant toute l'expérience est contrôlée en temps réel. Les mesures démarrent 60 minutes avant chaque expérience dans le but de caractériser le niveau résiduel des aérosols présents dans la chambre. L'acquisition et le traitement des données sont assurés avec le logiciel Aerosol Instrument Manager (AIM, TSI, version 5.3.1). Une correction statistique par des charges multiples est appliquée aux distributions de taille mesurées.

La composition chimique des AOS a été analysée par Chromatographie Ionique (IC 882 Plus, Metrohm) avec une détection conductimétrique (850 Conductivity Detector, Metrohm, gamme de mesure : 0.01 à 15000 µS/cm). Cette méthode permet l'identification et la quantification de nombreux ions - anions ou cations – qu'ils soient organiques ou inorganiques. En mode « anions », cette technique permet ainsi d'analyser aisément les ions nitrites, nitrates, sulfates, alcalins (chlorures, fluorures, bromures, iodures) ou les acides organiques légers. La chromatographie ionique permet la séparation des différents composés d'un mélange en fonction de leur charge ionique et de leur masse moléculaire. Une identification de chaque composé sur un chromatogramme est possible en comparant les temps de rétention de composés inconnus avec ceux de plusieurs étalons. Une quantification est possible grâce à un étalonnage externe, en traçant la courbe de réponse conductimétrique (surface d'un pic) par rapport à la concentration de l'étalon. La séparation des anions est effectuée avec une colonne anion Metrosep A SUPP 5 (250 × 4,0 mm). Les solutions étalons et échantillons sont positionnés sur un passeur (Passeur Compact 863) et introduits dans une boucle d'injection de 250 µL. Une pré-colonne (Precolumn Metrosep A SUPP 4/5 Guard) est placée en amont de la colonne de séparation. Le substrat de la colonne se compose de particules de taille 5 μm en polyvinyl alcool et fonctionne avec un débit standard de 0,7 mL.min^{-1}. La surface d'échange est fonctionnalisée par des groupes ammonium quaternaires. Une solution de 3,2 mmol L^{-1} Na_2CO_3, 1 mmol L^{-1} $NaHCO_3$ est utilisée comme éluant. La conductivité de l'éluant est éliminée avec un suppresseur (MSM II, bruit de fond inférieur à 0.2 µS/cm) constitué de 3 microcolonnes continuellement régénérées avec de l'acide

sulfurique avec un débit fixé à (non déterminé) $mL.min^{-1}$, et rincé à l'eau ultrapure. Les échantillons sont analysés à un débit de 0.7 mL min^{-1} (Pression en tête de colonne d'environ 11 MPa). Les droites de calibration sont réalisées à l'aide d'une gamme étalon préparée automatiquement par un dosimètre (UNITE DOSINO 807 2ML) permettant des injections par boucle partielle (volume de 2 à 200µL). L'acquisition et le traitement des chromatogrammes s'effectuent avec le logiciel IC MAGIC NET.

2.1.2 La Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans (200 L)

Une description plus détaillée de ce dispositif peut être retrouvée dans les précédentes thèses [*Le Calvé*, 1998; *Thévenet*, 2000]. Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la Figure 2.2. La chambre de simulation est un sac Téflon thermocollé, de volume pouvant aller d'environ 100 L à 250 L, suspendu dans une enceinte parallélépipédique en bois (100 × 120 × 150 cm). L'irradiation s'effectue par l'intermédiaire de 12 lampes. Six d'entre elles émettent à 254 nm, et les six autres entre 300 et 460 nm avec un maximum vers 365 nm. Ces lampes sont accrochées sur les deux faces horizontales de l'enceinte en bois dont l'intérieur est recouvert de plaques d'aluminium pour uniformiser les rayonnements.

Durant les expériences, l'intérieur de l'enceinte est balayé en permanence par un flux d'air sec permettant de stabiliser la température de la chambre autour de deux à trois degrés de la température ambiante. Deux lignes en tube Téflon sont reliées à la chambre pour l'introduction des réactifs et le prélèvement pour les analyses effectuées par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation par flamme (CPG-DIF, Varian Star 3600Cx).

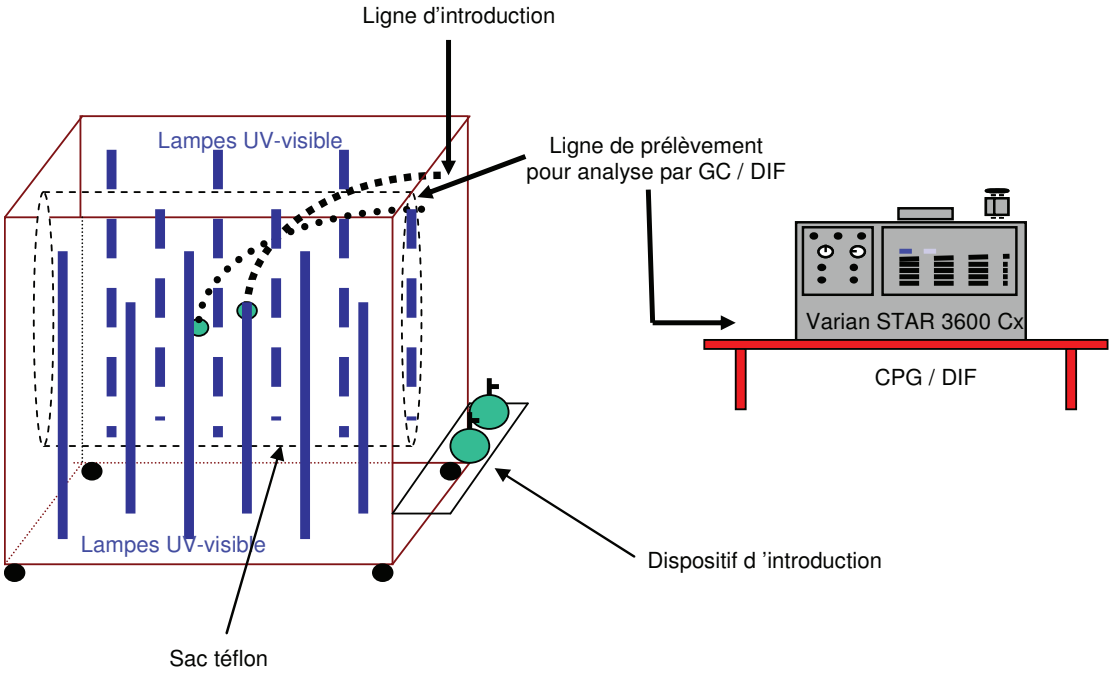


Figure 2.2. Schéma du dispositif expérimental de la chambre de simulation atmosphérique d'Orléans (200 L).

2.1.3 La Chambre de Simulation Atmosphérique Euphore de Valence (204 m^3)

La chambre EUPHORE ainsi que son parc analytique ont été détaillés antérieurement dans différents rapports [*Becker*, 1996] et dans des thèses [*Magneron*, 2001; *Thévenet*, 2000]. Nous nous limiterons donc ici à une brève description de la chambre et de son fonctionnement.

1.1.1.1 L'enceinte réactionnelle

EUPHORE (EUropean PHOto-REactor) est un ensemble constitué de deux chambres souples, semi-sphériques et identiques, chacune d'un diamètre de 9,2 m, d'un volume d'environ 204 m^3, pour à un rapport Surface /Volume de 1 m^{-1} pouvant être exposées à l'irradiation naturelle (Figure 2.3). Les parois des demi-sphères sont en Téflon FEP, d'une épaisseur de 0,13 mm, et sont protégées des agressions externes (pluie, vent…) par une coque en aluminium escamotable hydraulique de forme hémisphérique. La surface FEP transmet plus de 80% du rayonnement solaire dans le domaine de longueurs d'onde 290-520 nm. Le chauffage dû au rayonnement solaire est compensé par une circulation de fluide réfrigérant dans le sol, ce qui permet d'avoir une température relativement constante à l'intérieur de la

chambre ($T_{moyenne}$ ~ 305 K). Les chambres disposent également chacune de deux ventilateurs qui permettent d'homogénéiser le mélange réactionnel en permanence.

Figure 2.3. Photographie de l'une des deux chambres de simulation atmosphérique à irradiation naturelle Euphore (Valence, Espagne).

L'enceinte est remplie à un débit de 500 m^3 h^{-1} avec de l'air purifié introduit par l'intermédiaire d'un compresseur. L'air purifié utilisé possède les caractéristiques suivantes : [NOx] < 50 pptv, [hydrocarbures non méthaniques] < 1 ppbv, CH_4 et CO ont des concentrations similaires à celles en milieu ambiant, CO_2 est partiellement détruit mais montre une variabilité au cours de la journée, la vapeur d'eau est réduite à moins de 0,1 mbar, (- 50 °C de point de rosée). La dilution du mélange réactionnel, due aux nombreux prélèvements, aux fuites sur les soudures et à l'expansion thermique du mélange gazeux lors de son irradiation, est compensée par un système de régulation de pression qui maintient une légère surpression de 0,3 mbar. Cette légère dilution est prise en compte au cours de l'expérience, en suivant la perte d'un composé inerte, SF_6, qui ne réagit pas avec les radicaux présents et n'est pas photolysé. Pour quantifier ces fuites, 5 mL de SF_6 sont introduits à chaque expérience (environ 26 ppbv) et il suffit ensuite d'intégrer son pic caractéristique en IRTF situé à 935-955 cm^{-1}. On mesure ainsi le taux de dilution, qui varie d'une expérience à l'autre, mais qui est généralement compris entre 3% et 6% par heure. Les chambres sont connectées par le sol à des systèmes d'introduction des composés ainsi qu'à des appareils de mesures et de contrôle situés sous chaque coupole.

2.1.3.1 Instrumentation

Les appareils de mesure et de contrôle sont connectés à la chambre et prélèvent directement des échantillons à travers le sol de la chambre. De nombreux instruments de mesure permettent de suivre en continus les paramètres physiques comme la température (thermocouples PT-100), pression et humidité (dew-point mirror system Walz TS-22). Une station météorologique est également installée près des chambres. Elle indique en permanence les principaux paramètres météorologiques et déclenche la fermeture des coupoles protectrices en aluminium en cas de pluie ou de vent violent. Nous avons conduit nos expériences dans l'une des deux chambres (chambre B).

2.1.3.1.1 Le spectromètre IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier)

La chambre B est équipée de miroirs de White *in situ* couplés à un Spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) (Nicolet, Magna 550) permettant une mesure *in situ* des concentrations en phase gazeuse. Ce spectromètre permet d'acquérir des spectres entre 400 et 4000 cm^{-1} à une résolution de 1 cm^{-1}. Le trajet optique est de 553,5 m.

2.1.3.1.2 Les analyseurs spécifiques

Les concentrations d'ozone, de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote (NO_x) sont mesurées à l'aide d'analyseurs spécifiques à chaque espèce, respectivement Monitor Labs 9810, Thermo Environment 48C, Monitor Labs 9841A et ECO-Physics CLD770 AL. Le flux actinique J_{NO2} est mesuré à l'aide d'un radiomètre à filtre calibré spécifiquement à la fréquence de photolyse de NO_2.

2.1.3.1.3 Les chromatographes

La chambre est équipée de chromatographes en phase gazeuse (CPG) munis de différents détecteurs (ionisation de flamme (DIF), photoionisation (DPI) et capture d'électron (DCE)).

Un CG couplé à la spectrométrie de masse (SM) et un analyseur de gaz à l'état de traces AGT (CG-DIF) sont tous deux équipés d'un système de préconcentration cryogénique.

L'analyse des composés carbonylés peut être réalisée par dérivatisation avec la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) suivie d'une détection par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) munie d'un détecteur à barrette de diodes (CLHP DAD).

2.1.3.1.4 Suivi des aérosols

La phase particulaire a été étudiée en continu par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) et TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, series 1400a). L'évolution de la taille des aérosols est suivie par SMPS et les concentrations massiques par SMPS et/ou TEOM.

L'échantillonneur TEOM est fondé sur le principe d'une microbalance à quartz, constituée d'un filtre oscillant sur lequel se déposent les particules ; la diminution de la fréquence de vibration du filtre est liée à la masse de particules déposées sur celui-ci. On mesure ainsi la concentration massique des particules. Si l'hypothèse d'une densité de particules égale à l'unité est valide, les données massiques du TEOM seront similaires à celles du SMPS. Si elles différent, ceci signifie que la masse donnée par le SMPS est erronée. La densité de particules est alors égale au rapport entre les données massiques du TEOM et celles du SMPS.

2.1.3.1.5 Analyse chimique des aérosols

La phase particulaire est aussi collectée à un débit de 81,2 L min^{-1} sur des filtres de quartz de diamètre 47 mm, qui sont immédiatement introduits dans un solvant composé de dichlorométhane et d'acétonitrile (ACN), conservés à - 4 °C et analysés par la suite par CG/SM (Chromatographe 5890 SERIE II Plus / Spectromètre HP 5989). La colonne utilisée est une colonne HP-5MS de longueur 30 m, de diamètre interne 0,25 mm et d'épaisseur 0,25 µm (Crosslinked 5% PH ME Siloxane). Le chromatographe a été programmé en température à 60 °C pendant 1 min, puis augmente à un taux de 10 ºC min^{-1} jusqu'à 250 ºC, puis 5 ºC min^{-1} jusqu'à 280ºC, température ensuite maintenue pendant 10 min pour la partie injection, le détecteur étant à 300 ºC. Les échantillons ont été injectés en mode « splitless » (t = 0,75 min) en utilisant l'hélium comme gaz vecteur avec un débit total de 50 mL min^{-1} et un débit de colonne de 1 mL min^{-1}. 1 µl du mélange est injecté automatiquement vers le CG/SM. L'analyse par spectrométrie de masse utilise le principe de l'ionisation par impact électronique à 70 eV. Pour des analyses qualitatives, les masses analysées vont de 50 à 650 uma. La température de la source d'ions est de 200 °C et celle du quadripôle de 100 °C. Le temps total d'acquisition d'un chromatogramme était de 36 min.

2.1.4 La Chambre de Simulation Atmosphérique de Mayence (570 L)

2.1.4.1 L'enceinte réactionnelle

Ce dispositif a été décrit plus en détail dans la thèse de *Sadesky* [2005] et dans la publication de *Neeb et al.* [1998]. La chambre de simulation atmosphérique du MPI de Mayence est une

enceinte sphérique en Pyrex, d'un mètre de diamètre interne et d'un volume de 570 L (Figure 2.4).

Figure 2.4. Photographie de la chambre de simulation atmosphérique du Max Planck Institut (MPI, Mayence, Allemagne).

L'enceinte est pompée par un ensemble pompe à palettes/pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide secondaire de 9×10^{-6} Torr. Le suivi de la pression est assuré par des capteurs (MKS, vide primaire ; Pirani TPR 010, Balzers et Penning IKR 020, Balzers, vide secondaire). En cas de surpression, une vanne de sécurité, montée en haut du réacteur s'ouvre automatiquement. Trois ventilateurs en Téflon (diamètre 8 cm), placés en haut et en bas du réacteur et également, à côté de la ligne d'introduction des gaz, permettent d'homogénéiser le mélange réactionnel. L'humidité relative est mesurée par un capteur (point de rosée -80 °C à +20°C, System 3A, Panametrics) positionné en haut du réacteur.

Les expériences sont effectuées à une pression totale de 730-750 Torr et à une température 296 ± 3 K maintenue constante via la climatisation du laboratoire. L'enceinte réactionnelle est remplie avec de l'air purifié (teneur en H_2O < 1 ppm, RH < 0,004 %).

2.1.4.2 Instrumentation

Suivi de la composition des gaz.

La composition du mélange gazeux est suivie par infra-rouge à Transformée de Fourier *in-situ* doté d'un trajet optique de 43,4 cm. Les spectres sont acquis avec une résolution de 0,5 cm^{-1}.

Suivi des aérosols

Les propriétés physiques des aérosols ont été mesurées par un SMPS (TSI3936), composé d'un classificateur électrostatique (TSI 3080) avec un analyseur de mobilité différentielle (LDMA, TSI 3081) et un compteur de particule ultra-fine (CPC, TSI 3025A). Les débits du SMPS sont de 0,3 L min^{-1} pour le débit d'échantillonnage et de 1 L min^{-1} pour le débit de dilution parcourant le LDMA. Le diamètre des particules mesurées se trouve dans une gamme de 31,6 à 1000 nm.

Analyse de la composition chimique des AOS

L'aérosol organique secondaire a été analysé par chromatographie liquide à haute performance, ionisé par électronébulisation et détecté par un spectromètre de masse à temps de vol (LC/ESI/MS/TOF) L'appareil sera présenté brièvement car il a déjà l'objet d'une description plus détaillé dasn une thèse antérieure [*Sadezky*, 2005].

Les composés organiques présents dans l'extrait du filtre sont séparés chromatographie liquide à haute performance à température ambiante. Le système est équipé d'un échantillonneur thermostaté (Series 200, Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, USA), un dégazeur, une pompe quaternaire (Série 1100, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany), et une colonne analytique. Cette dernière est constituée d'une phase inverse (ReproSil-Pur C18-AQ, 250 mm × 2 mm I.D., 5 μm particle size) en PEEK (poly(éther-éther-cétone)) cartridge (Dr. Maisch GmbH, Ammerbuch, Germany). La phase stationnaire utilisée lors de ce travail est composée d'une chaîne alkyle linéaire de 18 atomes de carbone (RP-18 phase), porteuse de fonctions hydrophiles, spécialement conçue pour l'analyse de composés organiques polaires et l'utilisation de solvants aqueux. Afin de protéger la colonne de particules présentes dans l'échantillon, un filtre de 0,2 µm est utilisé en amont de la colonne. L'éluent est composé d'eau déionisée avec 1% d'acide formique (v/v) et d'acétonitrile. La composition de l'éluent au cours du temps est la suivante : 0 à 15% pendant 4 minutes pour l'acétonitrile puis un gradient jusqu'à 95% pendant 16 minutes et en mode isocratique à 100% jusqu'à la fin de l'analyse. Le débit de la phase mobile était de 50 μL min^{-1}.

L'analyte originaire de la phase mobile est ionisé par source à électronébulisation (TurboIonSpray MDS SCIEX QSTAR, Toronto, Canada). Cette source a été utilisée en modes négatif et positif. Les changements de modes permettent d'analyser soit des fonctions acides carboxyliques en mode négatif $[M-H]^-$, soit les fonctions carbonylées (cétone et aldéhyde) en mode positif $[M+H]^+$. Les ions $[M+H]^+$ ou $[M-H]^-$ sont analysés par le détecteur à temps de vol, permettant d'avoir accès à la masse avec une résolution d'environ 10 ppm.

2.1.5 Procédure et méthodologie

2.1.5.1 Principe de détermination des constantes de vitesse de réaction

Les constantes de vitesse de réaction ont été mesurées par les méthodes absolue et relative. Pour certains composés, seule la méthode absolue a été utilisée.

Méthode absolue

Cette méthode a été utilisée lors de la détermination des constantes de vitesse avec O_3 et NO_2. Dans la démonstration ci-dessous, le composé O_X représente à la fois O_3 et NO_2. Pour la détermination des constantes de vitesse de réaction avec l'ozone, le composé a toujours été introduit en excès par rapport à l'ozone. Concernant les cinétiques de réaction avec NO_2, les deux conditions d'excès, [COVB]>>[NO_2] et [NO_2]>>[COVB], ont été utilisées. Dans cette partie, nous allons seulement montrer un exemple de détermination de k dans le cas où [COVB]>>[O_X].

Une fois le composé et l'oxydant introduits dans la chambre, les processus de consommation sont les suivants :

$$\text{COVB} + O_X \rightarrow \text{Produits} \qquad k \qquad \text{Réaction 2.1}$$

$$O_X \rightarrow \text{Perte} \qquad k_0 \qquad \text{Réaction 2.2}$$

où k est la constante de vitesse de réaction de l'ozone avec le composé et k_0 est la constante de perte de l'oxydant incluant la perte par dilution et la perte aux parois sur le Téflon de la chambre. La décroissance de l'oxydant au cours du temps selon les deux voies de consommation (Réaction 2.1 et Réaction 2.2) se définit comme suit :

$$[O_X]_t = [O_X]_0 \, exp(-(k[\text{COVB}] + k_0)t) \qquad \text{Équation 2.1}$$

Dans des conditions de pseudo-premier telles que [COVB]>> [O_X], l'Équation 2.1 peut être exprimée comme :

$$[O_X]_t = [O_X]_0 \, exp(-(k' + k_0)t) \qquad \text{Équation 2.2}$$

avec k'=k[Composé], où k' est nommée constante de pseudo-premier ordre. En intégrant du temps initial (t_0) au temps t, nous obtenons l'Équation 2.3 :

$$ln\frac{[O_X]_0}{[O_X]_t} = (k' + k_0)t \qquad \text{Équation 2.3}$$

On peut ensuite tracer, pour une concentration de composé donnée, $ln([O_X]_0/[O_X]_t)$ au cours du temps avec $[O_X]_0$ $[O_X]_t$, les concentrations de l'oxydant initiale et au temps t respectivement. La valeur de la pente issue de la droite de régression permet d'obtenir la somme des constantes de vitesses (k' + k_0). En connaissant k_0, obtenue par le suivi de la décroissance de l'oxydant en absence de composé dans la chambre, k' est déduit. En répétant les expériences pour différentes concentrations du composé, $k' = f[COVB]_0$ est tracé. La pente de la droite obtenue permet d'accéder à la constante de vitesse de réaction bimoléculaire k. L'erreur sur k correspond à un écart-type (1σ) provenant de l'incertitude sur la pente.

Méthode relative

La mesure des constantes par la méthode relative repose sur le suivi de la consommation du composé à étudier par rapport à un composé de référence dont la constante de vitesse est bien connue (recommandations [*Atkinson et al.*, 2006; *Calvert et al.*, 2002; *Calvert et al.*, 2000]) et proche de celle à déterminer. Dans cette thèse, cette méthode a été utilisée pour déterminer les constantes de vitesse des COVB par réaction avec OH, O_3 et NO_2, que nous allons nommer O_X dans la démonstration ci-dessous.

Dans ces conditions expérimentales, les composés à étudier et de référence sont soumis à deux processus :

- réaction avec l'oxydant (O_X) (k).
- perte en absence de l'oxydant (k_P) incluant les pertes par dilution, par des processus hétérogènes aux parois de l'enceinte réactionnelle et par des processus photolytiques.

Dans ce système, les différents processus de perte des composés sont :

COVB + OH→ Produits	k_{COVB}	Réaction 2.3
Référence + OH→ Produits	$k_{Réf.}$	Réaction 2.4
COVB → Perte	k_P(COVB)	Réaction 2.5
Référence → Perte	k_P(Référence)	Réaction 2.6

k_{COVB} et $k_{Réf.}$ (en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}) sont respectivement les constantes de vitesse du composé étudié et du composé de référence avec l'oxydant (O_X) considéré. k_P(COVB) et k_P(Réf.) sont

respectivement les pertes du COVB et du composé de référence en absence d'oxydant, exprimées en s^{-1}. k_p est déterminée par le suivi de la décroissance du COVB et du composé de référence dans des conditions de pseudo-premier ordre. En admettant que la réaction avec O_X et la perte en absence d'oxydant sont les seules voies de consommation des réactifs, il est démontré que :

$$ln\left(\frac{[\text{COVB}]_0}{[\text{COVB}]_t}\right) - k_P(\text{COVB})t = \left(\frac{k_{\text{COVB}}}{k_{\text{Réf.}}}\right)\left[ln\left(\frac{[\text{Réf.}]_0}{[\text{Réf.}]t}\right) - k_P(\text{Réf.})t\right] \qquad \text{Équation 2.4}$$

où $[\text{COVB}]_0$ et $_t$ sont respectivement les concentrations initiales, à t_0, du composé à étudier et du composé de référence, tandis que $[\text{COVB}]_t$ et $[\text{Réf.}]_t$ sont respectivement les concentrations au cours du temps, à t, du composé à étudier et du composé de référence.

L'Équation 2.4 est exprimée comme une fonction linéaire où la pente de l'équation est équivalent au rapport des constantes de vitesse $k_{\text{COVB}}/k_{\text{Réf.}}$. L'erreur sur ce rapport est équivalente à un écart-type (1σ) sur la pente de la droite de régression. Pour chacun des composés de référence, les rapports des constantes de vitesse sont ensuite moyennés encadrant les valeurs extrêmes obtenues sur chacune des valeurs. La valeur moyenne $k_{\text{Composé}}/k_{\text{Réf.}}$ est multipliée par la valeur de la constante de vitesse de référence. L'incertitude relative de la constante de vitesse de référence est inclue dans l'erreur de la constante de vitesse obtenue. L'ensemble des constantes de vitesse sont finalement moyennées avec une incertitude encadrant les valeurs extrêmes de chaque constante de vitesse prise individuellement.

2.1.5.2 Détermination des rendements en phase gazeuse

Deux types de produits se distinguent. D'une part les produits primaires qui sont issus de la réaction d'oxydation du réactif et d'autre part, les produits secondaires, formés par la réaction de dégradation des produits primaires.

Pour chaque produit formé, la représentation graphique de sa formation en fonction de la consommation du réactif ([produit] = $f(\Delta[\text{réactif}])$ permet d'obtenir le taux de production ou le rendement de formation du produit. Si le produit est primaire, la courbe tracée est linéaire et la pente de la droite est équivalente au rendement de formation du produit.

Si le produit primaire réagit à son tour ou est formé par une voie secondaire, la détermination du rendement de formation est obtenue à partir de la droite passant par l'origine appliquée sur les premiers points.

Si le produit de dégradation est consommé de manière significative par réaction avec OH ou O_3 (= O_X), alors une correction peut être effectuée à partir de la formule préconisée par *Atkinson et al.* [1982a] faisant intervenir un facteur F :

$$F \times \Delta[\text{Produit}] = f(\Delta[\text{Composé}]) \qquad \text{Équation 2.5}$$

avec :

$$F = \left(\frac{k_C - k_P}{k_C}\right)\left(\frac{1 - \frac{[C]_t}{[C]_0}}{\left(\frac{[C]_t}{[C]_0}\right)^{\frac{k_P}{k_C}} - \frac{[C]_t}{[C]_0}}\right) \qquad \text{Équation 2.6}$$

où k_C et k_P sont les constantes de vitesse respectives des réactions O_X + composé et O_X + produit, tandis que $[C]_t$ et $[C]_0$ sont les concentrations du composé au temps *t* et au temps 0.

Enfin, le bilan en carbone est déterminé à partir de la formule suivante :

$$\text{Bilan carbone} = \frac{\sum_i R_i \times N_{C,i}}{N_{C,R}} \qquad \text{Équation 2.7}$$

Avec R_i, le rendement de formation du produit i, $N_{C,i}$, le nombre d'atomes de carbone par molécule i et $N_{C,R}$, le nombre d'atomes de carbone de la molécule du réactif.

2.1.5.3 Détermination des rendements massiques des aérosols

Les rendements massiques en aérosols organiques secondaires (AOS) ont été calculés à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe représentant les concentrations totales massiques ($\mu g\ m^{-3}$) en AOS formée en fonction des concentrations massiques en réactif consommé. Si les AOS ne sont mesurables qu'après une certaine consommation de réactif, la pente doit être calculée à partir de la formation d'AOS. Parfois, le rendement d'AOS dépend de sa formation en masse. La courbe peut alors se distinguer par deux parties : la première, linéaire, fournit une première valeur de rendement en AOS, à faible masse en AOS formée ; la deuxième, linéaire également, mais avec une pente différente de la première, fournit une deuxième valeur de rendement en AOS, à plus forte masse en AOS formée. Dans certains cas, nous

n'avons pas mis en évidence de linéarité, auquel cas nous donnons une valeur de rendement égale au rapport de la masse finale formée d'AOS sur la masse finale de réactif consommé, notamment pour les cinétiques de réaction très rapides.

La plupart du temps, les aérosols s'adsorbent sur les parois et/ou se déposent sur le sol de la chambre ; on observe ainsi que la formation d'AOS est suivie d'une perte. Pour certaines expériences, cette perte a pu être estimée en observant le comportement des AOS après réaction (après fermeture de la chambre par exemple). Le taux de perte alors obtenu a été utilisé pour corriger la masse formée pendant la réaction chimique.

2.2 Le réacteur à écoulement

2.2.1 Description générale

L'étude de la formation des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) en milieu contrôlé a été réalisée dans le réacteur à écoulement d'Orléans. Ce dispositif expérimental a été validé au cours de cette thèse.

Le réacteur à écoulement à aérosol, schématisé sur la Figure 2.5, est constitué d'un tube en Pyrex vertical à doubles parois (d'environ 100 cm de longueur et 10 cm de diamètre) et d'un injecteur amovible (110 cm de longueur et 1,2 cm de diamètre). Le flux qui pénètre dans le réacteur circule de haut en bas. La zone de mélange amovible est approvisionnée par deux flux. Le flux central (2,8 ± 0,3 L min^{-1}) est composé d'air synthétique et d'ozone dilué par de l'azote. Le flux externe (1,8 ± 0,2 L min^{-1}) est constitué d'un mélange d'air synthétique/COV. Ces deux flux pénètrent dans une zone de turbulence où ils sont mélangés en moins d'une seconde correspondant au temps de résidence du mélange gazeux dans cette zone. Le débit total parcourant le réacteur est de 4,6 ± 0,5 L min^{-1}. Les flux sont régulés par des débitmètres massiques (Celerity, Bronkhorst) et l'incertitude sur les débits provient de leur étalonnage. La vitesse du flux dans le réacteur est de 1,6 cm s^{-1}. Il en résulte un nombre de Reynolds Re ~ 107 qui est une valeur caractéristique des conditions d'un écoulement en régime laminaire.

La pression au sein du réacteur est mesurée par un capteur de pression (Tylan, 0-1000 Torr). Elle est fixée au cours des expériences à 760 Torr en ajustant le débit de pompage par l'intermédiaire d'une vanne de régulation (BRONKHORST high-Tech, 5 L min^{-1} air). Cette vanne est composée d'un capteur de pression et d'un débitmètre collectant le flux en sortie du réacteur. Le gradient de pression ΔP a été estimé à $1,4 \times 10^{-2}$ Torr. Les études sont réalisées à la température ambiante, mesurée à l'aide d'un thermocouple situé dans la zone amovible.

Une sonde combinée mesurant également la température et l'humidité relative est aussi placée en sortie du réacteur à écoulement. L'ozone est généré par radiation UV sur un flux d'oxygène à l'aide d'une lampe à mercure. Sa concentration est mesurée en sortie du réacteur avec le moniteur d'ozone. Le rapport de mélange de l'ozone est modifié en variant le débit d'oxygène et le débit d'azote, utilisé comme diluant. Le composé à étudier est préalablement stocké dans un ballon, dilué avec de l'azote avant d'être admis dans le réacteur. Le flux central sortant à la base du réacteur est dirigé vers une pompe sèche (Boc Edwards, XDS 10) et vers les divers instruments de mesure.

Les signaux provenant des débitmètres, capteur de pression, température, humidité relative, la vanne de régulation et du moniteur d'ozone sont collectés par une carte National Instrument A/D. Ils sont centralisés par le logiciel LabVIEW (LabVIEW Instrument, Version 7.0) et convertis en unité propre de lecture permettant une visualisation en temps réel du fonctionnement du réacteur.

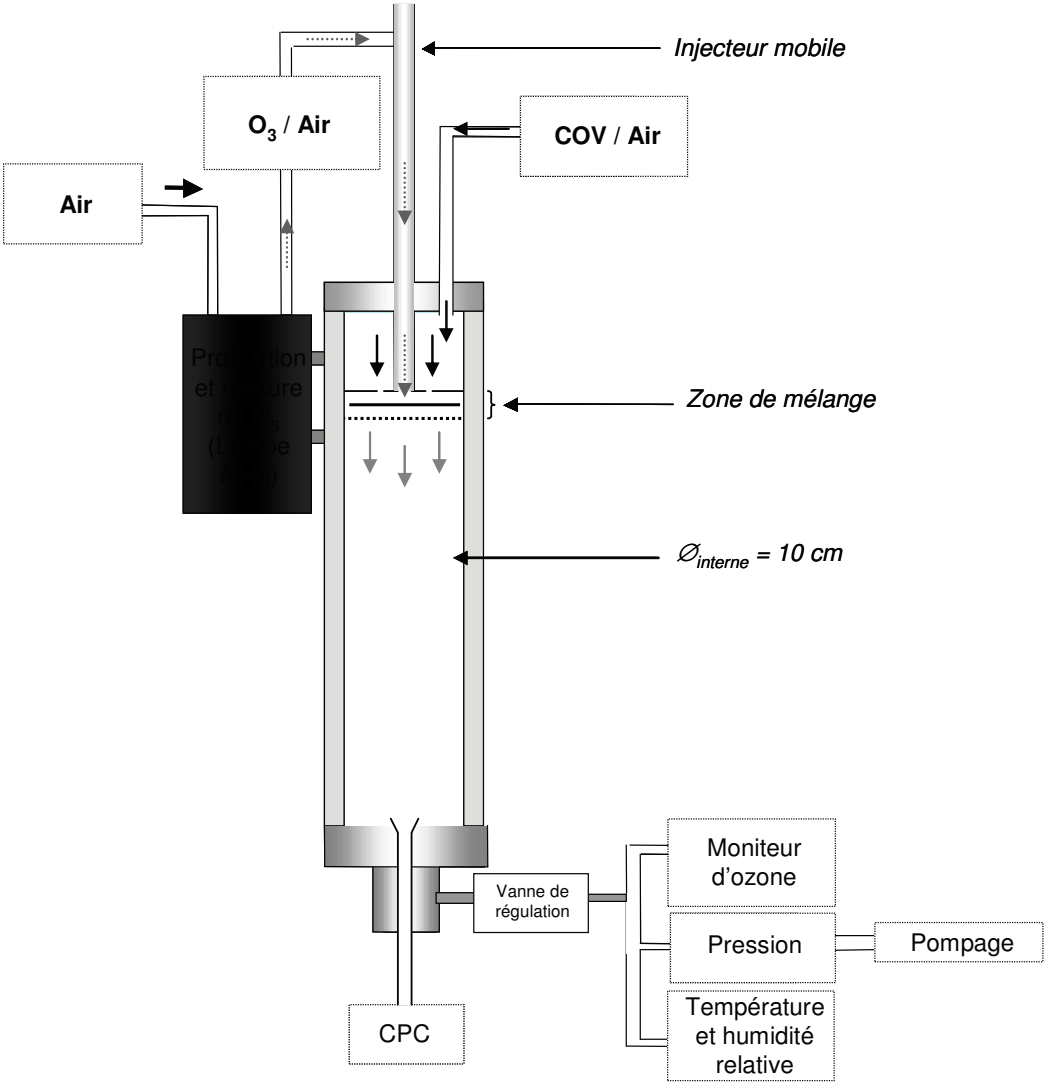


Figure 2.5. Schéma du réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires à partir de l'ozonolyse de COV.

2.2.2 Zone de mélange/Injecteur mobile

Le réacteur à écoulement, schématisé Figure 2.5, se caractérise par sa zone de mélange des réactifs, située au niveau de l'injecteur mobile (Figure 2.6). A l'intérieur de cette zone se situe un déflecteur, jouant le rôle d'obstacle, permettant de modifier la direction du courant gazeux et d'obtenir une homogénéisation d'une qualité supérieure. Positionnées à 3 mm du déflecteur, se trouvent deux grilles, composées de petits orifices de 2 mm de diamètre, qui ont pour objectif d'obtenir rapidement un flux laminaire en sortie de la zone de mélange et de répartir le mélange gazeux uniformément sur toute la section du tube. Le temps de résidence à

l'intérieur de cette zone est inférieur à une seconde. La consommation des réactifs est négligeable dans ce laps de temps. Ainsi, l'instant initial t_0 du temps de réaction est situé en sortie de cette zone.

La zone de mélange est conçue de sorte que les réactifs soient mélangés sous des conditions turbulentes. La vitesse d'introduction de l'ozone est de 64 cm s^{-1} (Re_{O3} = 4301) et celle du composé de 38 cm s^{-1} ($Re_{composé}$ = 2537). L'ozone est introduit centralement en un point tandis que le réactif sera introduit en 6 points entourant celui de l'ozone.

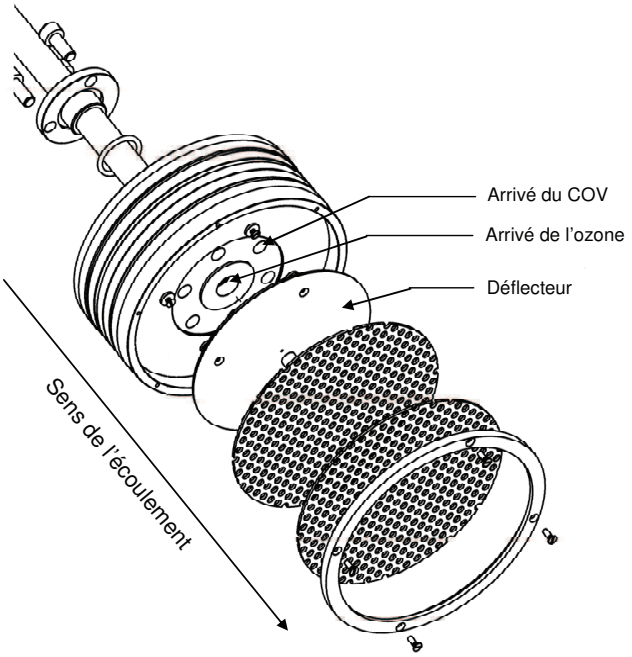


Figure 2.6. Schéma de la zone de mélange des réactifs du réacteur à écoulement.

2.2.3 Zone de prélèvement

La zone de prélèvement du réacteur à écoulement, située en sortie du réacteur à écoulement, se compose d'un cône centré d'un diamètre de 2 cm (cf. Figure 2.7). Ceci implique que seule la partie centrale du flux est collectée par les instruments de mesure, réduisant les effets de la paroi. Le flux en excès passant à l'extérieur de cet entonnoir est dirigé vers le moniteur d'ozone et le système de pompage. La réduction de section après passage dans le cône de prélèvement permet une augmentation de la vitesse de prélèvement et donc minimise les effets de parois pouvant influer sur la composition chimique de l'échantillon prélevé.

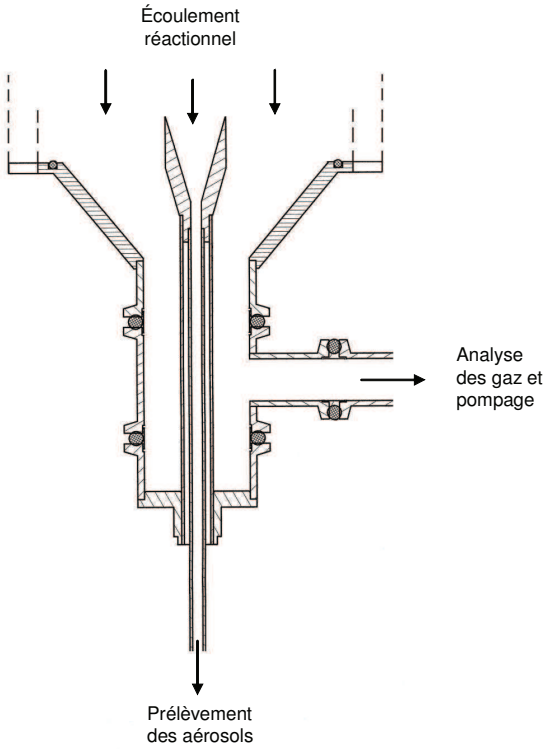


Figure 2.7. Schéma de la zone du prélèvement en sortie du réacteur à écoulement.

La vitesse d'écoulement du gaz à travers le cône jusqu'au CPC est dépendent du débit de prélèvement de l'instrument de mesure connecté en sortie du réacteur. Le débit du compteur de particules (CPC3022A) utilisé lors des études de nucléation est de 1,25 L min^{-1}, connecté au réacteur avec un tube TSI (L = 40 cm, $\varnothing_{int}$ = 4 mm). Le temps de résidence des particules à partir de l'entrée du cône jusqu'au CPC est inférieur à 1 seconde (Re ~ 450).

2.2.4 Simulation de l'écoulement sous Fluent

L'écoulement à l'intérieur du réacteur a été modélisé par *Ivan Fedioun* (Maître de Conférences à Polytech'Orléans) sous FLUENT 6.2.16. Les conditions du calcul sont représentatives de celles utilisées lors des expériences : débit total = 4,6 L min^{-1}, P = 760 Torr et débit d'air sec (ρ = 1,225 kg m^{-3}). Le débit total de 4,6 L min^{-1} est imposé à l'entrée et la différence de pression entre le prélèvement et la sortie co-courant est recherchée de façon à obtenir le débit de prélèvement voulu. Le calcul est réalisé en 451 itérations avec un très bon degré de convergence (10^{-8}).

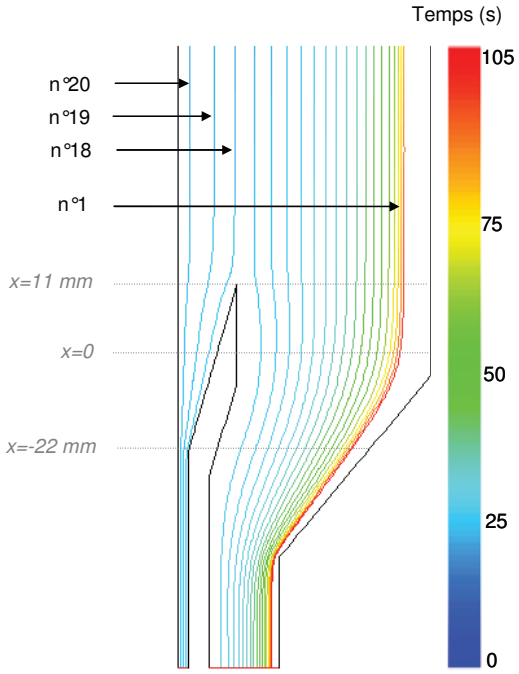


Figure 2.8. Représentation modélisée de l'écoulement des particules en sortie de la zone de mélange jusqu'à la zone de prélèvement.

Dans cette représentation (Figure 2.8), des particules numérotées de 1 à 20 sont lâchées numériquement des 20 cellules discrétisant la face d'entrée. La particule n°1 est la plus proche de la paroi alors que la n°20 est la plus proche de l'axe central du tube. D'après les résultats de la simulation (Figure 2.9), les particules 18, 19 et 20 sont captées par le système de prélèvement, tandis que les autres (n°<18) sont entraînées dans l'excès du flux.

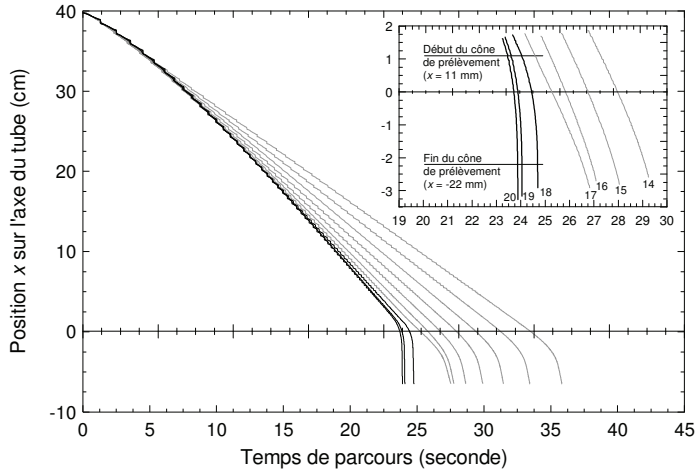


Figure 2.9. Profils des champs de vitesse des particules le long de l'axe du tube vertical avec l'injecteur mobile positionné à 40 cm.

On lit directement sur la Figure 2.9 le temps mis par telle ou telle particule à parvenir à une abscisse donnée. Les trajectoires dans le plan (x, t) de la Figure 2.9 montrent que les particules captées par le cône de prélèvement ont une vitesse qui croît rapidement. Elles sont aspirées par le système de prélèvement. Le temps de parcours à l'intérieur du cône est inférieur à 1 seconde.

2.2.5 Caractérisation de l'écoulement

2.2.5.1 Conditions

L'objectif de cette partie n'est pas de refaire une description détaillée de la nature de l'écoulement et de ses caractéristiques car celle-ci peut être trouvée dans les thèses précédentes [*Jourdain*, 1982; *Mellouki*, 1989].

L'obtention d'un écoulement en régime laminaire est de première importance pour étudier la formation des aérosols organiques secondaires. Un écoulement en régime turbulent pourrait perturber le coefficient de partition des composés semi-volatils, et également, modifier le seuil de saturation par des concentrations de produits non-volatils localement élevées. Ceci entraînerait un état de non-équilibre générant une population de particules polydispersées en termes de nombre et de masse.

En dynamique des fluides, le type d'écoulement peut être continu, moléculaire ou appartenir à un régime de transition. Le **nombre Knudsen**, $\boldsymbol{K_n}$ ($=\lambda_m/D$), définit le régime d'écoulement dans lequel évolue le mélange gazeux en tenant compte du libre parcours moyen (λ_m) des molécules (distance moyenne parcourue par une molécule entre 2 collisions successives) et de la géométrie du réacteur, en particulier du diamètre de la surface d'écoulement (D).

- Lorsque $K_n < 0{,}01$, l'écoulement est de type continu visqueux ;
- lorsque $0{,}01 < K_n < 0{,}1$, l'écoulement est dit glissant.

Dans notre système réactionnel, où P = 760 Torr, T = 293 K et D = 10 cm, λ_m = 66 nm, $K_n = 6{,}6 \times 10^{-7}$, et donc **l'écoulement est de type visqueux**.

L'autre paramètre déterminant qui va définir si l'écoulement est laminaire ou turbulent est le **nombre de Reynolds**, ***Re***. Il caractérise un écoulement dans un tube, et en particulier la nature de son régime. Un écoulement gazeux est décrit de trois manières selon la valeur de *Re* :

- Re < 2000, le régime est dit laminaire ;
- Re > 4000, le régime est dit turbulent ;

- 2000 < Re < 4000, l'écoulement est situé entre un régime laminaire et turbulent, le régime est dit transitoire.

Re, est un nombre sans dimension qui se définit comme :

$$Re = \frac{\rho v \mathrm{D}}{\mu} \qquad \text{Équation 2.8}$$

avec ρ, la masse volumique du fluide (en kg m^{-3}), v, la vitesse d'écoulement du fluide (en m s^{-1}), D, le diamètre du tube (en m) et μ, la viscosité dynamique (en Pa s). En se plaçant dans nos conditions expérimentales qui se caractérisent par un écoulement d'air sec (21% O_2 et 79% N_2), à 293K, μ = 1,81 × 10^{-5} Pa s et ρ = 1,205 kg m^{-3}. Pour une vitesse d'écoulement type égale à 1,6 cm s^{-1}, le nombre de Reynolds est égal à 107. Dans ces conditions expérimentales, **le régime de l'écoulement du fluide gazeux est laminaire**.

La simulation de l'écoulement (Figure 2.10) montre que la répartition des vitesses devient quasi parabolique à partir d'une distance de 10 cm de l'injecteur et devient vraiment parabolique à partir de 30 cm pour un débit total (Q_{TOT}) de 4,6 L min^{-1}.

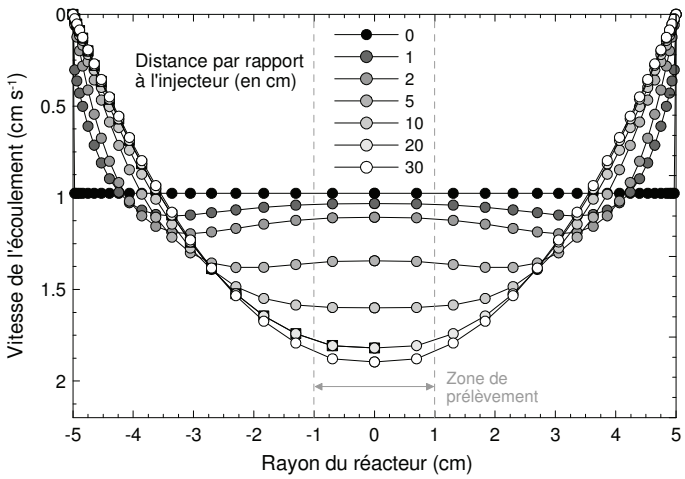


Figure 2.10. Distribution radiale des vitesses d'écoulement avec l'injecteur positionné à 40 cm.

Aux parois, v(R) = 0 et la vitesse devient maximum au centre, v(0) = $2\bar{v}$. Pour une distance de l'injecteur supérieure ou égale à 30 cm, la répartition des vitesses dans la section de rayon *r* s'exprime comme :

$$\mathrm{v}(\mathrm{r}) = 2\bar{\mathrm{v}}\left(1 - \frac{\mathrm{r}^2}{\mathrm{R}^2}\right) \qquad \text{Équation 2.9}$$

avec $\bar{v}$, la vitesse moyenne de l'écoulement.

Le développement parabolique du profil de vitesse n'est possible que si l'écoulement est laminaire.

2.2.6 Détermination expérimentale de la vitesse d'écoulement

La détermination de la vitesse d'écoulement est un paramètre crucial dans les études menées avec le réacteur à écoulement. C'est grâce à ce paramètre que le temps de résidence des mélanges gazeux au sein du réacteur en fonction de la position de l'injecteur mobile va être déterminé. Ce paramètre nous permettra par la suite d'estimer concrètement la fraction consommée de composé au cours de la réaction pour un temps de résidence donné.

2.2.6.1 Approche expérimentale

La Figure 2.11 montre le schéma de principe du dispositif utilisé pour la détermination de la vitesse d'écoulement au sein du réacteur. Deux CPC (CPC 3022A et 3010) ont été connectés au réacteur, le premier à l'entrée de la ligne centrale, le second à la sortie du réacteur à écoulement. Un générateur d'aérosols envoie une impulsion de particules à l'entrée du réacteur. Le premier CPC va compter le nombre de particules envoyées et fixer le temps initial t_0 de passage du flux de particules. La réponse du deuxième CPC fixera le temps t. Le temps de parcours dans le réacteur sera défini comme l'intervalle de temps ($t_0 - t$) séparant les deux réponses des CPC. Dans ce travail, le débit du fluide gazeux a été fixé à 4,6 L min^{-1}, conduisant à un temps de résidence maximum de 1 minute. Le pas d'acquisition des deux CPC a été fixé à une seconde. L'aérosol de sel a été généré à partir d'un nébuliseur (TSI, type 3076) muni d'un réservoir contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium (0,1 mg cm^{-3}). Bien que l'humidité relative n'ait pas été mesurée, il est possible que le processus nébulisation de la solution aqueuse de NaCl augmente la teneur en vapeur d'eau au sein du réacteur, modifiant la viscosité du fluide. Néanmoins, le calcul de la viscosité de l'air pour une humidité relative de 90% varie de 1% de celle en obtenue en atmosphère sèche (HR ≤ 1%) [*Bird et al.*, 1960]. Nous considérons que les résultats obtenus seront applicables dans la suite de nos expériences conduites en atmosphère sèche. La distance de parcours des particules est définie par la position de l'injecteur mobile. Sa position est ajustée par rapport à une règle graduée fixée sur le dispositif expérimental. Afin d'examiner le fonctionnement du couplage du nébuliseur au réacteur, les particules ont été physiquement caractérisées pour différentes positions de l'injecteur (40 et 80 cm). La Figure 2.12 montre les distributions granulométriques obtenues. Les particules sont caractérisées en sortie du réacteur avec un SMPS configuré pour mesurer la taille des particules entre 12 et 550 nm. Les particules obtenues pour une hauteur de 30 cm sont plus fines, avec un mode autour de 31 nm alors que

les particules issues d'une hauteur de 80 cm ont une taille autour de 69 nm. Ceci montre que la population des particules dépend de la distance de parcours dans le réacteur.

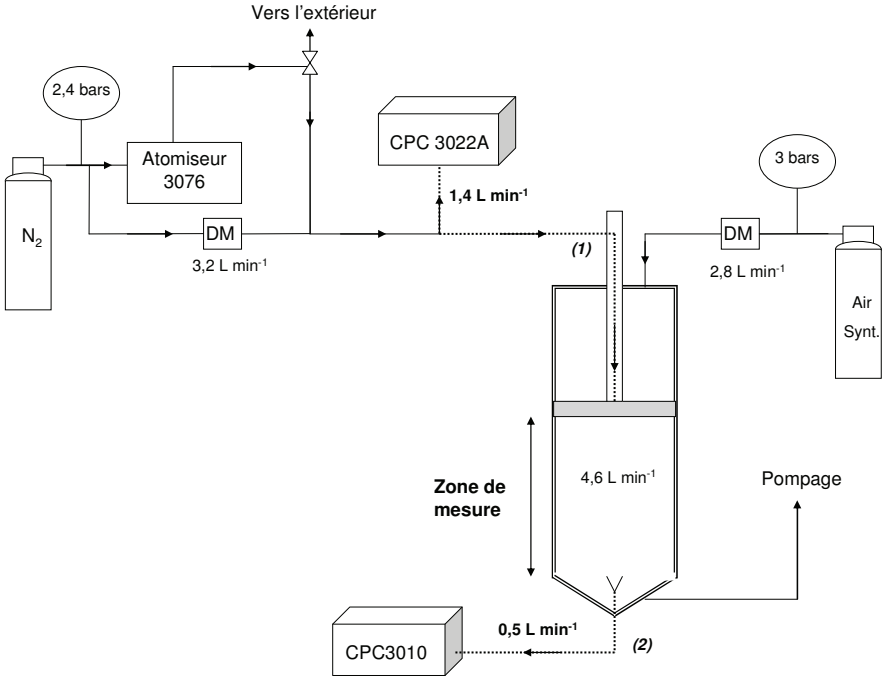


Figure 2.11. Schéma de principe du dispositif utilisé pour la détermination de la vitesse d'écoulement dans le réacteur par pulse de particules (DM : DébitMètre).

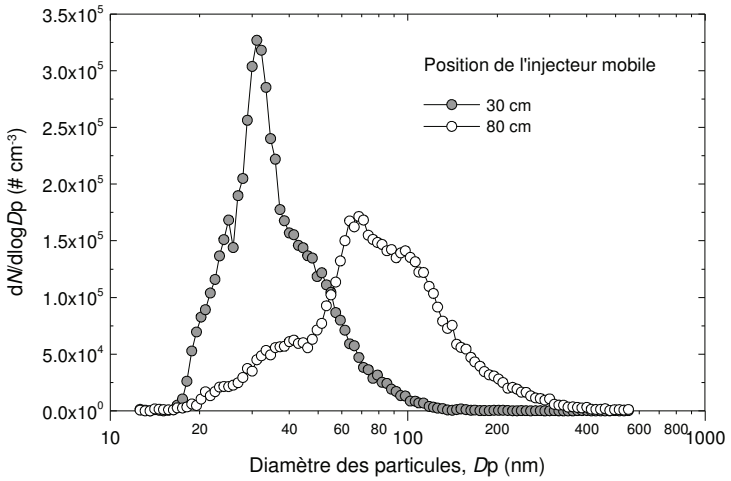


Figure 2.12. Exemples de distributions en nombre des particules de NaCl observées à 30 et 80 cm et introduites dans le réacteur à partir de la nébulisation d'une même solution aqueuse de NaCl de concentration égale à 0,1 mg cm^{-3}.

2.2.6.2 Résultats

La Figure 2.13. montre un exemple d'expérience où, suite à l'introduction ponctuelle de particules de NaCl dans le réacteur, on observe premièrement la réponse du CPC 3022A et quelques secondes plus tard, celle du second CPC 3010.

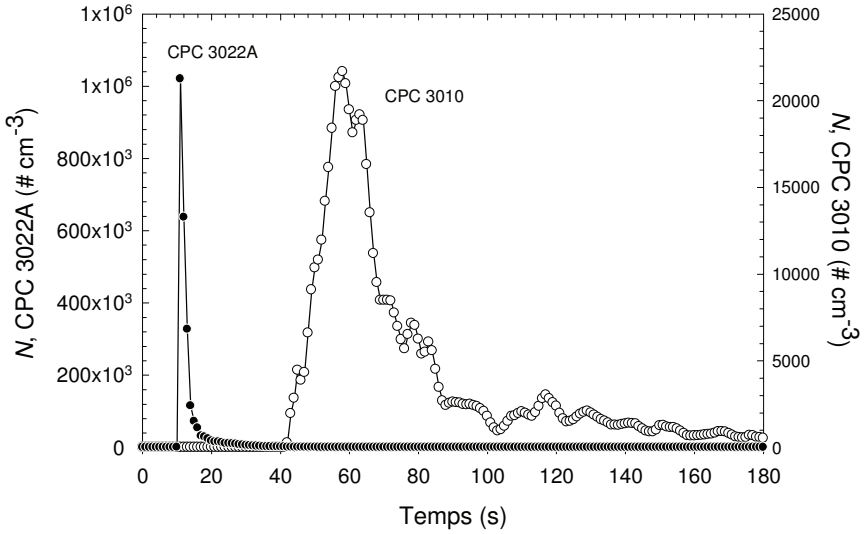


Figure 2.13. Concentrations des particules mesurées par les deux CPC en entrée (CPC 3022A) et en sortie (CPC 3010) du réacteur à partir d'un pulse de particules de NaCl avec l'injecteur mobile positionné à 80 cm.

Le premier signal provient de l'écoulement dans un tube de diamètre interne 4 mm. Etant donnée la section très faible, la vitesse augmente, réduisant ainsi la diffusion des particules dans le temps. Le second signal correspond à un écoulement dans le réacteur de diamètre 10 cm. Injectée dans un volume plus important, la population de particules subit une expansion volumique. Les particules se diluent et le temps de sortie du réacteur devient plus important. L'expérience est répétée à différentes hauteurs de la zone de mélange pour lesquelles le temps de résidence résulte de la moyenne d'au moins 6 essais avec une incertitude provenant de l'écart-type sur la moyenne (1σ). Ce temps de résidence a été déterminé à partir de 30 cm jusqu'à 80 cm tous les 10 cm. Cependant, le dispositif de mesure ne nous permet pas de positionner exactement les compteurs et de mesurer précisément le temps de parcours des particules entre la sortie de la zone de mélange et l'entrée de la zone de prélèvement. Afin d'estimer au mieux la vitesse d'écoulement dans cette zone, le temps de résidence des particules entre le CPC 3022A et l'entrée dans la zone de mélange (Figure 2.11, *(1)*) a été calculé ainsi qu'entre l'entrée de la zone de prélèvement et le CPC 3010 (Figure 2.11, *(2)*). Des temps de résidence de 1,8 ± 1,2 secondes (Figure 2.11, *(1)*) et de 0,9 seconde (Figure 2.11, *(2)*) ont été obtenus. Du fait de leur faible valeur, ces temps de résidence

supplémentaires n'ont pas été soustraits de la valeur mesurée. Afin de vérifier la validité du montage expérimental la position des deux CPCs a été également inversée pour une mesure. De plus d'autres expériences ont également été menées avec un débit d'écoulement plus important à 5,7 L min^{-1}. Les temps de résidence obtenus pour ce débit ont été normalisés pour un débit de 4,6 L min^{-1}, pour comparaison. La Figure 2.14 propose un tracé du temps de résidence en fonction de la position de l'injecteur mobile.

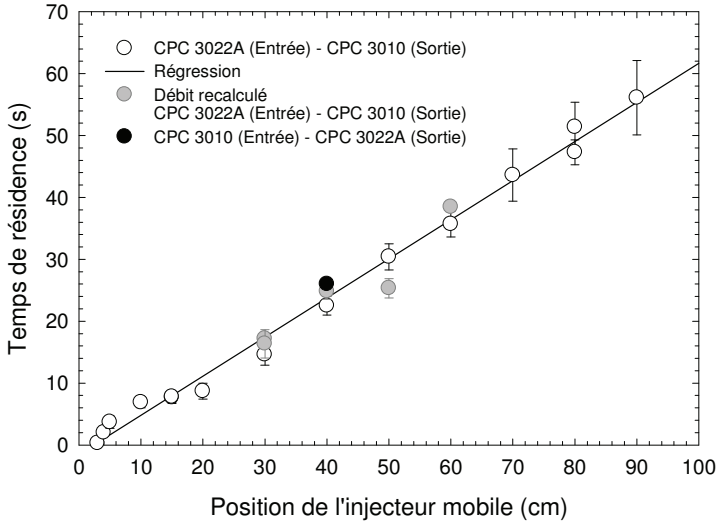


Figure 2.14. Détermination de la vitesse d'écoulement de particules générées à partir d'une solution de NaCl avec un débit fixé à (4,6 ± 0,1) L min^{-1}.

Les résultats obtenus démontrent tout d'abord que le temps de résidence évolue linéairement avec la distance de parcours. La régression linaire sur les points expérimentaux conduit à la vitesse d'écoulement correspondant à la pente de la droite $d_{cm} = f(t_R)$:

$$d_{cm} = (1{,}57 \pm 0{,}04)_{\text{cm s-1}} \times t_R + (3 \pm 1)_{\text{cm}} \qquad r^2 = 0{,}9948$$

Néanmoins, l'injecteur mobile ne sera pas abaissé en-dessous de 30 cm puisqu'il subsiste une incertitude très importante sur les temps de résidence. Ainsi, le calcul théorique de la vitesse d'écoulement modélisé sous Fluent a été comparé à l'expérience pour une position de l'injecteur à 40 cm et 80 cm.

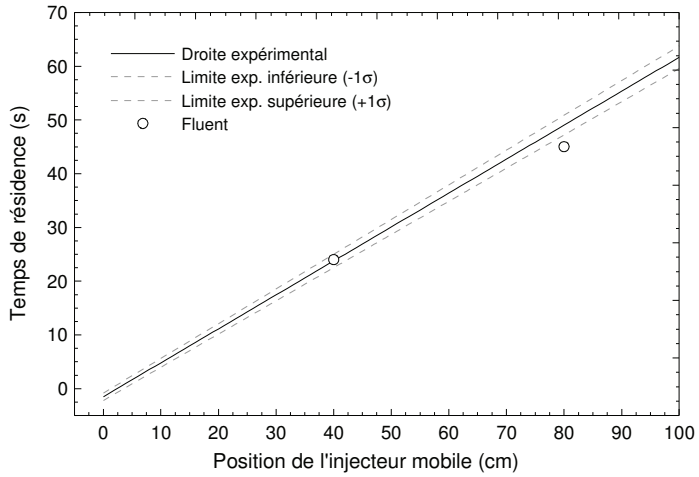


Figure 2.15. Comparaison des résultats sur les calculs de la vitesse d'écoulement obtenus expérimentalement et par modélisation sous Fluent.

Comme le montre la Figure 2.15, les résultats issus du modèle et ceux obtenus expérimentalement sont en très bon accord. La vitesse théorique obtenue à 40 cm est de 1,66 ± 0,02 cm s^{-1}, avec un écart de 6% par rapport à la vitesse expérimentale (1,57 ± 0,04 cm s^{-1}). Le calcul de la vitesse théorique mené pour une hauteur de 80 cm affiche un écart de 13% qui reste acceptable dans nos conditions expérimentales. Ce résultat confirme également que l'humidité relative ne modifie pas la vitesse d'écoulement obtenue avec l'hypothèse d'une atmosphère sèche.

2.2.7 Système d'introduction des réactifs

2.2.7.1 Détermination de la concentration initiale du composé

Le COV à étudier est préalablement dilué dans du diazote (facteur de dilution : ~ 0,06 - 0,1%) et stocké dans un réservoir en Pyrex. Puis une fois introduit dans le réacteur, sa concentration ($[COV]_{REACTEUR}$), exprimée en ppb, est ajustée par dilution avec de l'air synthétique (dilution : 0,04 - 0,89 %) et est calculée à partir de l'Équation 2.10 :

$$[COV]_{REACTEUR} = [COV]_{RESERVOIR} \times \frac{Q_{RESERVOIR}}{\sum_{i=5}^{N} Qi} \times 10^3 \qquad \text{Équation 2.10}$$

avec $[COV]_{RESERVOIR}$ en ppm et $\sum_{i=5}^{N} Qi$, représentant la somme des débits Qi (avec i variant de 1 à 5) exprimée en mL min^{-1}. Le facteur multiplicatif 10^3 assure la conversion des unités ppm

en ppb. Le débit du mélange gazeux parvenant dans le réacteur est de 2,8 L min^{-1}. La concentration de composé va dépendre principalement de sa pression de vapeur. Pour les composés monoterpènes étudiés, les concentrations les plus élevées s'étendaient de 300 ppb à 11 ppm. L'incertitude sur la concentration du composé est de 10% et elle est liée aux incertitudes de calibration des débitmètres et de préparation du réservoir.

2.2.7.2 Système de production de l'ozone

Le système de production de l'ozone (Figure 2.16) a été conçu dans le but de travailler dans une gamme de concentration allant de 5 ppb à 5ppm. L'ozone est formé via la photolyse du dioxygène par une lampe à mercure.

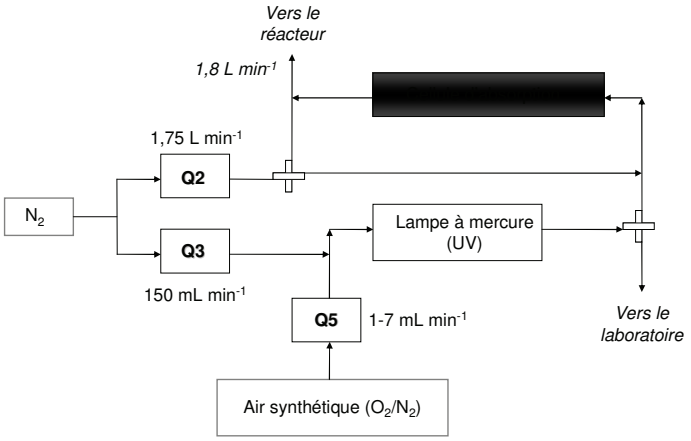


Figure 2.16. Représentation schématique du générateur d'ozone.

L'ajustement de la concentration se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord le flux d'oxygène (Q5) est dilué par un débit d'azote (Q3) (dilution ~ 1%). Puis le mélange gazeux est irradié par la lampe à mercure pour former l'ozone qui traverse ensuite une cellule d'absorption où sa concentration est mesurée à 254 nm. Enfin, avant son admission dans le réacteur, l'ozone est une nouvelle fois dilué avec de l'azote (Q2) avant son entrée dans le réacteur (dilution ~ 1%). L'azote et l'air synthétique ont une pureté supérieure à 99,999% (Air liquide).

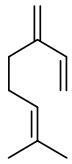
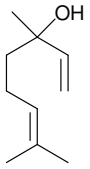
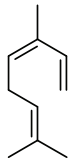
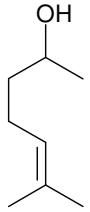
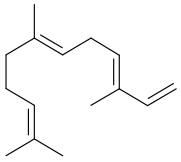
Chapitre 3

Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec les radicaux OH

3 Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec les radicaux OH

Une première partie a été consacrée à l'étude cinétique d'une série de COVB insaturés (myrcène, ocimène et α-farnesène, linalool, 6-méthyl-5-heptène-2-ol et 3-méthyl-1-pentène-3-ol). La structure moléculaire des composés étudiés est illustrée dans le Tableau 3.1, ci-dessous.

Tableau 3.1. Structure moléculaire des COVB étudiés.

Terpènes non-oxygénés	Structure moléculaire	Alcools insaturés	Structure moléculaire
Myrcène		Linalool	
cis/*trans*-Ocimène		6-méthyl-5-heptène-2-ol	
α-Farnesène		3-méthyl-1-pentène-3-ol	

La deuxième partie porte sur l'identification et la mesure des rendements de formation des produits d'oxydation de la réaction des trois alcools insaturés avec les radicaux OH. La détermination des rendements de formation des aérosols organiques secondaires à partir de l'oxydation de ces mêmes alcools et du 6-méthyl-5-heptène-2-one (produit d'oxydation du linalool) constitue la troisième partie.

3.1 Détermination des constantes de vitesse des réactions COVB + OH

3.1.1 Conditions expérimentales et résultats

Les constantes de vitesse des réactions COVB + OH ont été déterminées en utilisant la méthode relative. Les valeurs des constantes de vitesse ont été obtenues en suivant les décroissances parallèles du COVB et du composé de référence. Le principe de détermination de la constante de vitesse de réaction est détaillé dans le chapitre consacré à la description des dispositifs expérimentaux (Chapitre 2).

Les constantes de vitesse ont été déterminées à pression atmosphérique (760 Torr d'air purifié) et à température ambiante (297 ± 2) K. La photolyse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été utilisée comme précurseur des radicaux OH. Les composés de références utilisés sont le butyl vinyl éther, le propyl vinyl éther, l'isoprène, le propène, le cyclohexène et le 3-méthyl-3-butène-1-ol.

Le 6-méthyl-5-heptène-2-ol, le 3-méthyl-1-pentène-3-ol, le *cis*/*trans*-ocimène et l'α-farnesène ont été étudiés dans la chambre de simulation atmosphérique de 7,3 m^3. Les concentrations des réactifs ont été suivies par IRTF. Le Tableau 3.2 indique les régions spectrales utilisées pour le suivi des composés (étudiés et de référence) qui, après des soustractions successives, ont permis d'obtenir les concentrations des composés au cours du temps.

Tableau 3.2. Bandes d'absorption infra-rouge utilisées pour le suivi de la concentration des composés par analyse IRTF.

Composé	Région spectrale (cm^{-1})
Composés étudiés	
3-méthyl-1-pentène-3-ol	953 - 874
6-méthyl-5-heptène-2-ol	3130 - 2710
cis/*trans*-ocimène	1131 – 966
α-farnesène	920 - 875
Composés de référence	
Butyl vinyl éther	1239 – 1168
Isoprène	939 - 860
Propène	966 – 872
Cyclohexène	3054 – 3013
3-méthyl-3-butène-1-ol	3118 - 3055

Les constantes de vitesse de réaction de OH avec les composés de référence utilisés sont reportées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3. Constantes de vitesse des réactions de OH avec les composés de référence utilisés.

Composé de référence	k_{OH} cm^3 molécule^{-1} s^{-1}	Référence
Butyl vinyl éther	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-10}$	[*Thiault et Mellouki*, 2006]
Propyl vinyl éther	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-10}$	[*Thiault et Mellouki*, 2006]
Isoprène	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-10}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
Propène	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
Cyclohexène	$(6,8 \pm 1,7) \times 10^{-11}$	[*Calvert et al.*, 2000]
3-méthyl-3-butène-1-ol	$(9,4 \pm 0,4) \times 10^{-11}$	[*Cometto et al.*, 2008]

Les études menées sur le myrcène et le linalool ont été réalisées dans une enceinte de 200 L (à Orléans) avec un suivi analytique par chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme (CPG-DIF). La concentration du linalool a été estimée en considérant un facteur de réponse similaire à celui du myrcène par équivalence en nombre de carbone [*Arey et al.*, 1991b]. Etant donnée la faible pression de vapeur du linalool (~ 0,8 Torr), il n'a pas été possible de l'introduire par voie gazeuse. Un volume de liquide a donc été déposé sur un frité traversé par un courant d'air purifié pour l'introduire dans la chambre de simulation.

Des tests préliminaires ont été réalisés dans le but d'examiner la stabilité des composés dans différentes conditions : seuls dans l'obscurité, avec et sans H_2O_2, et sous irradiation à 254 nm en absence de H_2O_2. Chacun des tests a été réalisé dans un intervalle de temps s'étendant de 30 minutes jusqu'à 1 heure. Ces tests montrent que, dans nos conditions expérimentales, aucune perte significative des composés, par photolyse sous irradiation à 254 nm, ou en présence de H_2O_2 dans l'obscurité, n'a été observée. En effet, les valeurs mesurées ne diffèrent pas de la constante de perte globale dans l'obscurité incluant à la fois la perte par dilution et la perte aux parois. Les valeurs des constantes de perte relevées pour les composés étudiés et issues de la moyenne de plusieurs expériences sont les suivantes : k_P(6-méthyl-5-heptène-2-ol) = $1,75 \times 10^{-5}$ s^{-1}; k_P(3-méthyl-1-pentène-3-ol) = $1,5 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_P(ocimène) = $1,7 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_P(α-farnesène) = $2,3 \times 10^{-5}$ s^{-1}. Les constantes de perte des composés de référence sont : k_P(butyl vinyl éther) = $1,6 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_P(propène) = $1,2 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_P(cyclohexène) = $1,2 \times 10^{-5}$ s^{-1} et k_P(isoprène) = $1,4 \times 10^{-5}$ s^{-1}.

Le nombre de lampes à allumer et la quantité de H_2O_2 introduite dans le mélange gazeux ont été optimisés de sorte que les consommations du composé à étudier et de la référence soient significatives au cours du temps lors de la réaction avec OH. Pour les expériences conduites dans la chambre de 200 L, 1 à 2 lampes à 254 nm ont été allumées et la concentration de H_2O_2 était de 40 à 160 ppm. Les concentrations initiales des composés à étudier s'étendaient de 8 à 28 ppm et les composés de référence, de 10 à 47 ppm. Au cours des expériences dans la chambre de simulation de 7,3 m^3, les concentrations initiales des composés étaient environ 10 fois plus faibles que celles utilisées dans la petite chambre. Les concentrations employées couvraient une gamme de 0,7 à 1,9 ppm pour les composés à étudier et de 0,8 à 2,1 pour les composés de références. La concentration de H_2O_2 était comprise entre 4 et 45 ppm. Une à quatre lampes ont été utilisées pour l'irradiation.

Au cours des expériences dans la grande chambre, le pourcentage de consommation des composés par réaction avec OH par rapport à leur décroissance globale au cours du temps représentait 65-83% pour le 3-méthyl-1-pentène-3-ol, 42-75% pour le 6-méthyl-5-heptène-2-ol, 92-99% pour le *cis*/*trans*-ocimène et 90% pour le α-farnesène. Dans la petite chambre, aucune perte significative autre que celle de la réaction du myrcène ou du linalool avec OH n'a été observée. Les études cinétiques illustrées de la Figure 3.1 à la Figure 3.6 montrent globalement une linéarité satisfaisante ($r^2 > 0{,}904$).

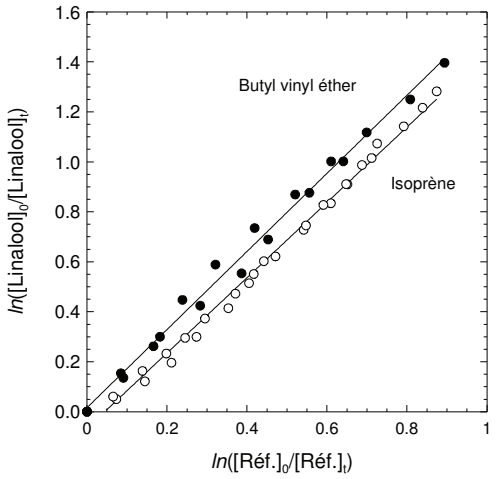


Figure 3.1. Décroissance du linalool par rapport au butyl vinyl éther et à l'isoprène en présence de radicaux OH ($r^2 > 0{,}992$).

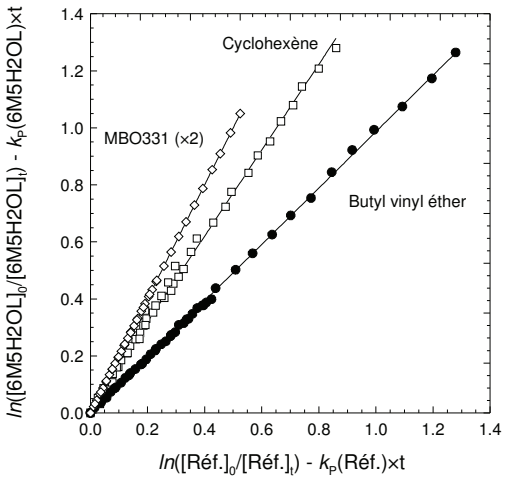


Figure 3.2. Décroissance du 6-méthyl-5-heptène-2-ol par rapport au butyl vinyl éther, au cyclohexène et au 3-méthyl-3-butène-1-ol (MBO331) en présence de radicaux OH ($r^2 > 0{,}997$).

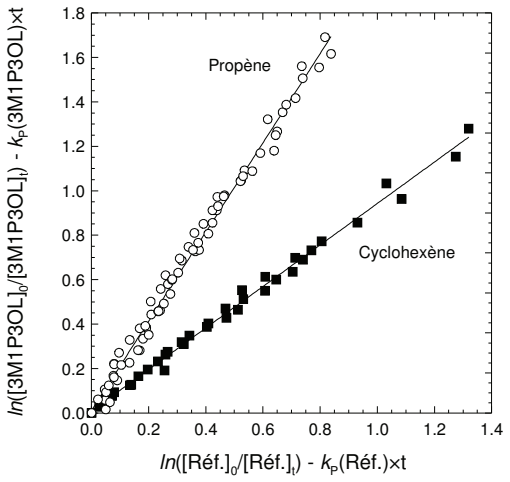


Figure 3.3. Décroissance du 3-méthyl-1-pentène-3-ol par rapport au propène et au cyclohexène en présence de radicaux OH ($r^2 > 0{,}990$).

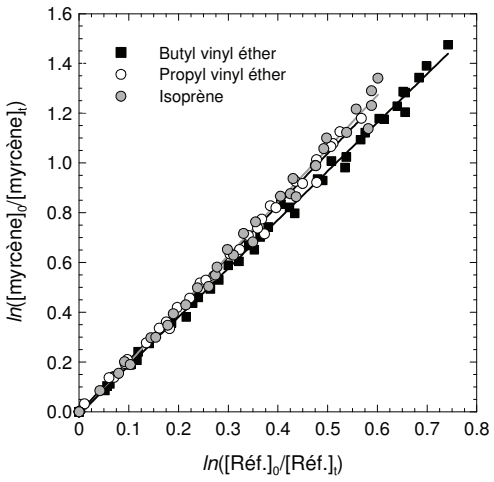


Figure 3.4. Décroissance du myrcène par rapport au butyl vinyl éther, au propyl vinyl éther et à l'isoprène en présence de radicaux OH ($r^2 > 0{,}993$).

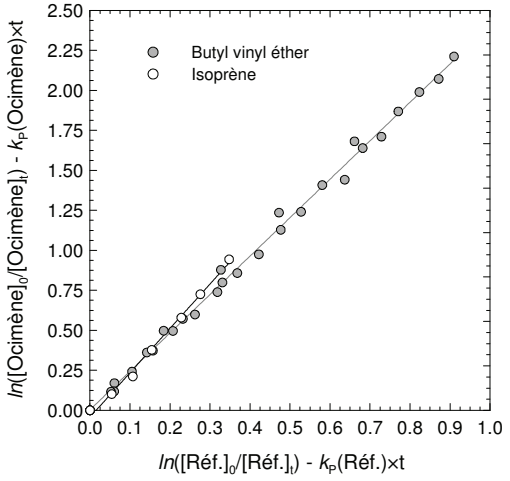


Figure 3.5. Décroissance du *cis*/*trans*-ocimène par rapport au butyl vinyl éther et à l'isoprène en présence de radicaux OH ($r^2 > 0{,}994$).

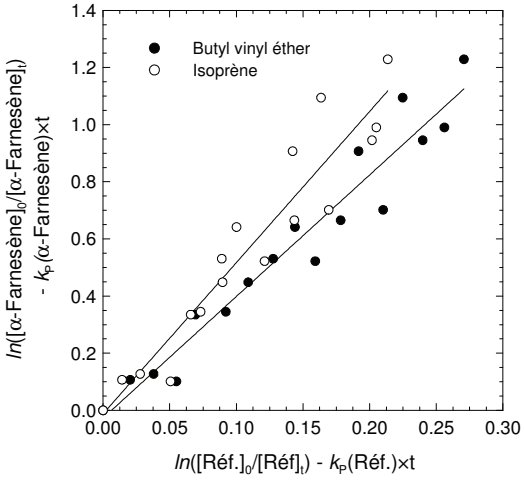


Figure 3.6. Décroissance de l'α-farnesène par rapport au butyl vinyl éther et à l'isoprène en présence de radicaux OH ($r^2 > 0{,}904$).

Les études de décroissance menées en présence d'α-farnesène par réaction avec OH ont montré une dispersion des points plus importante. Mais il est à noter que c'est un composé de faible pression de vapeur (~ 5×10^{-3} Torr). De plus, sa faible section efficace d'absorption, a rendu difficile le traitement des spectres IRTF. Les valeurs de $k_{\text{Composé}}/k_{\text{Réf.}}$, listées dans le Tableau 3.4, sont obtenues en suivant la décroissance du composé à étudier et du composé de référence en présence de radicaux OH.

Tableau 3.4. Réactions COVB + OH : conditions expérimentales et résultats obtenus en cinétique relative à 760 Torr et à 297 ± 2 K.

COVB	$[COVB]_0$ (ppm)	Réf.	$[Réf]_0$ (ppm)	Nombre d'exp.	$k_{COVB}/k_{Réf.} \pm 1\sigma$	$k_{Composé} \pm 1\sigma$ ($\times 10^{10}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1})
Linalool	8 - 27	Butyl vinyl éther	16 - 21	2	1,49 ± 0,05	1,64 ± 0,20
		Isoprène	10 - 27	2	1,61 + 0,09	1,61 ± 0,25
					Moyenne	1,6 ± 0,3
3-méthyl-1-pentène-3-ol	1,0 - 1,9	Propène	1,4 – 1,5	2	2,1 ± 0,1	0,61 ± 0,09
		Cyclohexène	1,1 – 2,1	2	0,94 ± 0,03	0,64 ± 0,18
					Moyenne	0,62 ± 0,18
6-méthyl-5-heptène-2-ol	1,0 - 1,8	Butyl vinyl éther	1,1 – 1,9	2	0,97 ± 0,02	1,07 ± 0,12
		Cyclohexène	1,0 – 2,1	2	1,52 ± 0,06	1,03 ± 0,30
		3-méthyl-3-butène-1-ol	1,0 – 1,9	2	1,05 ± 0,05	0,99 ± 0,09
					Moyenne	1,0 ± 0,3
Myrcène	9 - 28	Butyl vinyl éther	15 - 22	3	1,92 ± 0,03	2,11 ± 0,23
		Propyl vinyl éther	18 - 46	3	2,03 ± 0,04	2,23 ± 0,25
		Isoprène	22 - 47	3	2,10 ± 0,04	2,10 ± 0,25
					Moyenne	2,1 ± 0,3
cis/*trans*-Ocimène	0,78 – 0,9	Butyl vinyl éther	0,8 – 1,9	3	2,47 ± 0,07	2,72 ± 0,33
		Isoprène	2,1	1	2,77 ± 0,10	2,77 ± 0,38
					Moyenne	(2,7 ± 0,4)
α-Farnesène	0,7	Butyl vinyl éther	1,1	1	4,3 ± 0,3	4,7 ± 0,8
		Isoprène	1,2	1	5,4 ± 0,4	5,4 ± 0,9
					Moyenne	5,0 ± 1,2

L'erreur est calculée en multipliant la constante de vitesse obtenue par l'incertitude relative de la pente $k_{Composé}/k_{Réf.}$ et l'erreur sur la constante de vitesse de référence.

Une expérience a été également menée pour estimer le taux de décroissance du linalool en fonction de celui du 6-méthyl-5-heptène-2-ol en présence des radicaux OH ; k(linalool + OH)/k(6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH) = (1,50 ± 0,03), ce qui est en bon accord avec le rapport des constantes de vitesse déterminées en présence des composés de référence (1,6). D'autre part, une expérience avec le linalool et le myrcène (suivis par CPG-DIF) en présence de radicaux OH a conduit au rapport $k_{Linalool}/k_{Myrcène}$ = (0,78 ± 0,02). C'est en bon accord avec le rapport des constantes de vitesse déterminées en présence des composés de référence (0,76).

3.1.2 Discussion

Les résultats cinétiques obtenus vont nous permettre d'effectuer une comparaison avec les données existantes dans la littérature et ainsi dégager une relation entre la structure du COVB considéré et sa réactivité avec les radicaux OH.

Comparaison des résultats cinétiques avec la littérature

Les constantes de vitesse de réaction des radicaux OH avec les composés étudiés dans ce travail sont comparées avec les données de la littérature dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5. Réactions COVB + OH : résumé des constantes de vitesse obtenues dans ce travail et comparaison avec la littérature.

COVB + OH	Constante de vitesse, k cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}	Référence
Linalool + OH	$(1,57 \pm 0,20) \times 10^{-10}$	[*Atkinson et al.*, 1995][a, d]
	$(2,15 \pm 0,58) \times 10^{-10}$	[*Bernhard and Simonich*, 2000][c, d]
	$(1,6 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	Ce travail
3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH	$(6,2 \pm 1,8) \times 10^{-11}$	Ce travail
6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	Ce travail
Myrcène + OH	$(2,09 \pm 0,50) \times 10^{-10}$	[*Atkinson et al.*, 1986][b, d]
	$(3,35\ ^{+1,44}_{-1,01}) \times 10^{-10}$	[*Hites et Turner*, 2009]
	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	Ce travail
cis/*trans*-Ocimène + OH	$(2,45 \pm 0,58) \times 10^{-10}$	[*Atkinson et al.*, 1986][b, d]
	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-10}$	Ce travail
α-Farnesène + OH	$(5,0 \pm 1,2) \times 10^{-10}$	Ce travail

[a] Constante de vitesse recalculée selon les recommandations IUPAC [*Atkinson et al.*, 2006] (voir texte) ;
[b] Constante de vitesse recalculée selon les recommandations de *Calvert et al.* [2000] (voir texte) ;
[c] Constante de vitesse recalculée selon les recommandations de *Calvert et al.* [2002] (voir texte) ;
[d] L'incertitude sur le rapport des constantes de vitesse ($k_{COVB}/k_{Réf.}$) a été recalculée à 1σ.

Pour le 3-méthyl-1-pentène-3-ol, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et le α-farnesène, il s'agit de la première détermination de la réactivité avec les radicaux OH. Concernant le linalool, ce travail constitue une troisième détermination avec celles d'*Atkinson et al.* [1995] et de *Bernhard et Simonich* [2000]. De même pour le myrcène, où les deux valeurs présentes dans la littérature sont reportées par *Atkinson et al.* [1986] et *Hites et Turner* [2009]. La réactivité de l'ocimène avec OH n'a fait l'objet que d'une seule étude conduite par *Atkinson et al.* [1986]. Certaines de ces constantes de vitesse ont été recalculées en utilisant les valeurs des

récentes recommandations (IUPAC [*Atkinson et al.*, 2006] ou *Calvert et al.* [2000, 2002]). Ces calculs sont détaillés ci-après.

La constante de vitesse reportée pour le linalool par *Atkinson et al.* [1995] a été obtenue selon la méthode relative en utilisant l'isoprène comme composé de référence menant à k(linalool + OH) = (1,59 ± 0,40) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} avec k(isoprène + OH) = (1,01 ± 0,25) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} et $k_{linalool}/k_{isoprène}$ = 1,57 ± 0,02. En se basant sur la récente recommandation IUPAC pour la réaction isoprène + OH (k = (1,0 ± 0,1) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, la valeur de k(linalool + OH) a été recalculée et trouvée égale à (1,57 ± 0,18) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, qui est en très bon accord avec notre mesure ((1,6 ± 0,3) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}). Cependant, la valeur d'*Atkinson et al.* [1995] et la nôtre diffèrent d'environ 25% de celle de *Bernhard et Simonich* [2000] mais reste en accord dans les incertitudes associées. La mesure de *Bernhard et Simonich* [2000] est basée sur la méthode relative en utilisant le styrène comme composé de référence. Le suivi des réactifs est réalisé en utilisant la combinaison SPME-CPG/SM. La valeur de la constante de vitesse utilisée est k(styrène + OH) = 5,2 × 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} menant à une valeur de k(linalool + OH) = (1,93 ± 0,24) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. En se basant sur la récente recommandation de *Calvert et al.* [2002], k(styrène + OH) = (5,8 ± 1,2) × 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, la valeur obtenue par *Bernhard et Simonich* [2000] devient égale à (2,15 ± 0,58) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. La valeur de la constante de vitesse issue de la relation structure-réactivité (SAR) est k_{calc} = 1,18 × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} [*Bethel et al.*, 2001; *Kwok et Atkinson*, 1995]. Le calcul est développé en Annexe 2. Cette valeur est en très bon accord avec notre mesure ((1,6 ± 0,3) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}).

Nous reportons ici, la première détermination de la constante de vitesse de réaction du 3-méthyl-1-pentène-3-ol avec OH (k = (6,2 ± 1,8) × 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}). Notre mesure est environ deux fois plus élevée que celle calculée par la ($k_{calc.}$ = 2,95× 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}). De telles différences entres les valeurs expérimentales et calculées ont aussi été observées pour d'autres composés (ex. glycolaldéhyde et 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone [*Bethel et al.*, 2001]). Néanmoins, la valeur expérimentale issue de ce travail est proche de celle des réactions de OH avec des alcools ayant une structure similaire comme le 2-méthyl-3-butène-2-ol (CH_2=$CHC(CH_3)_2(OH)$) où k = 6,4 × 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} à 298 K [*Atkinson et al.*, 2006].

Cette étude représente la première détermination de k(6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH). Contrairement à ce qui été observé pour le 3-méthyl-1-pentène-3-ol, la valeur calculée par la

SAR ($k_{calc.}$ = 9,89 × 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}) est en très bon accord avec notre mesure ((1,0 ± 0,3) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}).

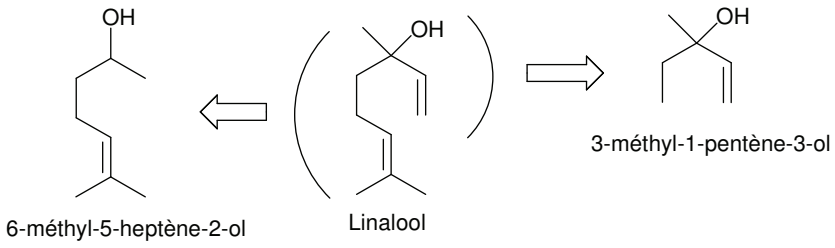
La valeur de *k*(myrcène +OH) de ce travail est en bon accord avec celle d'*Atkinson et al.* [1986] mais environ 40 % plus faible que celle reportée récemment par *Hites et Turner* [2009]. La valeur reportée par *Akinson et al.* [1986] est obtenue selon la méthode relative en utilisant le 2,3-diméthyl-2-butène (232DMB) comme composé de référence (k_{OH} = 1,12 × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}). La valeur issue de cette étude a été estimée à (2,13 ± 0,16) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} avec $k_{myrcène}/k_{232DMB}$ = 1,90 ± 0,07 (± 1σ). En utilisant ce rapport et la recommandation de *Calvert et al.* [2000] (*k*(232DMB + OH) = (1,10 ± 0,22) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}), la valeur reportée par *Atkinson et al.* [1986] devient *k*(myrcène + OH) = (2,09 ± 0,50) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} qui est en excellent accord avec notre mesure ((2,1 ± 0,3) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}). En utilisant la méthode relative, *Hites et Turner* [2009] ont réalisé des expériences couvrant un domaine de température de 313 à 413 K dans ~ 760 Torr d'hélium. Les réactifs ont été suivis par analyse CPG-SM. L'isoprène a été utilisé comme composé de référence avec (*k*(isoprène + OH) = (3,47 ± 0,14) × 10^{-17} × T^2 × *exp*[(1036 ± 14)/T] et *k*(298 K) = $(9{,}96^{+0{,}63}_{-0{,}59})$ × 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}). L'expression d'Arrhénius déduite par ces auteurs est *k*(myrcène + OH) = $(9{,}19^{+2{,}38}_{-1{,}89})$ × 10^{-12} × *exp*[(1071 ± 82)/T] entre 313 et 413 K. L'extrapolation aux plus basses températures a permis de déduire *k*(298 K) = $(3{,}35^{+1{,}44}_{-1{,}01})$ × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. Cette valeur est plus élevée que celles issues de notre travail et de celui d'*Atkinson et al.* [1986]. Il est possible que cet écart provienne de l'utilisation par *Hites et Turner* [2009] d'une enceinte réactionnelle dotée d'un volume beaucoup plus faible (0,16 L) que celles d'*Atkinson et al.* [1986] (6400 L) et de ce travail (200 L). L'utilisation d'un aussi faible volume pourrait conduire à une perte aux parois importante notamment pour le myrcène (composé à faible tension de vapeur). Toutefois, l'écart entre leur valeur et celles d'*Atkinson et al.* [1986] et de ce travail demeure acceptable (~40%). La valeur calculée par la méthode SAR mène à $k_{calc.}$ = 1,95 × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, qui est en bon accord avec notre valeur ((2,1 ± 0,3) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}).

La seule valeur reportée pour *k*(*cis*/*trans*-ocimène + OH) est celle d'*Atkinson et al.* [1986] avec *k* = (2,50 ± 0,19) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. Dans cette étude, les auteurs ont pu séparer les deux isomères *cis*- et *trans*- par CPG-DIF sans pour autant les identifier individuellement. De plus, ils ont observé que les deux isomères avaient une réactivité similaire avec les

radicaux OH [*Atkinson et al.*, 1986]. Par conséquent, la valeur reportée par ces auteurs est donnée pour les *cis*- et *trans*-ocimène comme dans ce travail. Il est à noter que l'utilisation de l'IRTF ne nous a pas permis de distinguer les deux isomères. La valeur de la constante de vitesse reportée par *Atkinson et al.* [1986] a été recalculée en utilisant le rapport ($k_{ocimène}/k_{232DMB}$) = 1,90 ± 0,07 et la recommandation de *Calvert et al.* [2000] pour k(232DMB + OH) = (1,10 ± 0,22) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, menant à k(*cis*/*trans*-ocimène + OH) = (2,45 ± 0,58) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, en bon accord avec la valeur obtenue dans ce travail ((2,7 ± 0,4) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}). L'utilisation de la méthode SAR nous a permis d'obtenir $k_{calc.}$ = 2,30 × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, en bon accord avec la valeur de ce travail.
Cette étude a permis de déterminer pour la première fois la constante de vitesse de la réaction α-farnesène + OH. Le calcul de la constante de vitesse par la méthode SAR a mené à l'obtention de $k_{calc.}$ = 3,19 × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} où un désaccord est observé avec la valeur mesurée ((5,0 ± 1,2) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}).

Comparaison de la réactivité des COVB étudiés avec OH

Comme indiqué ci-dessous, chacune des doubles liaisons >C=C< du 6-méthyl-5-heptène-2-ol et du 3-méthyl-1-pentène-3-ol est soumise quasiment aux mêmes effets inductifs que les doubles liaisons du linalool.



Les résultats expérimentaux révèlent que :

k(6-méthyl-5-heptène-2-ol) + k(3-méthyl-1-pentène-3-ol) = k(linalool + OH)

Comme la réaction de OH avec ces alcools procède principalement par addition du radical sur les doubles liaisons >C=C<, nos résultats montrent que la réactivité de chacune des doubles liaisons du 6M5H2O et 3M1P3O est similaire à la réactivité des doubles liaisons composant la molécule de linalool. La réactivité du groupement R-CH=CH_2 constituerait environ 40% ($k_{3\text{-méthyl-1-pentène-3-ol}}/k_{Linalool}$) de la réactivité du linalool tandis que le groupe R-CH=C$(CH_3)_2$ serait de l'ordre de 60% ($k_{6\text{-méthyl-5-heptène-2-ol}}/k_{Linalool}$).

L'ocimène est sensiblement plus réactif que le myrcène ce qui pourrait être du au fait qu'il a une double liaison triplement substituée R-CH=C(CH_3)-CH=CH_2 comparativement au myrcène qui est doublement substitué R-CH_2C(=CH_2)-CH=CH_2. L'α-farnesène, porteurs de 4 doubles liaisons dont 3 triplement substituées est le composé affichant la réactivité la plus importante avec les radicaux OH, parmi les composés étudiés.

3.2 Produits et mécanismes des réactions COVB + OH en phase gazeuse

Seuls les mécanismes d'oxydation des trois alcools (3-méthyl-1-pentène-3-ol, 6-méthyl-5-heptène-2-ol et linalool) ont été étudiés.

3.2.1 Conditions expérimentales

Les produits de la réaction d'oxydation ont été suivis par IRTF à température ambiante, à 760 Torr et à HR<5%. H_2O_2 a été utilisé comme source de radicaux OH (en absence de NO_X). Cette source « propre » de radicaux OH est préférée à la photolyse de CH_3ONO en présence de NO car cette dernière libère des produits (formaldéhyde, acide formique et oxyde de carbone) pouvant interférer avec les systèmes chimiques étudiés.

Après introduction du composé dans l'enceinte réactionnelle, un temps est marqué afin d'estimer sa perte aux parois. Le peroxyde d'hydrogène est ensuite injecté par balayage par un courant d'air. Il est ajouté en concentration importante afin que le minimum de lampes à 254 nm soit allumé et que la consommation du réactif organique par OH soit significative. Ce protocole a été adopté pour les raisons suivantes :

- minimiser les processus de photolyse des rendements des produits d'oxydation en phase gazeuse [*Hallquist et al.*, 1997; *Magneron et al.*, 2005].
- minimiser le relargage d'espèces en phase gazeuse provenant de la paroi en Téflon (i.e. monoxyde de carbone, acide formique et formaldéhyde);
- éviter une augmentation significative de la température au cours de l'expérience.

L'allumage des lampes à 254 nm marque le début de la réaction avec la production des radicaux OH. Les produits d'oxydation sont instantanément formés et s'accumulent dans la phase gazeuse. Les spectres sont échantillonnés par co-addition de 130 interférogrammes pendant 5 minutes à une résolution de 1 cm^{-1}. Les concentrations des réactifs et des produits identifiés ont été déterminées avec des spectres de référence lorsqu'ils étaient disponibles. Les

rendements de formation des produits d'oxydation sont obtenus par correction des profils de concentration de la constante de dilution et des constantes de vitesse des réactions avec OH (listées dans le Tableau 3.6).

Tableau 3.6. Constantes de vitesse des produits d'oxydation par réaction avec OH utilisées pour la correction des profils de concentration au cours du temps.

Réaction	Constante de vitesse, k_{OH} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}	Référence
HCHO + OH	$8,5 \times 10^{-12}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
HCOOH + OH	$4,5 \times 10^{-13}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
CO + OH	$2,8 \times 10^{-12}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
Glycolaldéhyde + OH	8×10^{-12}	[*Atkinson et al.*, 2006]
2-Butanone + OH	$1,2 \times 10^{-12}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
Méthanol + OH	$9,0 \times 10^{-13}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
Acétone + OH	$1,8 \times 10^{-13}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
6-Méthyl-5-heptène-2-one + OH	$1,57 \times 10^{-10}$	[*Smith et al.*, 1996]

La correction des concentrations des produits formés au cours du temps a été appliquée selon la formule d'*Atkinson et al.* [1982a] (voir Chapitre 2). La quantité de produits formés est reportée en fonction de la fraction consommée de réactifs. La pente de la droite des moindres carrés obtenue donne le rendement de formation des produits. Ces rendements sont ensuite moyennés et leurs erreurs encadrent les valeurs extrêmes obtenues.

3.2.2 Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH

3.2.2.1 Résultats

Une série de trois expériences a été menée dans le but d'étudier le mécanisme de la réaction du 3-méthyl-1-pentène-3-ol avec OH. Des tests préliminaires ont montré que le formaldéhyde, l'acide formique et le monoxyde de carbone étaient présents (détection par IRTF) en absence de composé lors de l'irradiation de l'enceinte réactionnelle. Ces composés proviendraient du relargage de la paroi de la chambre. Par conséquent, une correction a été apportée sur la valeur des rendements de formation. Un exemple de spectres IRTF avant et durant la réaction d'oxydation du 3-méthyl-1-pentène-3-ol est montré dans la Figure 3.7.

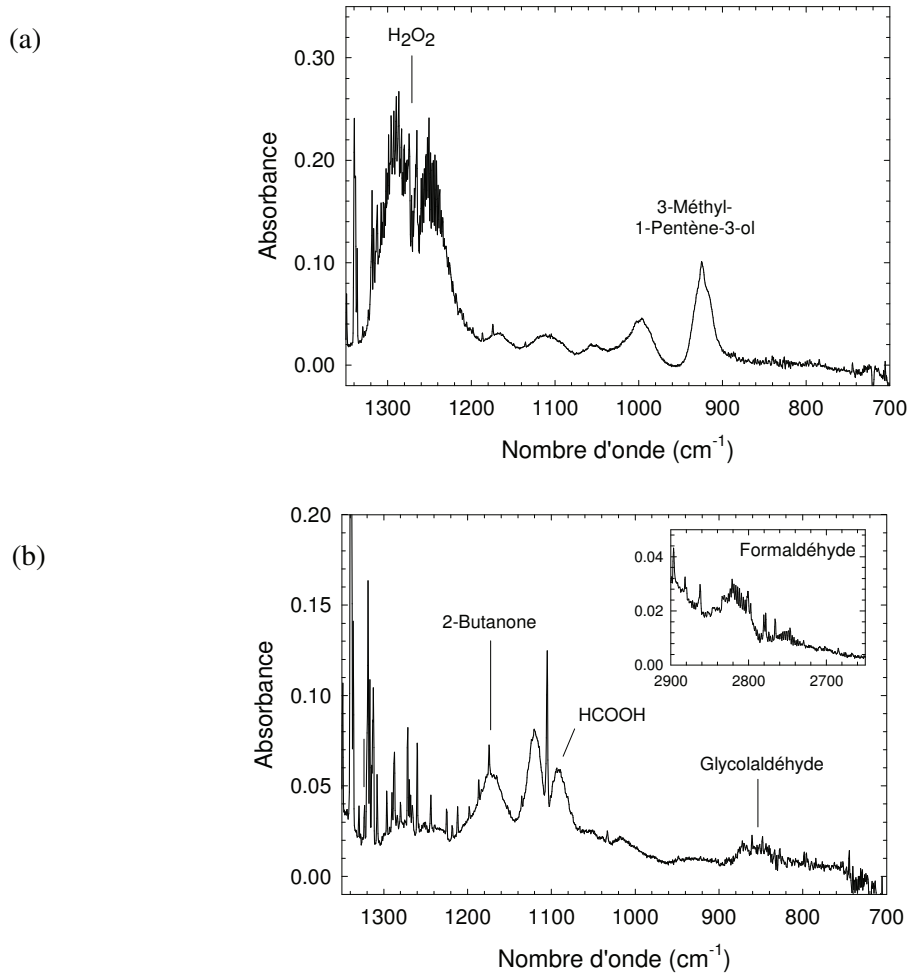


Figure 3.7. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : (a) Spectre Infra-rouge du mélange 3-méthyl-1-pentène-3-ol/H_2O_2 avant la réaction (b) Spectre infra-rouge collecté après 3h30min de réaction (avec soustraction de H_2O_2).

Les produits quantifiés sont la 2-butanone (produit majoritaire), le glycolaldéhyde, le formaldéhyde, l'acide formique et le monoxyde de carbone. Les réactions de ces produits avec OH ont été prises en considération pour l'obtention des rendements. Aucune correction liée à la photolyse n'a été effectuée. Un exemple des évolutions typiques du réactif et des produits est donné dans la Figure 3.8. Les concentrations des produits sont exprimées en fonction de la concentration de 3-méthyl-1-pentène-3-ol consommé, comme le montre la Figure 3.9.

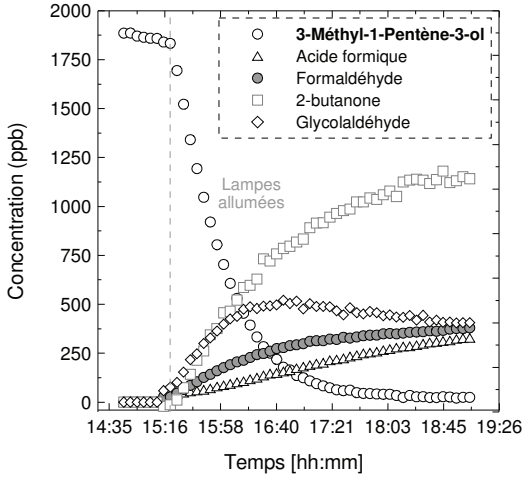


Figure 3.8. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : profils temporels des concentrations (non corrigées) du réactif et des produits d'oxydation.

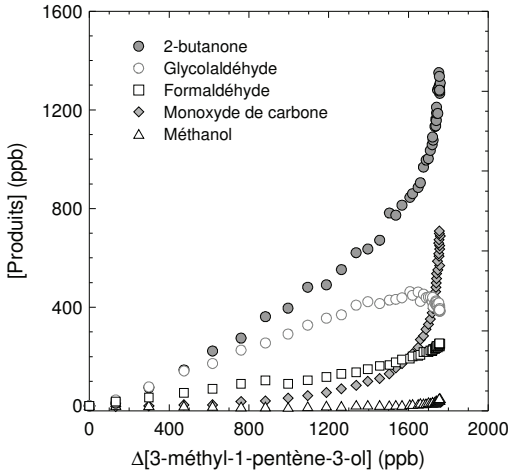


Figure 3.9. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : rendements des produits d'oxydation (expérience n°1).

La Figure 3.10 montre la relation entre la concentration des produits majoritaires et la variation Δ[3-méthyl-1-pentène-3-ol] pour toutes les expériences réalisées.

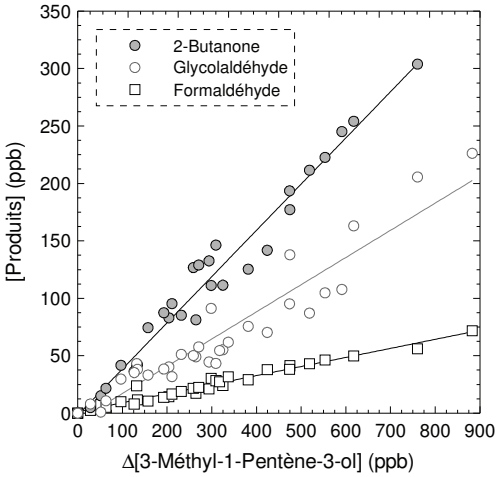


Figure 3.10. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : rendements des produits d'oxydation.

Les droites [Produits]=*f*(Δ[Réactif]) obtenues conduisent aux rendements de formation des produits. Les rendements molaires sont quantifiés par spectroscopie IRTF et listés dans le Tableau 3.7. Les concentrations utilisées ont été corrigées de 2 à 5%, du fait de la réaction avec OH.

Tableau 3.7. Réaction OH + 3-méthyl-1-pentène-3-ol : conditions initiales et rendements des produits d'oxydation à 299 K.

Expériences		1	2	3	Rendements
Conditions initiales					
[3-méthyl-1-pentène-3-ol]$_0$	ppbv	1834	931	469	
[H_2O_2]$_0$	ppmv	6,1	13,2	15,1	
Nombre de lampes		2	1	1	
T	K	299	299	299	
Δ[3-méthyl-1-pentène-3-ol]	%	76 (1h)	67 (1h)	66 (1h)	
Produits					
Formaldéhyde	%	11,6 ± 0,2	8,1 ± 0,4	9,9 ± 0,6	10 ± 2
Acide formique	%	3,8 ± 0,6	5,0 ± 0,2	5,3 ± 0,4	5 ± 1
Monoxyde de carbone	%	1,3 ± 0,7	< 1	< 1	< 1
Glycolaldéhyde	%	25,5 ± 0,9	18 ± 1	16 ± 1	20 ± 6
2-Butanone	%	41 ± 1	41 ± 2	48 ± 3	43 ± 8
Bilan en carbone	%				*38 ± 8*

Un bilan en carbone de 38 ± 8% est obtenu avec les produits majoritaires comme la 2-butanone (43%) et le glycolaldéhyde (20%). Le spectre IRTF après soustraction des produits identifiés est présenté sur la Figure 3.11.

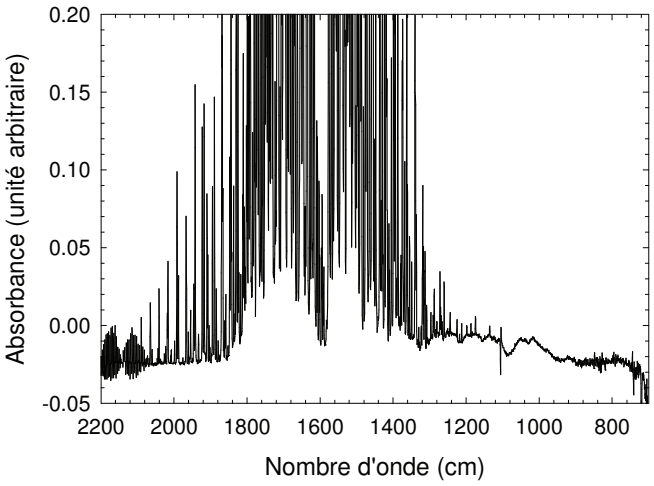


Figure 3.11. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : spectre résiduel obtenu après soustraction des réactifs et des produits.

3.2.2.2 Discussion

La réaction procède majoritairement par addition des radicaux OH sur la double liaison -C=C- (~89% selon la SAR), l'arrachement d'un atome d'hydrogène constituerait environ 11% de la

réaction (essentiellement du $–CH_2$-, ~8%). Cependant, la voie conduisant à la formation au radical le plus substitué est la plus favorable. L'addition de OH sur la double liaison est suivie de l'addition de O_2, pour former deux radicaux peroxyles ($C_2H_5C(CH_3)(OH)CH(OH)CH_2OO$ et $C_2H_5C(CH_3)(OH)CH(OO)CH_2OH$). En absence de NO_X, ces radicaux réagissent avec RO_2, conduisant à la formation de radicaux dihydroxyalcoxyles comme le montre le mécanisme réactionnel présenté sur la Figure 3.12.

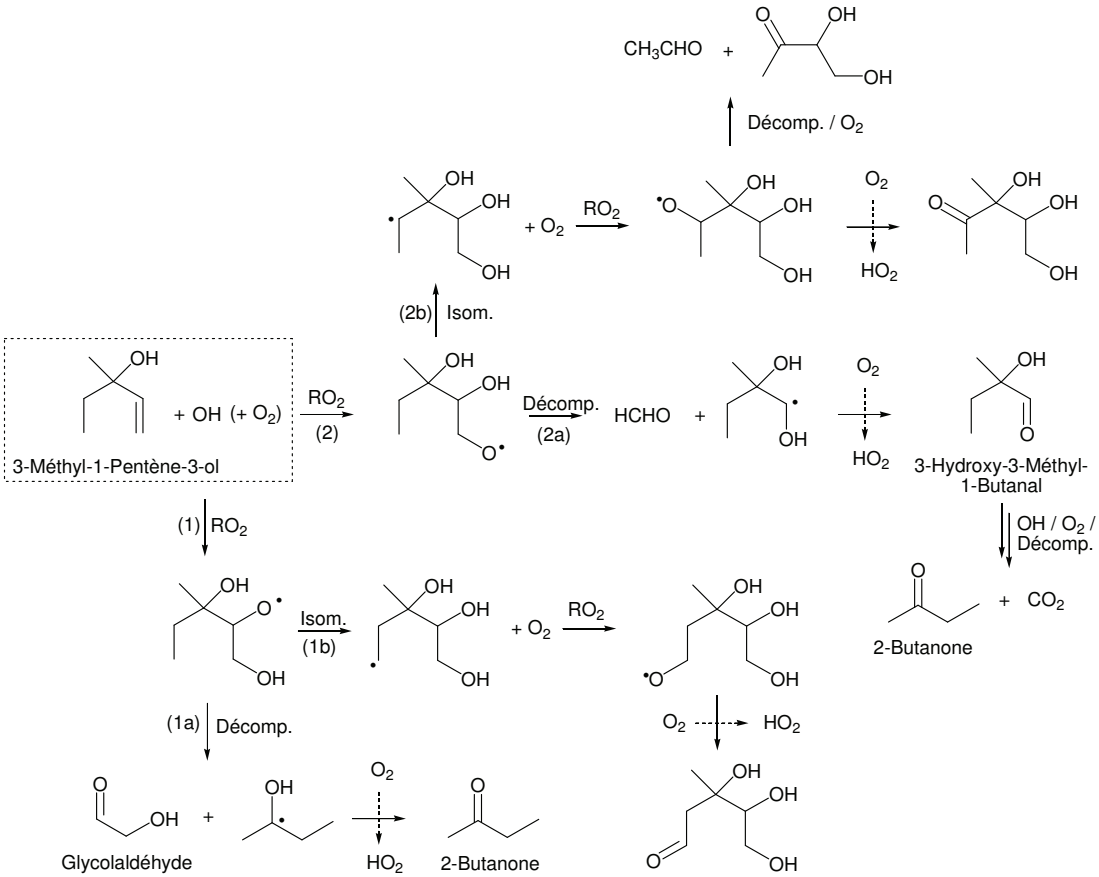


Figure 3.12. Réaction OH + 3-méthyl-1-pentène-3-ol : schéma possible des voies d'additions.

Les principaux produits observés (glycolaldéhyde et 2-butanone) semblent provenir essentiellement de la voie (1) menant au radical le plus substitué. Le formaldéhyde pourrait provenir de la voie (2) qui mènerait aussi au 3-hydroxy-3-méthyl-1-butanal (non identifié formellement par IRTF). L'acétaldéhyde n'a pas été observé par les analyses IRTF suggérant que la voie d'isomérisation (2b) suivie d'une décomposition est minoritaire dans nos conditions expérimentales. D'autre part, les deux voies d'isomérisation (1b et 2b) conduiraient à des polyhydroxycarbonés qui n'ont pas pu être identifiés en absence de spectres de références. Les bandes IRTF visibles sur le spectre résiduel (Figure 3.11)

pourraient correspondre à des bandes du 3-hydroxy-3-méthyl-1-butanal et/ou d'autres composés polyhydroxycarbonés.

Comme le montre la Figure 3.9, la 2-butanone, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde et le méthanol sont aussi formés par des voies secondaires. La 2-butanone pourrait être un produit de dégradation du 3-hydroxy-3-méthyl-1-butanal par réaction avec OH. La formation du monoxyde de carbone, du formaldéhyde et du méthanol proviendrait de la photolyse d'un certain nombre de composés tels que le glycolaldéhyde [*Magneron et al.*, 2005].

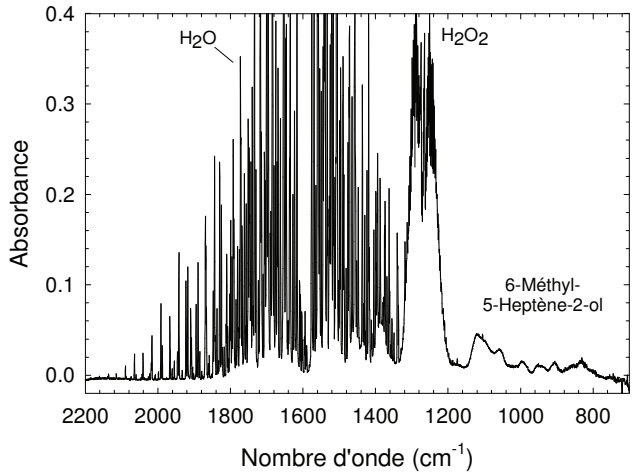
Le schéma réactionnel, présenté dans la Figure 3.12 suggère aussi que la 2-butanone observée en début de réaction provient de la voie (1) ; ainsi cette voie pourrait représenter au moins 43% de la réaction. Le glycolaldéhyde provenant de la même voie a été détecté avec un rendement plus faible (~20%) que celui de la 2-butanone indiquant qu'il est consommé par une autre voie que celle de la réaction avec OH.

3.2.3 Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH

3.2.3.1 Résultats

Des exemples de spectres IRTF obtenus sont donnés sur la Figure 3.13, avant réaction et après l'allumage de la lampe.

(a)



(b)

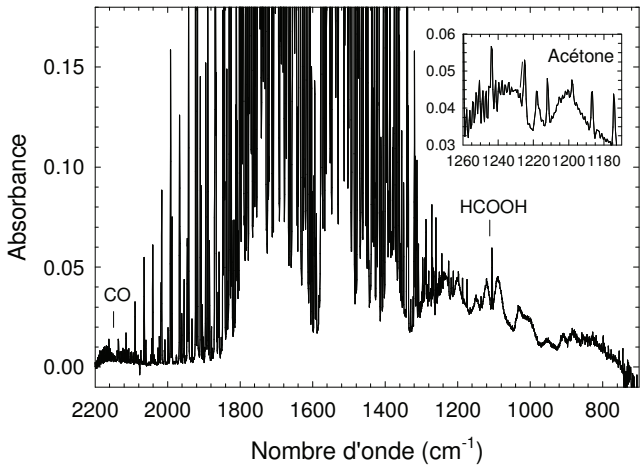


Figure 3.13. Spectres Infra-rouge des systèmes réactionnels (a) : 6-méthyl-5-heptène-2-ol/H_2O_2 dans l'obscurité, avant la réaction ; (b) 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH, 3h30min après l'allumage des lampes.

Le principal produit identifié est l'acétone. Son profil ainsi que celui du 6-méthyl-5-heptène-2-ol avant et après réaction sont donnés par la Figure 3.14. La Figure 3.15 montre la concentration de l'acétone formée en fonction de Δ[6-méthyl-5-heptène-2-ol]. Le formaldéhyde, l'acide formique et le monoxyde de carbone ont été également identifiés dans le mélange réactionnel mais seront considérés comme des produits secondaires de la réaction.

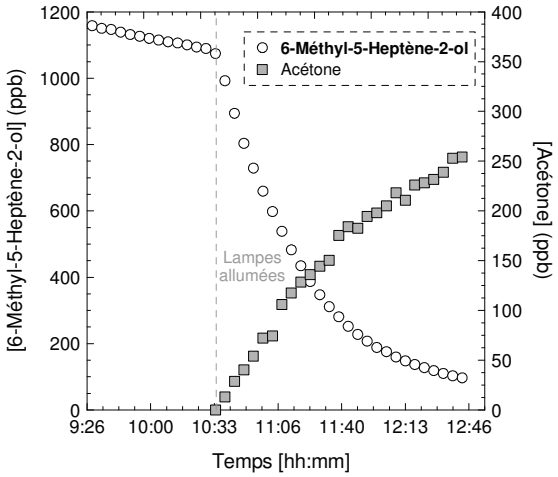


Figure 3.14. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : Profils de concentrations (non corrigées) du réactif et du produit d'oxydation.

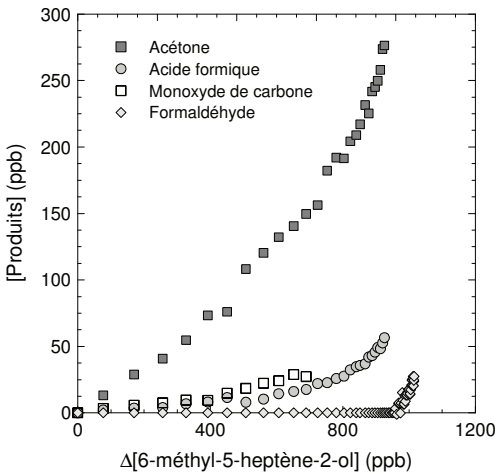


Figure 3.15. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : rendements des produits d'oxydation (expérience 3).

L'acétone a été identifiée comme produit primaire dans toutes les expériences. L'ensemble des résultats [acétone] = *f*(Δ[6-méthyl-5-heptène-2-ol]) obtenus pour chacune des expériences est mise en graphique sur la Figure 3.16.

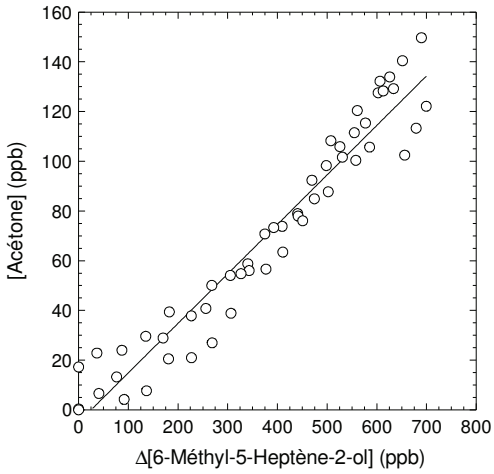


Figure 3.16. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : rendements de l'acétone.

On en déduit son rendement de formation qui est de l'ordre de 20% dans les conditions expérimentales reprises dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8. Réaction OH + 6-méthyl-5-heptène-2-ol : conditions initiales et rendements des produits d'oxydation.

Expériences		1	2	3	Rendements
Conditions initiales					
[6-méthyl-5-heptène-2-ol]$_0$	ppb	1712	1953	1074	
[H_2O_2]$_0$	ppm	10,1	10,0	23,2	
Nombre de lampes		1	1	1	
T	K	299	298	297	
Δ[6-méthyl-5-heptène-2-ol]	%	27 (1h)	24 (1h)	67 (1h)	
Produits					
Acétone	%	18,7 ± 0,9	20 ± 1	22 ± 1	20 ± 3
Bilan en carbone	%				*8 ± 1*

En plus de l'acétone, l'acide formique et le monoxyde de carbone ont été également identifiés dans le mélange gazeux. Mais leurs vitesses de formation sont quasiment similaires à celles mesurées lors du test de photolyse du système 6-méthyl-5-heptène-2-ol/Air. Par conséquent, les rendements de formation de CO et HCOOH sont difficilement quantifiables avec précision et sont estimés inférieurs à 1% dans ce travail. D'après le Tableau 3.8, le bilan en carbone reste très faible (8 ± 1)%. La Figure 3.17 montre un exemple de spectre résiduel obtenu après soustraction de l'acétone et des réactifs.

Les 4 bandes d'absorption les plus intenses, relevées à 1030, 1089, 1149, 1195, 1243 et 1386 cm^{-1}, sont dues à la présence de liaisons C-C et C-O. Des bandes IRTF plus fines sont attribuées aux liaisons C-H de déformation.

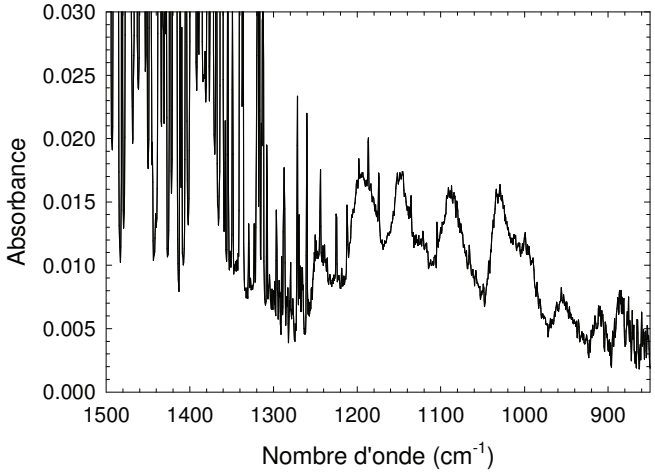


Figure 3.17. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : spectre infra-rouge résiduel après soustraction des produits identifiés.

3.2.3.2 Discussion

La réaction procède majoritairement par addition des radicaux OH sur la double liaison -C=C- (~88% selon la SAR) pour conduire à la formation de radicaux β-hydroxyalkyles $(CH_3)_2CCH(OH)CH_2CH_2CH(OH)(CH_3)$ et $(CH_3)_2C(OH)CHCH_2CH_2CH(OH)(CH_3)$. L'arrachement d'un atome d'hydrogène constituerait environ 12% de la réaction (essentiellement de >CH-, ~7%). Les deux radicaux β-hydroxyalkyles réagissent rapidement avec l'oxygène pour conduire aux radicaux β-hydroxyalkyles peroxyles correspondants, $(CH_3)_2C(OO)CH(OH)CH_2CH_2CH(OH)(CH_3)$ et $(CH_3)_2C(OH)CH(OO)CH_2CH_2CH(OH)(CH_3)$. En absence de NO_X, ces derniers réagissent principalement avec RO_2 pour former les radicaux β-hydroxyalcoxyles qui peuvent subir une réaction d'isomérisation suite à un état de transition à six atomes (1b et 2b) ou se décomposer (1a et 2a) comme le montre la Figure 3.18. Le seul produit identifié issu de ce mécanisme est l'acétone avec un rendement de formation de 20%. Il résulterait de la décomposition des deux radicaux dihydroxyalcoxyles (voies (1a) et (2a)). L'acétaldéhyde n'a pas été identifié par analyse IRTF suggérant que la

voie d'isomérisation (2b) du radical dihydroxyalcoxyle est minoritaire devant la voie de décomposition (2a). D'après le mécanisme proposé, le co-produit de l'acétone serait le 4-hydroxypentanal. Sa présence au sein du mélange gazeux pourrait être suggérée par les bandes IR intenses non identifiées dans le spectre résiduel (Figure 3.17).

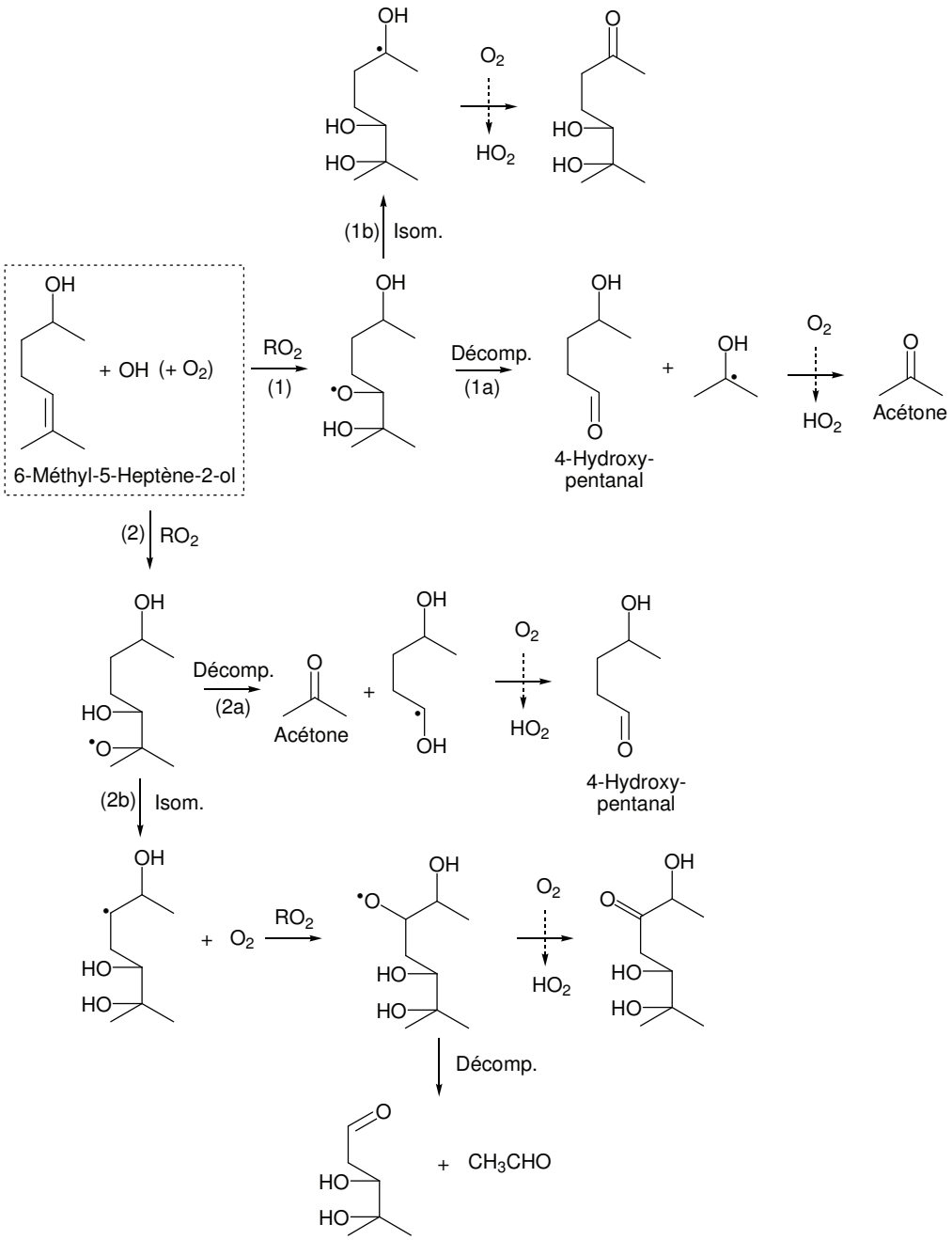


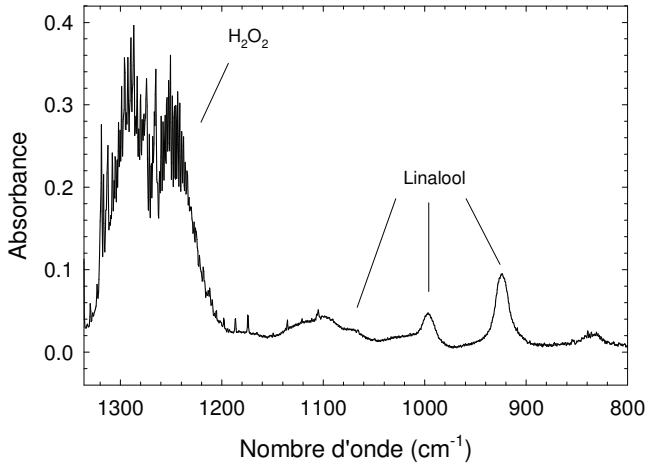
Figure 3.18. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : schéma d'oxydation en absence de NO_X.

3.2.4 Réaction linalool + OH

3.2.4.1 Résultats

Les produits d'oxydation de cette réaction ont été étudiés à partir de deux expériences issues de l'irradiation du système linalool/H_2O_2/air à 299 K. Dans chacune des expériences, un test de photolyse du linalool a été réalisé. Aucune différence n'a été observée sur la concentration du linalool en absence et en présence de radiation UV. La Figure 3.19 montre les spectres collectés du système linalool/H_2O_2/air avant et après photolyse du mélange gazeux.

(a)



(b)

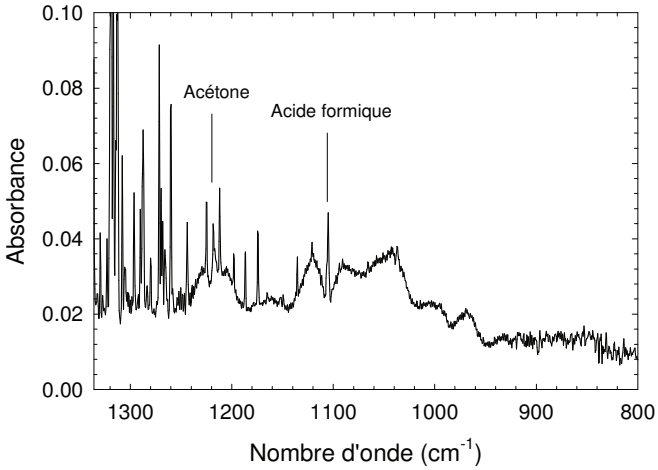


Figure 3.19. Spectres Infra-rouge des systèmes réactionnels : (a) : linalool/H_2O_2 dans l'obscurité, avant la réaction ; (b) linalool + OH, 1h30 après l'allumage des lampes (après soustraction des spectres de référence du linalool et de H_2O_2).

Des tests préliminaires d'irradiation de la chambre en absence des réactifs ont montré la formation d'acide formique et de monoxyde de carbone. Ces composés proviendraient d'un relargage de la surface en Téflon et/ou de la photolyse d'espèces adsorbées. Le monoxyde de

carbone a été détecté de manière importante dans ces tests de photolyse. C'est pourquoi, son rendement de formation n'a pas pu être déterminé avec précision.

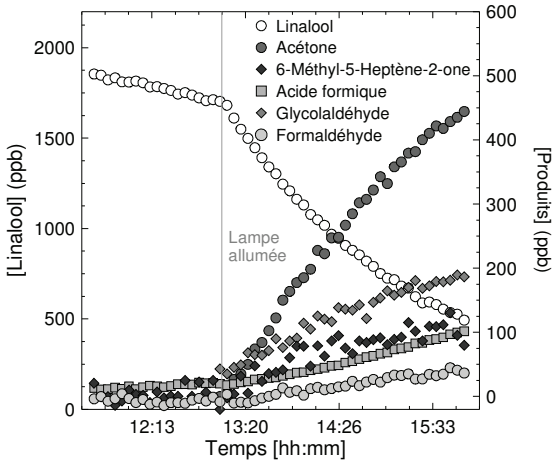


Figure 3.20. Réaction du linalool + OH : profils de concentrations (non corrigées) du réactif et des produits d'oxydation.

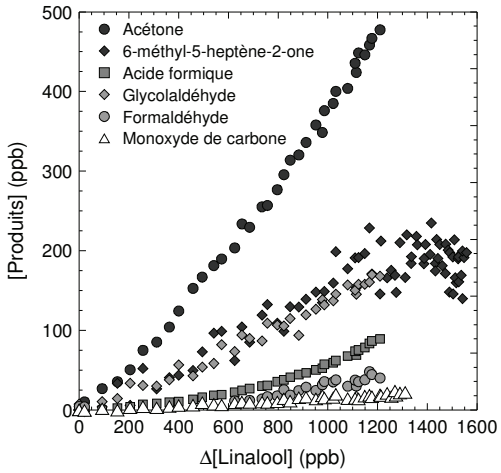


Figure 3.21. Réaction du linalool + OH : rendements des produits d'oxydation.

Les produits tels que l'acétone, l'acide formique, le 6-méthyl-5-heptène-2-one et le glycolaldéhyde ont été identifiés comme des produits primaires de la réaction. Leurs profils ainsi que celui du linalool avant et après réaction sont donnés par la Figure 3.20. Les rendements de formation des produits en fonction de la concentration de linalool consommée sont représentés sur la Figure 3.21 pour une seule expérience. L'ensemble des résultats [produits] = $f(\Delta[\text{linalool}])$ obtenus pour chacune des expériences est mis en graphique sur la Figure 3.22.

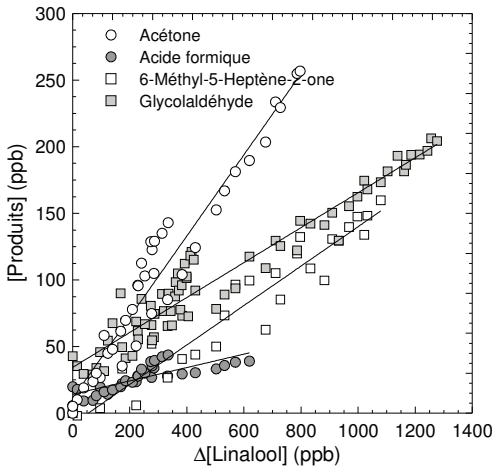


Figure 3.22. Réaction linalool + OH : rendements des produits d'oxydation.

Un récapitulatif des conditions initiales et des rendements de formation des produits obtenus est présenté dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9. Réaction linalool + OH : conditions initiales et rendements des produits de la réaction.

Expériences		1	2	Rendements
Conditions initiales				
$[Linalool]_0$	ppb	1794	861	
$[H_2O_2]_0$	ppm	2,8	1,3	
Nombre de lampes		1	1	
T	K	298	299	
Δ[Linalool]	%	35 (1h)	29 (1h)	
Produits				
Acétone	%	33,0 ± 0,8	43 ± 2	38 ± 5
Acide formique	%	3,4 ± 0,2	9,9 ± 0,5	7 ± 4
Glycolaldéhyde	%	13,5 ± 0,4	21 ± 2	17 ± 4
6-méthyl-5-heptène-2-one	%	14,8 ± 0,8	ND	~ 15
Formaldéhyde	%	< 1	< 1	< 1
Bilan en carbone	%			*24 ± 3*

Le produit majoritaire est l'acétone avec un rendement égal à (38 ± 5 %). Le bilan en carbone résultant est de (24 ± 3%). La 6-méthyl-5-heptène-2-one n'a pas été déterminée dans l'expérience n°2 à cause de l'emploi de concentrations initiales en réactifs trop faibles pour pouvoir la quantifier de manière précise par analyse IRTF. La soustraction des spectres de référence du linalool ainsi que des produits de réaction identifiés conduit à un spectre résiduel présenté sur la Figure 3.23.

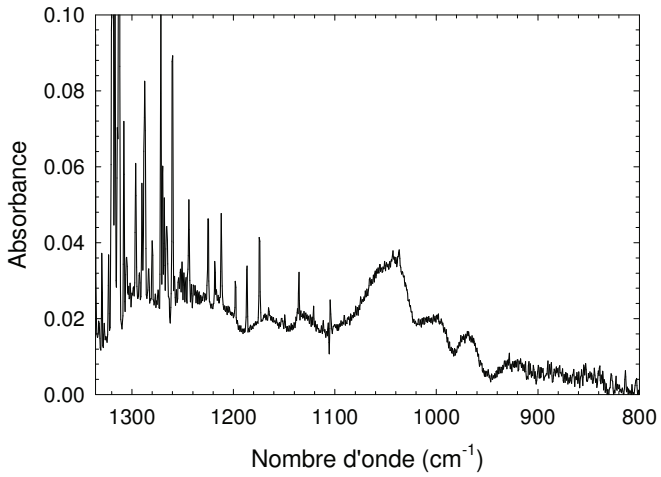


Figure 3.23. Réaction linalool + OH : spectre infra-rouge résiduel après soustraction des spectres du linalool et des produits connus.

3.2.4.2 Discussion

La réaction de photooxidation du linalool a déjà été investiguée dans des études antérieures menées par *Lee et al.* [2006b], *Shu et al.* [1997] et *Calogirou et Kotzias* [1995]. Les rendements de formation des produits obtenus dans ces différentes études sont présentés dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10. Réaction OH + linalool : rendements des produits formés et comparaison avec la littérature.

Produits	Rendement	Source de radicaux OH	Références
Acétone	25 ± 2	HONO	[*Lee et al.*, 2006b]
	50,5 ± 4,7	CH_3ONO/NO	[*Shu et al.*, 1997]
	12 - 30	NO	[*Calogirou et Kotzias*, 1995]
	38 ± 5	H_2O_2	Ce travail
Formaldéhyde	43 ± 5	HONO	[*Lee et al.*, 2006b]
	5 - 11	NO	[*Calogirou et Kotzias*, 1995]
	< 1	H_2O_2	Ce travail
Acide formique	3,2 ± 0,4	HONO	[*Lee et al.*, 2006b]
	7 ± 4	H_2O_2	Ce travail
Glycolaldéhyde	17[b]	HONO	[*Lee et al.*, 2006b]
	17 ± 4	H_2O_2	Ce travail
4-hydroxy-4-méthyl-5-hexène-1-al	75 ± 10[a]	HONO	[*Lee et al.*, 2006b]
	46 ± 11[a]	CH_3ONO/NO	[*Shu et al.*, 1997]
	18 - 43	NO	[*Calogirou et Kotzias*, 1995]
6-méthyl-5-heptène-2-one	6,8 ± 0,6	CH_3ONO/NO	[*Shu et al.*, 1997]
	8,1 ± 2	HONO	[*Lee et al.*, 2006b]
	~ 15	H_2O_2	Ce travail
Acétaldéhyde	1,1 ± 0,1	HONO	[*Lee et al.*, 2006b]
	5 - 14	NO	[*Calogirou et Kotzias*, 1995]
Acide acétique	17 ± 2[c]	HONO	[*Lee et al.*, 2006b]

[a] Rendements du 4-hydroxy-4-méthyl-5-hexène-1-al et du 2-éthenyl-2-méthyl-5-hydroxytétrahydrofurane (isomère cyclique) ;
[b] Possible contribution de l'acide acétique ;
[c] Possible contribution du glycolaldéhyde.

Les études antérieures ont toutes été réalisées en présence de NO_X. Ce travail constitue donc la première détermination des rendements de formation des produits en absence de NO_X. Les rendements reportés par *Shu et al.* [1997] sont issus du système linalool/CH_3ONO/NO. HONO a été utilisé comme précurseur de OH dans l'étude de *Lee et al.* [2006b] (avec $[linalool]_0/[NO_X] = 1$). Ces auteurs mentionnent la présence du radical NO_3 et de l'ozone, ce

dernier n'apparaissant qu'après 80% de consommation du terpène. Enfin, *Calogirou et Kotzias* [1995] ont introduit NO comme précurseur de radicaux OH (2,3<[linalool]/[NO]<7,1) et ont observé une formation significative d'ozone. Dans ces deux dernières études, l'ozone observé peut contribuer à la consommation de linalool et interférer sur les rendements de formation des produits d'oxydation mesurés.

Globalement les rendements obtenus dans ce travail sont différents de ceux reportés dans la littérature. Au moins deux raisons peuvent être invoquées : (i) la présence ou non de NO_X ; (ii) les interférences liées à la présence de l'ozone et des radicaux NO_3.

L'utilisation de la SAR permet d'estimer les contributions des différents sites d'attaque du radical OH sur le linalool. On trouve que la réaction procède à 96% par addition sur les doubles liaisons -C=C-. L'arrachement d'un atome d'hydrogène constituerait 4% de la réaction. La réaction d'addition de OH sur le linalool procède à 74% sur la double liaison du groupement R-CH=C$(CH_3)_2$ et 22% par réaction d'addition sur la double liaison du groupement R-CH=CH_2. Les schémas réactionnels représentant respectivement l'addition de OH sur R-CH=C$(CH_3)_2$ et R-CH=CH_2 sont donnés sur la Figure 3.24 et la Figure 3.25.

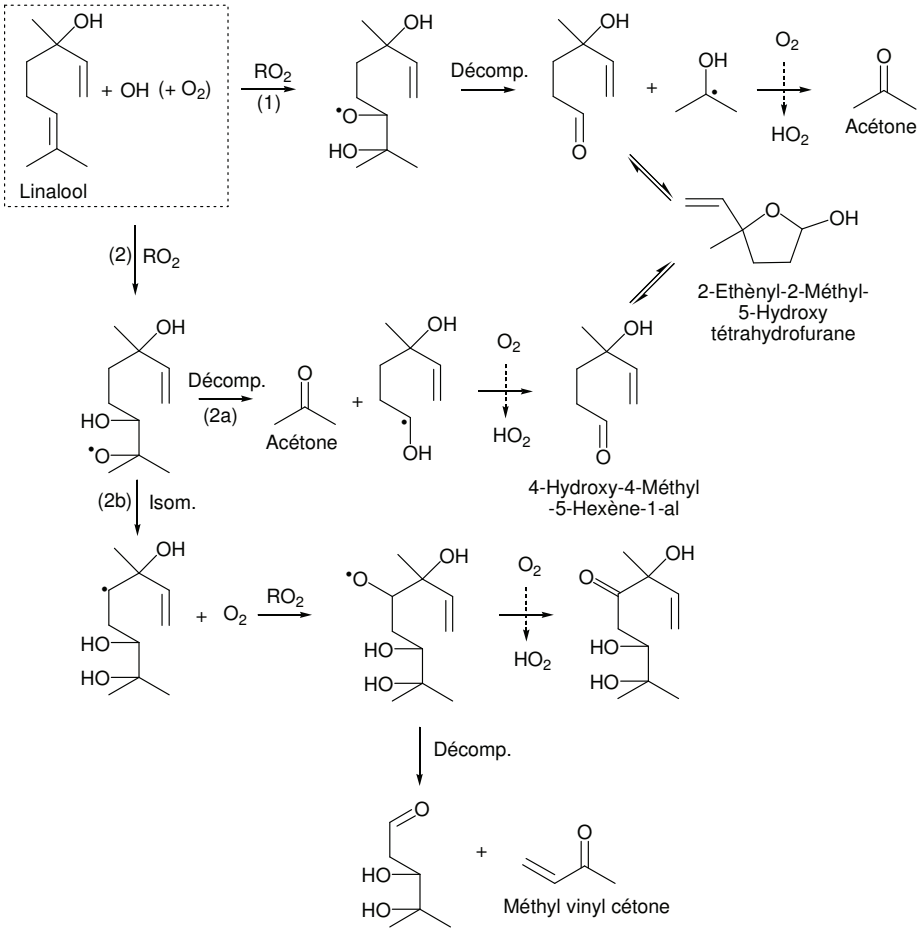


Figure 3.24. Linalool + OH : schéma d'oxydation en absence de NO_X, montrant le mécanisme d'addition des radicaux OH sur le groupement R-CH=C$(CH_3)_2$ (adapté de *Shu et al.* [1997]).

La voie d'addition des radicaux OH qui semble majoritaire mène à la formation de l'acétone par décomposition du radical hydroxyalcoxyle. L'isomérisation de ce dernier menant *in fine* à la formation de la méthyl vinyl cétone semble minoritaire, puisqu'elle n'a pas été identifiée par les analyses IRTF. Cette dernière observation est également appuyée par les analyses par CPG et API-MS de *Shu et al.* [1997].

Le 4-hydroxy-4-méthyl-5-hexène-1-al, co-produit avec l'acétone, en équilibre avec le 2-éthenyl-2-méthyl-5-hydroxytétrahydrofurane, n'a pas été quantifié dans ce travail, dû à l'absence de spectre IRTF de référence. Néanmoins, les bandes IR non identifiées, présentes sur le spectre résiduel (Figure 3.23) pourraient au moins en partie leur être attribuées. Le rendement global de formation a été estimé à 46 ± 11 % par *Shu et al.* [1997] en utilisant IPA/SM/SM et CPG/IRTF-SM-DIF et à 75 ± 10 % par *Lee et al.* [2006b], identifiés par RTP-SM. La 6-méthyl-5-heptène-2-one et le glycolaldéhyde proviennent de l'addition du

radical OH sur le groupement terminal R-CH=CH_2 selon la séquence de réactions présentée ci-dessous (Figure 3.25).

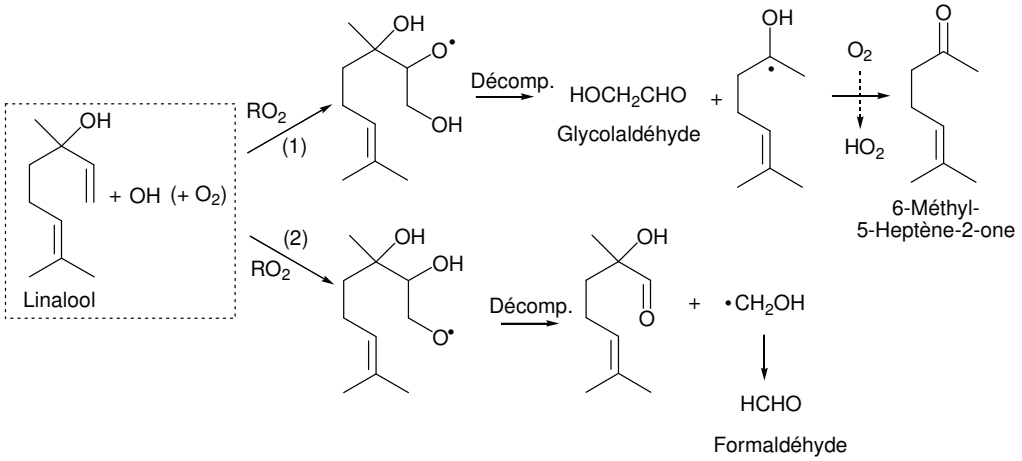


Figure 3.25. Réaction linalool + OH : schéma d'oxydation en absence de NO_X, montrant le mécanisme d'addition des radicaux OH sur le groupement terminal R-CH=CH_2.

L'addition du radical OH suivie de la réaction avec O_2 mène à la formation de deux radicaux β-hydroxyperoxyles. Puis par réaction avec RO_2, ces derniers sont convertis en radicaux dihydroxyalcoxyles selon les voies (1) et (2). D'après *Shu et al.* [1997], la voie (1) est favorisée par rapport à la voie (2). Ceci est confirmé dans cette étude par le faible rendement de formation du formaldéhyde, estimé inférieur à 1%, faisant de la voie (2) une voie très minoritaire devant la voie (1). Il est à noter que le produit carbonylé insaturé issu de la voie (2), $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(OH)(CH_3)CH_3$, n'a pas été observé par les analyses CPG et API/MS de *Shu et al.* [1997]. La décomposition du radical alcoxyle issue de la voie (1) conduit à la formation de glycolaldéhyde (17%) et du radical $(CH_3){=}CH(CH_2)_2C(OH)CH_3$. Ce dernier réagit rapidement avec O_2 pour former la 6-méthyl-5-heptène-2-one (~ 15%).

Les formations du glycolaldéhyde et de la 6-méthyl-5-heptène-2-one suggèrent que l'addition des radicaux OH sur le groupement R-CH=CH_2 représente ~32% de la réactivité du linalool. Ce résultat est en accord (avec les incertitudes associées) avec celui obtenu dans la partie cinétique (Section 3.1.2), où la réactivité du groupement R-CH=CH_2 a été estimée à 40%.

3.3 Etude de la formation des aérosols organiques secondaires

Lors des études mécanistiques des réactions de OH avec les trois alcools insaturés (3-méthyl-1-pentène-3-ol, 6-méthyl-1-heptène-2-ol et linalool), nous avons suivi la formation

des AOS. Par ailleurs, la formation des AOS issus de la 6-méthyl-5-heptène-2-one (produit d'oxydation du linalool) a été également étudiée.

La concentration des particules générées au cours de la réaction a été suivie avec un SMPS (débit de dilution : 1,5 L min^{-1} et débit d'échantillonnage : 0,15 L min^{-1}) pour couvrir une gamme de diamètres de particules allant de 20 à 1000 nm. Les concentrations massiques des AOS sont calculées à partir des distributions en nombre de particules, en admettant que les particules sont sphériques avec une densité équivalente à 1 g cm^{-3}. Le temps d'acquisition du SMPS a été fixé à 5 minutes, tout comme celui de l'IRTF utilisée pour le suivi des réactifs. La concentration des particules résiduelles avant réaction a été également mesurée avec le SMPS ($N < 50$ # cm^{-3} et $M_0 < 0{,}1$ μg m^{-3}).

L'emploi d'une source de radicaux OH en absence de NO_X permet d'éviter toute formation d'ozone et de radicaux nitrates dans le milieu réactionnel, qui sont susceptibles de réagir avec les composés insaturés. Une seule lampe a été allumée (sauf une expérience conduite avec deux lampes) afin de réduire l'influence des radiations UV sur le taux de formation en AOS [*Presto et al.*, 2005a] et de limiter les variations de température. Une augmentation de l'humidité relative de 2 à 4,5% a été observée lors de l'introduction de H_2O_2 dans l'enceinte réactionnelle, diminuant au cours du temps par l'introduction d'un débit d'air de dilution.

3.3.1 Taux de formation en nombre des particules

La formation des AOS a été observée quelques minutes (de 5 à 20 minutes) après irradiation des mélanges composé-H_2O_2-Air. Un exemple typique du profil temporel de concentration en nombre pour l'oxydation du 3-méthyl-1-pentène-3-ol par les radicaux OH est donné par la Figure 3.26.

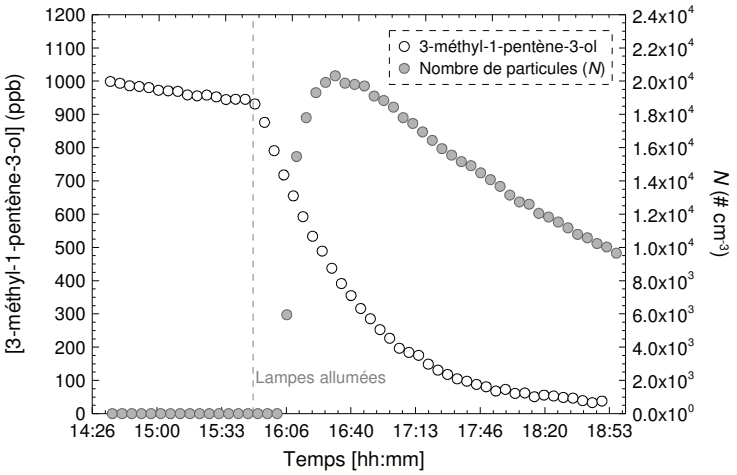


Figure 3.26. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : formation d'aérosols organiques secondaires.

La formation significative d'aérosols montre la capacité de ces composés à générer des particules par réaction avec OH. Typiquement, la concentration augmente rapidement et atteint un maximum dès les premiers instants de la réaction. Puis, le nombre total en nombre diminue au cours du temps de manière significative dû aux processus physiques tels que la coagulation à laquelle la perte aux parois.

Pour l'ensemble des composés étudiés, la formation des premières particules a démarré après 6 minutes pour deux lampes allumées et 16-17 minutes avec seulement une lampe. La concentration en nombre de particules dépend essentiellement de la vitesse de réaction initiale et de la structure moélculaire du COV précurseur. Les Figure 3.27 à Figure 3.34 montrent les profils de distribution des particules mesurés pour chacune des espèces. Les profils de distribution ainsi que les surfaces sont donnés pour chacune des espèces avec une vitesse de réaction initiale proche de $v \sim 4 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}, permettant de comparer l'efficicité de formation en AOS.

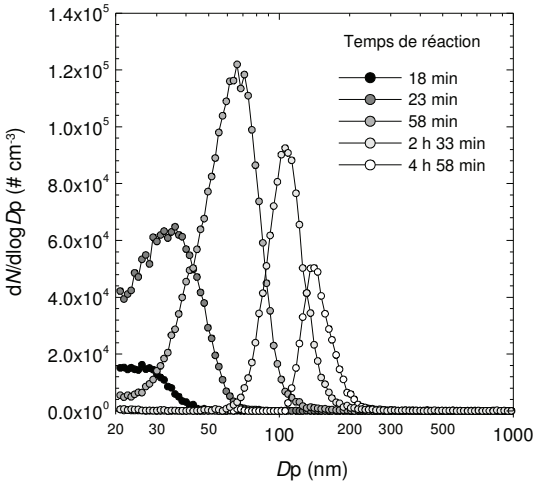


Figure 3.27. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : profils des distributions en nombre de particules (nombre de particules (#) par cm^3, d*N*/dlog*D*p) avec $v = 3{,}5 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}.

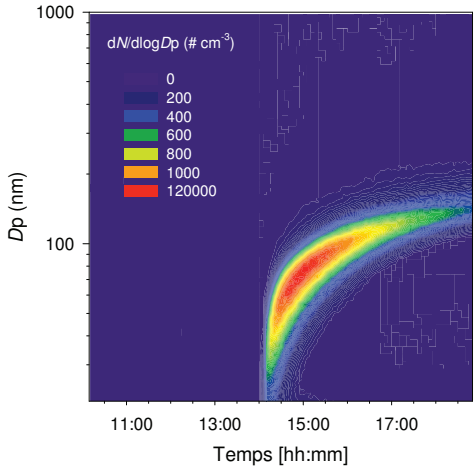


Figure 3.28. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : représentation surfacique en nombre de la population des AOS formés au cours du temps.

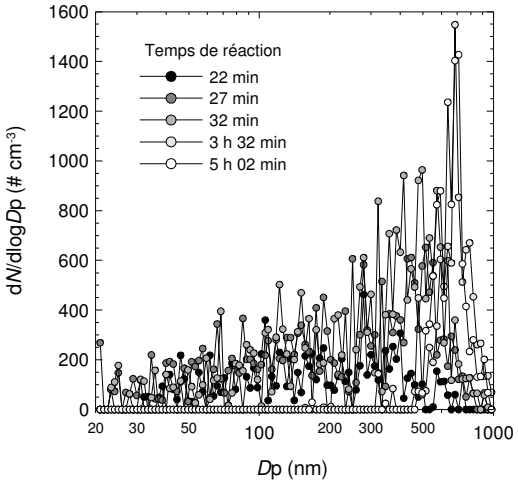


Figure 3.29. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : profils des distributions en nombre de particules (nombre de particules (#) par cm^3, d*N*/dlog*D*p) avec $v = 3{,}6 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}.

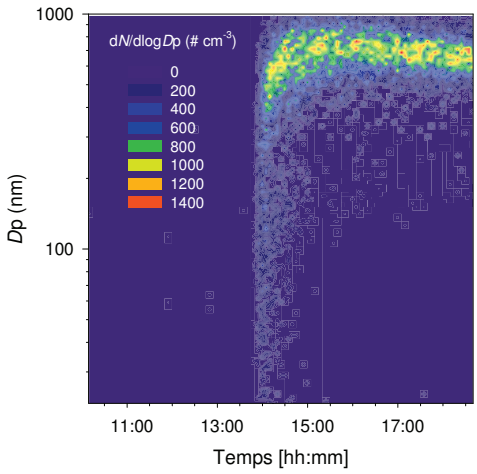


Figure 3.30. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : représentation surfacique en nombre de la population des AOS formés au cours du temps.

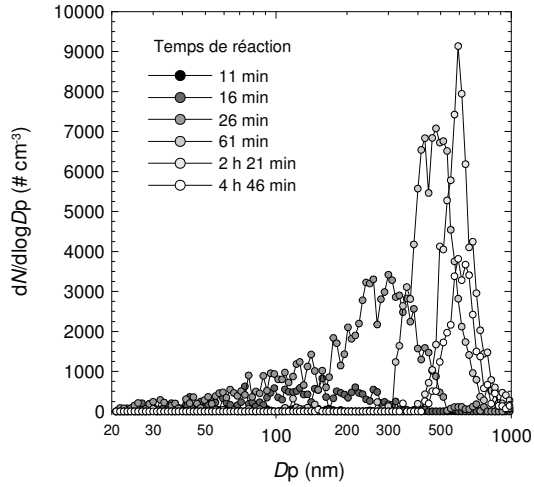


Figure 3.31. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH : profils des distributions en nombre de particules (nombre de particules (#) par cm^3, d*N*/dlog*D*p) avec $v = 4{,}1 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}.

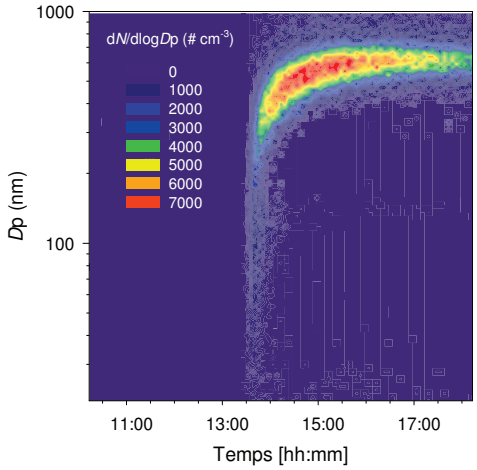


Figure 3.32. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH : représentation surfacique en nombre de la population des AOS formés au cours du temps.

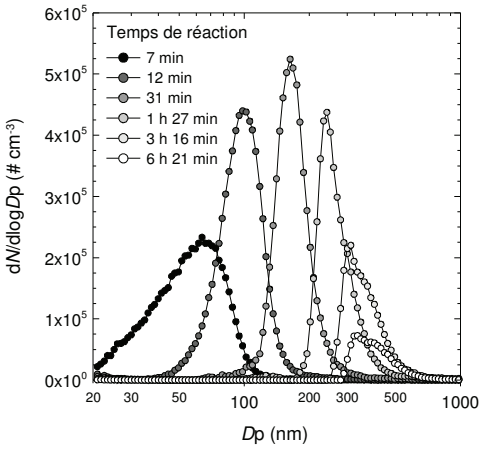


Figure 3.33. Réaction linalool + OH : profils des distributions en nombre de particules (nombre de particules (#) par cm^3, d*N*/dlog*D*p) avec $v = 5{,}2 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}.

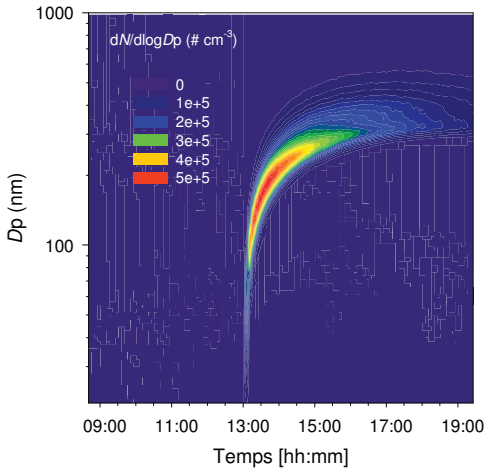


Figure 3.34. Réaction linalool + OH : représentation surfacique en nombre de la population des AOS formés au cours du temps.

Comme l'indiquent les Figures 3.27 à 3.34, l'oxydation de molécules structurellement proches semble montrer des profils de distribution en nombre très différents. Néanmoins, les profils de distribution en taille issus de l'oxydation de ces COV montrent une distribution avec un seul mode. Ceci peut indiquer que les aérosols organiques secondaires sont issus d'une seule source. En fin de réaction, les d_{mode} (diamètre au mode de la distribution) obtenus pour les différents composés sont de 141 nm pour le 3-méthyl-1-pentène3-ol et de 704 et 610 nm, respectivement pour le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et la 6-méthyl-5-heptène-2-one. Les particules générées par l'oxydation du 6-méthyl-5-heptène -2-ol et de la 6-méthyl-5-heptène-2-one sont de taille 4 à 5 fois plus importantes que celles générées par le 3-méthyl-1-pentène-3-ol et 2 à 3 fois plus par rapport au linalool. Le Tableau 3.11 récapitule les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus sur l'étude du taux de formation en nombre d'AOS pour la réaction de ces composés avec OH.

Tableau 3.11. Réactions OH + COV : formation des AOS à T= 297 ± 2 K.

Exp.	$[COV]_0$ molécule cm^{-3} ($\times 10^{-13}$)	$[OH]_0$ molécule cm^{-3} ($\times 10^{-6}$)	Vitesse de réaction molécule cm^{-3} s^{-1} ($\times 10^{-9}$)	Nombre de lampes allumées	Temps de réaction heures	Délai de formation des particules minutes	d_{mode} nm	N_{MAX} # cm^{-3}
3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH								
1	4,5 ± 0,1	6,81	19 ± 2	2	3,6	6	279	$8,70 \times 10^3$
2	2,29 ± 0,07	4,93	7,0 ± 0,7	1	3,1	16	163	$2,03 \times 10^4$
3	1,16 ± 0,03	4,83	3,5 ± 0,3	1	6	17	141	$3,90 \times 10^4$
6-méthyl-1-heptène-2-ol + OH								
1	4,20 ± 0,08	0,91	3,9 ± 0,4	1	5	16	704 ± 58	394
2	4,8 ± 0,1	0,79	3,9 ± 0,4	1	5,5	21	835 ± 136	100
3	2,65 ± 0,05	3,06	8,4 ± 0,8	1	5,5	9	699 ± 145	261
6-méthyl-5-heptène-2-one + OH [a]								
1	4,39 ± 0,09	0,59	4,1 ± 1,1	1	4,9	11	610 ± 19	$1,61 \times 10^3$
Linalool + OH								
1	4,2 ± 0,2	0,77	5,2 ± 1,5	1	6,4	< 5	329 ± 6	$1,08 \times 10^5$
2	2,11 ± 0,08	0,59	2,0 ± 0,6	1	6,3	< 5	222 ± 4	$5,70 \times 10^4$

[a] La vitesse de réaction pour la réaction de la 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH a été calculée avec une constante de vitesse k = (1,57± 0,39) × 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} [*Smith et al.*, 1996]. L'incertitude sur la vitesse de réaction initiale provient principalement de l'incertitude sur la constante de vitesse de réaction du composé avec OH.

Le nombre maximum de particules obtenu lors de chaque expérience est exprimé en fonction de la vitesse de réaction initiale du composé avec OH et reporté sur la Figure 3.35.

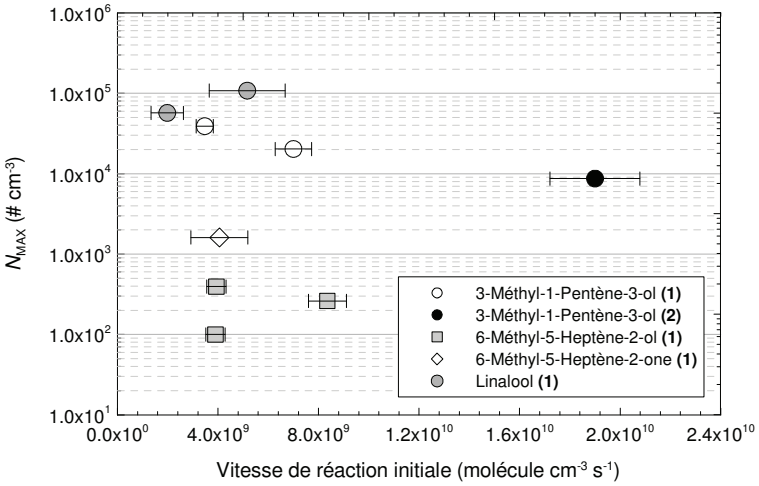
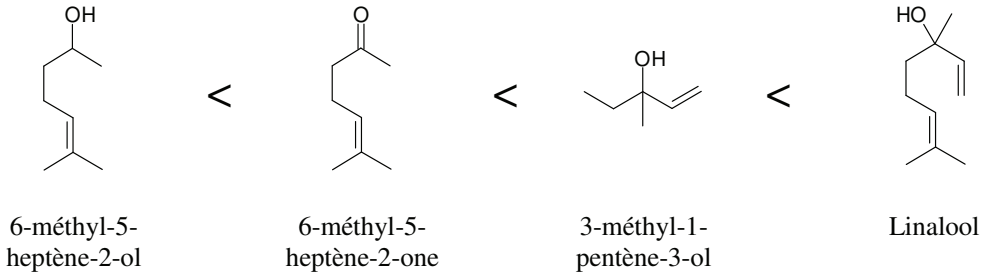


Figure 3.35. Nombre maximum de particules formées en fonction de la vitesse de réaction d'oxydation initiale. Les chiffres entre parenthèses, (1) ou (2), indiquent le nombre de lampes UV allumées lors de l'expérience.

La Figure 3.35 montre que, dans les conditions expérimentales du présent travail, le linalool est le plus important précurseur en AOS parmi les COV étudiés alors que le 6-méthyl-5-heptène-2-ol est celui qui en forme le moins suite à la réaction avec les radicaux OH. Nos observations semblent indiquer qu'on peut classer les composés étudiés par ordre croissant dans le sens de production en nombre de particules :



Il apparaît également que le diamètre des particules formées est de taille plus importante pour le 6-méthyl-5-heptène-2-ol avec D_{mode} autour de 700-830 nm et la 6-méthyl-5-heptène-2-one (D_{mode} ~ 610 ± 19 nm). De plus, le diamètre des particules formées par le linalool (D_{mode} ~ 300 nm) se rapproche davantage de celui des particules formées par le 3-méthyl-

1-pentène-3-ol (D_{mode} ~ 141-279 nm). En relation avec la structure du linalool, cette observation laisserait supposer que la formation des particules proviendrait des deux sites d'attaque -CH=CH_2 et -CH=C(CH_3)$_2$ du linalool avec une contribution plus importante du premier site.

3.3.2 Rendement massique en AOS

Les expériences conduites ont aussi permis de déterminer les rendements massiques en AOS, ils ont été calculés à partir de la concentration totale en masse d'aérosols formés M_0 (μg m^{-3}) en fonction de la concentration des alcools insaturés consommés Δ[alcools] (μg m^{-3}) au cours de la réaction. Les concentrations massiques en AOS sont obtenues à partitr des concentrations volumiques en admettant une densoté de 1 g cm^{-3} et des particules sphériques. Des exemples de profils de formation des AOS superposés à la fraction massique de composé consommé sont présentés sur les Figure 3.36, Figure 3.38, Figure 3.40 et Figure 3.42, respectivement pour le 3-méthyl-1-pentène-3-ol, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol, le 6-méthyl-5-heptène-2-one et le linalool. Les profils des composés et des AOS montrés ici (Figure 3.36 à Figure 3.43) ont été corrigés des pertes par dilution et aux parois.

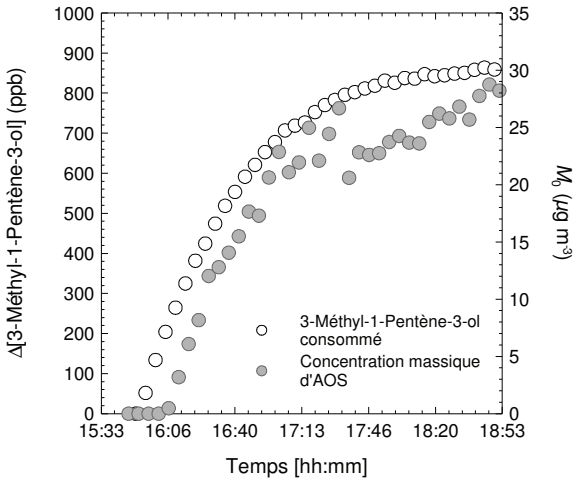


Figure 3.36. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : profils temporels de la consommation du 3-méthyl-1-pentène-3-ol et de la concentration massique d'AOS (M_0).

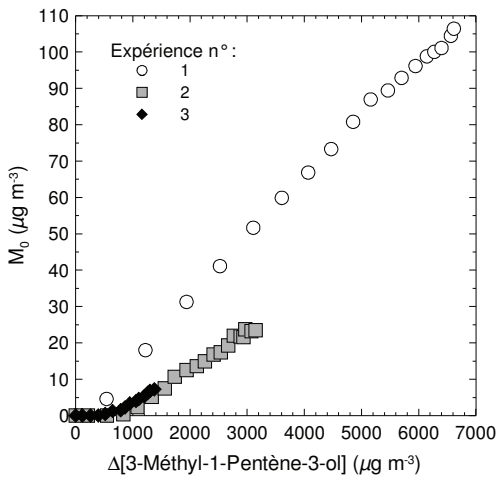


Figure 3.37. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé à 299 ± 1 K.

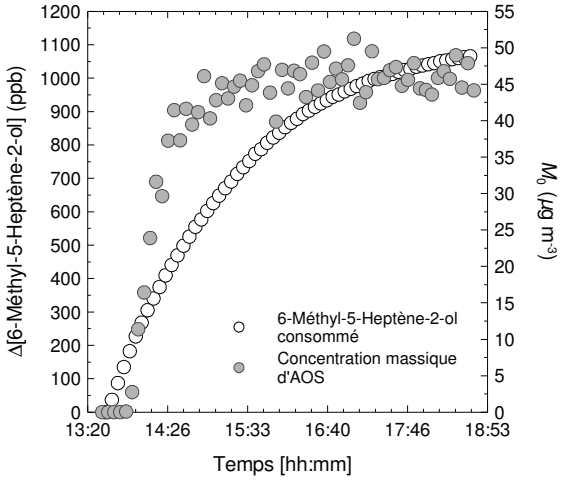


Figure 3.38. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : profils temporels de la consommation du 6-méthyl-5-heptène-2-ol et de la concentration massique d'AOS (M_0).

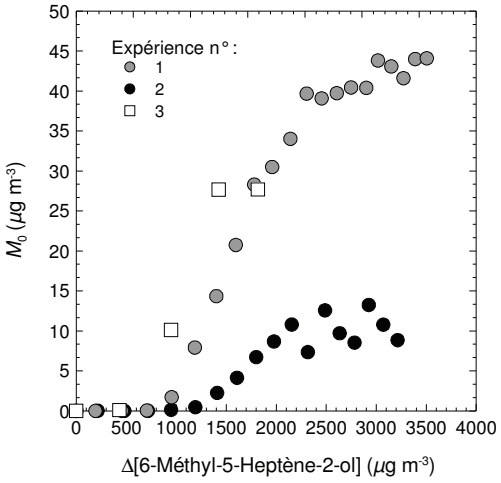


Figure 3.39. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé à 298 ± 1 K.

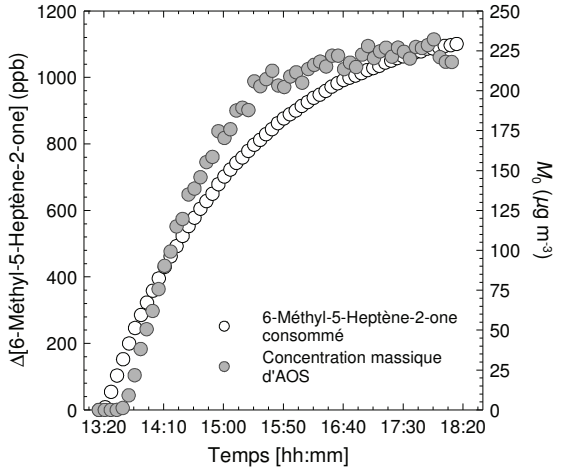


Figure 3.40. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH : profils temporels de la consommation du 6-méthyl-5-heptène-2-one et de la concentration massique d'AOS (M_0).

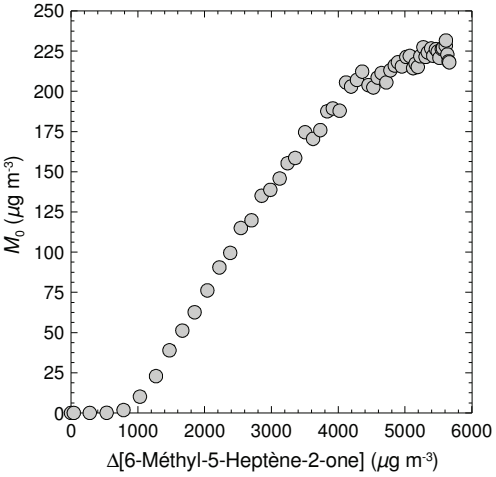


Figure 3.41. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH : formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé à 298 K.

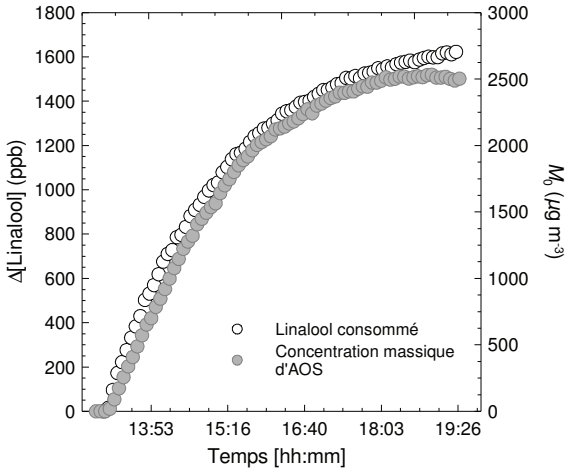


Figure 3.42. Réaction linalool + OH : Profils temporels de la consommation du linalool et de la concentration massique d'AOS (M_0).

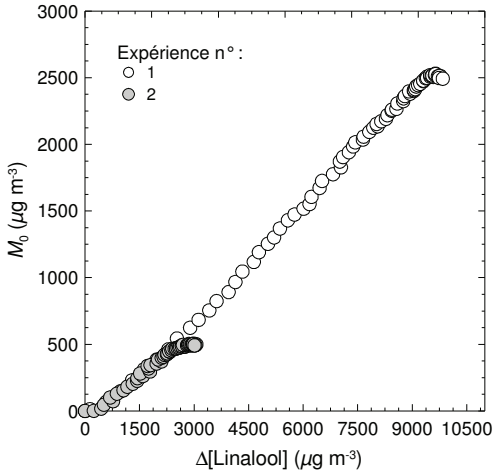


Figure 3.43. Réaction linalool + OH : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé à 298 ± 1 K.

Les rendements en AOS sont obtenus en appliquant une droite de régression sur les points expérimentaux issus du tracé $M_0 = f(\Delta[\text{Alcool}])$. Les points inclus dans l'estimation du rendement sont pris à partir du moment où la consommation en AOS est détectable. La pente de cette droite permet d'extraire le rendement avec une incertitude de 1σ. L'ensemble des rendements massiques de formation des AOS à partir des alcools insaturés étudiés dans ce travail est résumé dans le Tableau 3.12.

Tableau 3.12. Réactions COV + OH : rendements massiques de formation en AOS à 297 ± 2 K et HR < 4,5%.

Exp.	$[COV]_0$ ppb	$[OH]_0$ molécule cm^{-3}	Δ[COV] ppb	Δ[COV] $\mu g\ m^{-3}$	ΔM_0 $\mu g\ m^{-3}$	Rendement %
3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH[a]						
1	1834 ± 55	$6,8 \times 10^6$	1751 ± 112	7149 ± 455	108 ± 1	1,74 ± 0,02
2[a]	931 ± 28	$4,9 \times 10^6$	852 ± 59	3478 ± 240	27 ± 1	1,08 ± 0,03
3[a]	471 ± 14	$4,8 \times 10^6$	441 ± 31	1801 ± 127	18 ± 1	0,83 ± 0,05
6-méthyl-1-heptène-2-ol + OH						
1	1711 ± 34	$9,1 \times 10^5$	1055 ± 30	5514 ± 375	46 ± 1	2,8 ± 0,1
2	1953 ± 39	$7,9 \times 10^5$	1081 ± 23	5670 ± 358	10 ± 2	1,09 ± 0,04
3	1074 ± 21	$3,1 \times 10^6$	1072 ± 23	5638 ± 342	30 ± 1	3,68
6-méthyl-5-heptène-2-one + OH						
1	1784 ± 36	$5,9 \times 10^5$	1097 ± 44	5663 ± 227	222 ± 5	6,5 ± 0,1
Linalool + OH						
1	1330 ± 53	$7,6 \times 10^5$	1199 ± 59	7572 ± 370	2513 ± 11	34,2 ± 0,6
2	861 ± 34	$5,9 \times 10^5$	473 ± 26	2990 ± 161	498 ± 4	22,4 ± 0,4

[a] Les profils des AOS obtenus lors des expériences 2 et 3 ont été corrigés par la constante de perte en aérosols obtenu lors de l'expérience n°1.

Le rendement de formation en AOS obtenu pour le 3-méthyl-1-pentène-3-ol est de 1-2 % et celui du 6-méthyl-5-heptène-2-ol est de l'ordre de 1-4 %. Pour sa part, le linalool atteint un rendement de 22-34%. Cependant, bien que le rendement de formation de ce dernier paraisse très important, des expériences complémentaires, à des valeurs de M_0 plus faibles, sont nécessaires afin de déterminer ce rendement plus précisément. L'unique expérience conduite sur la 6-méthyl-5-heptène-2-one indique un rendement de formation de l'ordre de 6%.

3.3.3 Comparaison avec la littérature

Les seules études reportées dans la littérature sur les composés étudiés ici concernent le linalool. Les rendements en aérosols obtenus à partir de l'oxydation du 3-méthyl-1-pentène-3-ol sont de l'ordre de 2%. Le 3-méthyl-1-pentène-3-ol peut être comparé avec un composé similaire, le 2-méthyl-3-butène-2-ol ($(CH_3)_2C(OH)CH{=}CH_2$) dont le rendement de formation en AOS a été mesuré en absence de NO_X par *Chan et al.* [2009], à ~ 0,1%, alors que *Carrasco et al.* [2007] n'ont pas observé d'AOS. De même, la réaction de OH avec le 6-méthyl-5-heptène-2-ol conduit à un faible rendement en AOS en absence de NO_X (~ 4%).

Les études antérieures sur la formation des AOS à partir de la réaction de OH avec le linalool ont été réalisées en présence de NO_X. Les valeurs de rendement obtenus varient de 4 à 18% avec 4-10% (T= 314-322 K) [*Hoffmann et al.*, 1997], 18% (T=295 K et HR = 40%) [*Varutbangkul et al.*, 2006] et 5,6% (T = 312,4K et HR = 5%) [*Griffin et al.*, 1999a]. Il est important de mentionner que dans la plupart des systèmes étudiés réalisés en présence de NO_X, la formation d'ozone et NO_3 a été reporté. Les réactions de ces deux oxydants avec les alcools insaturés représentent également une source d'AOS importante. Dans la présente étude, conduite dans des conditions différentes, le rendement mesuré est de 22-35%. Toutefois, davantage d'expériences dans des conditions proches des conditions atmosphériques sont nécessaires (e.g. faibles concentrations initiales, humidité relative) pour évaluer la contribution réelle du linalool à la formation d'aérosols organiques secondaires.

Chapitre 4

Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec O_3

4 Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec O_3

La première partie est consacrée aux études cinétiques des réactions de O_3 avec une série de COV insaturés (myrcène, ocimène et α-farnesène, linalool, 6-méthyl-5-heptène-2-ol et 3-méthyl-1-pentène-3-ol). La deuxième partie est dédiée à l'identification et la quantification des produits de dégradation en phase gazeuse issus de ces réactions. Dans la troisième partie, on présente les rendements de formation des aérosols organiques secondaires mesurés. Les résultats obtenus seront discutés et des mécanismes réactionnels proposés.

4.1 Détermination des constantes de vitesse des réactions COVB + O_3

Les constantes de vitesse des réactions d'ozonolyse ont été mesurées en utilisant la grande chambre de simulation de l'ICARE. Le traitement et l'analyse des données pour extraire les constantes de vitesse à partir des méthodes absolue et relative ont été présentés dans le Chapitre II.

4.1.1 Résultats

4.1.1.1 Cinétique absolue

Les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique, T = 294 ± 4 K et avec des concentrations initiales : $[COVB]_0 = (0,7\text{-}12,8)\times10^{13}$ molécule cm^{-3} (0,275 - 5,2 ppm) et $[O_3]_0 = (0,07 - 8,19) \times 10^{13}$ molécules cm^{-3} (27 - 331 ppb). Les constantes de vitesse ont été déterminées à partir d'une série de 5 à 10 expériences par composé. Certaines expériences ont été conduites en présence d'un piégeur de radicaux OH. Les études avec le 3-méthyl-1-pentène-3-ol et le 6-méthyl-5-heptène-2-ol ont été réalisées en présence de 150-300 ppm de cyclohexane ($k_{OH} = 6,90 \times 10^{-12}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} [*Atkinson*, 2003]) tandis que celles du linalool, du myrcène, de l'ocimène et de l'α-farnesène ont été menées en présence de 50-90 ppm de di-*n*-butyléther ($k_{OH} = (3,30 \pm 0,25) \times 10^{-11}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} [*Harry et al.*, 1999]).

La Figure 4.1 montre un exemple de décroissance de l'ozone en présence du linalool. Les tracés de $ln([O_3]_0/[O_3]_t) = f(t)$ pour différentes concentrations de linalool sont représentés sur la Figure 4.2 .

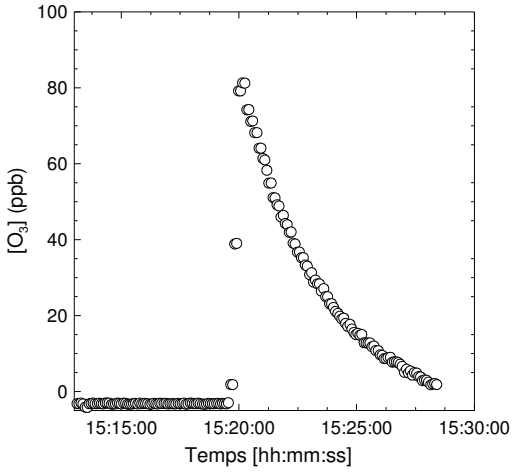


Figure 4.1. Profil de la concentration de l'ozone au cours du temps en présence de [linalool] = 1,45 × 10^{13} molécule cm^{-3} (584 ppb).

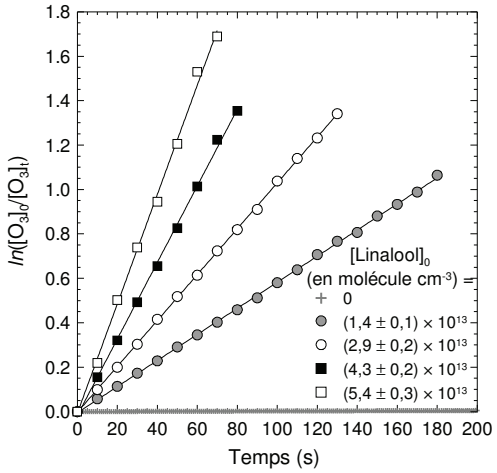


Figure 4.2. Exemples de tracés dans des conditions de pseudo-premier ordre de la concentration de l'ozone au cours du temps pour différentes concentrations de linalool.

Pour toutes les expériences, les COVB ont été ajoutés en premier. En effet, du fait de leur faible pression de vapeur, leur temps d'introduction dans la chambre est plus important que celui de l'ozone. Par conséquent, la constante de perte de l'ozone en absence de composé a été déterminée à partir d'expériences séparées. La moyenne des constantes de perte globale de l'ozone (dilution + parois) est k_0 = (2,5 ± 0,2) × 10^{-5} s^{-1}, avec une constante de perte aux parois de (1,2 ± 0,2) × 10^{-5} s^{-1}. Sa contribution à la décroissance de l'ozone pendant la réaction avec le COVB a été évaluée de 10,5 à 0,06% pour les systèmes les plus réactifs. Le tracé de $ln([O_3]_0/[O_3]_t)$ en fonction du temps a été construit pour chaque expérience pour les différentes concentrations de COVB. La durée d'une mesure cinétique variait de 30 secondes à 3,5 minutes pour tous les COVB, excepté pour le 3-méthyl-1-pentène-3-ol où cette durée atteignait une heure. La constante de vitesse de pseudo-premier ordre, *k*' est déterminée une minute après que l'ozone ait atteint son maximum.

L'introduction du 6-méthyl-5-heptène-2-ol entraîne une faible réponse négative avec le moniteur d'ozone Horiba (APOA-360) (jusqu'à "-8 ppb″ en signal de $[O_3]$). L'introduction d'ozone était donc effectuée lorsque son signal était stabilisé (après environ 15 minutes). Toutes les expériences ont été réalisées en présence d'un excès de cyclohexane.

Pour les expériences linalool/O_3 avec le moniteur Thermo 49C, de légères interférences ont été observées (baisse jusqu'à ″- 3 ppb″ en signal de $[O_3]$). Toutes les expériences ont été menées en présence d'un excès de di-*n*-butyléther. Aussitôt que l'ozone était introduit dans le milieu réactionnel, une baisse significative de celui-ci était observée. Chacune des expériences menées à différentes concentrations de linalool a pu permettre d'estimer *k*'.

Le 3-méthyl-1-pentène-3-ol est le composé le moins réactif avec l'ozone parmi les COVB étudiés. Toutes les expériences ont été conduites avec le moniteur Horiba (APOA-360) en présence d'un excès de cyclohexane, exceptée une où la valeur de k obtenue diffère de 17% de la valeur retenue avec la méthode absolue.

Les cinétiques absolues du myrcène ont été conduites avec le moniteur Horiba (APOA-360). Son introduction n'a entraîné aucune réponse du moniteur d'O_3. Une baisse significative de la concentration d'ozone a été observée en présence de myrcène et une valeur de k' a pu être extraite. Deux expériences ont aussi été conduites en présence d'un excès de di-*n*-butyl éther. Celles-ci donnent des constantes de vitesse qui diffèrent de moins de 20% de celles obtenues en absence de piégeur de radicaux OH.

La détermination des constantes de vitesse de la réaction d'ozone avec l'ocimène et l'α-farnesène s'est relevée difficile dans nos conditions expérimentales à cause des interférences observées avec les deux moniteurs d'ozone utilisés, l'Horiba (APOA-360) et le Thermo Electron (49C). Les Figure 4.3 et Figure 4.4 montrent des exemples de profils de concentrations d'ozones obtenus dans les mêmes conditions avec les deux moniteurs. Des résultats différents, voire contradictoires, ont été obtenus. Par conséquent, nous n'avons retenu aucune valeur pour k(ocimène + O_3) et k(α-farnesène + O_3).

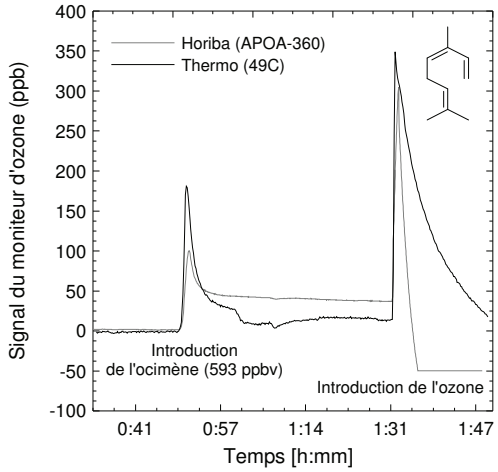


Figure 4.3. Comparaison de deux moniteurs d'ozone (Horiba (APOA-360) et Thermo (49C)) au cours d'une expérience *cis*/*trans*-Ocimène + O_3.

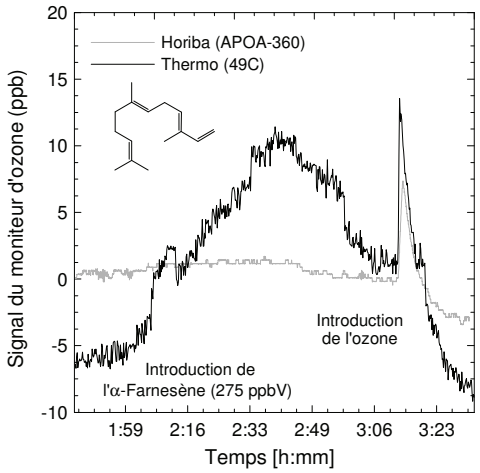


Figure 4.4. Comparaison de deux moniteurs d'ozone (Horiba (APOA-360) et Thermo (49C)) au cours d'une expérience α-farnesène + O_3.

Le Tableau 4.1 récapitule les valeurs des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre (k' – k_0), obtenues dans ce travail ainsi que les conditions expérimentales.

Tableau 4.1. Conditions initiales et résultats obtenus à partir des cinétiques absolues de la réaction d'ozonolyse d'une série de COVB.

COVB	Exp.	([COVB] ± 1σ) / 10^{13} molécule cm^{-3}	$[O_3]$ / 10^{12} molécule cm^{-3}	((k' – k_0) ± 1σ) / 10^{-3} s^{-1}
Myrcène	1	1,31 ± 0,05	1,70	4,52 ± 0,04
	2	1,91 ± 0,08	1,12	7,25 ± 0,05
	3[a]	2,4 ± 0,1	1,45	7,66 ± 0,04
	4	3,0 ± 0,1	1,11	12,7 ± 0,1
	5	3,8 ± 0,2	0,80	16,2 ± 0,3
	6	4,9 ± 0,2	1,24	19,1 ± 0,2
	7	6,7 ± 0,3	0,65	29,0 ± 0,6
	8[a]	6,9 ± 0,3	0,87	27,3 ±0,5
3-méthyl-1-pentène-3-ol	1	3,3 ± 0,2	4,51	0,214 ± 0,002
	2[b]	4,3 ± 0,4	13,9	0,233 ± 0,002
	3[b]	5,4 ± 0,3	2,91	0,303 ± 0,002
	4[b]	7,6 ± 0,4	5,39	0,445 ± 0,002
	5[b]	10,2 ± 0,3	3,22	0,588 ± 0,002
	6[b]	12,8 ± 0,2	8,19	0,703 ± 0,002
6-méthyl-5-heptène-2-ol	1[b]	1,60 ± 0,05	4,80	4,4 ± 1,4
	2[b]	3,60 ± 0,09	4,32	9,1 ± 0,4
	3[b]	4,7 ±0,2	2,26	14,4 ± 0,1
	4[b]	6,05 ± 0,04	1,39	24,7 ± 1,4
	5[b]	6,5 ± 0,7	1,52	18,5 ± 0,2
	6[b]	7,8 ± 0,2	2,10	27,4 ± 1,5
Linalool	1[a]	1,35 ± 0,09	0,72	7,0 ± 0,2
	2[a]	1,4 ± 0,1	1,95	5,85 ± 0,03
	3[a]	2,3 ± 0,1	1,58	8,09 ± 0,06
	4[a]	2,7 ± 0,2	12,5	10,8 ± 0,1
	5[a]	2,9 ± 0,2	1,50	10,32 ± 0,05
	6[a]	3,5 ± 0,2	11,5	12,71 ± 0,08
	7[a]	4,3 ± 0,2	4,19	17,2 ± 0,2
	8[a]	4,9 ± 0,2	1,93	16,8 ± 0,1
	9[a]	5,4 ± 0,3	0,69	24,6 ± 0,5
	10[a]	5,8 ± 0,3	1,56	24,2 ± 0,4

[a] Expériences réalisées en présence de di-n-butyl éther ;
[b] Expériences réalisées en présence de cyclohexane.

Les constantes de pseudo-premier ordre (k'-k_0) sont tracées en fonction des concentrations initiales de COVB (Figure 4.5 à Figure 4.8).

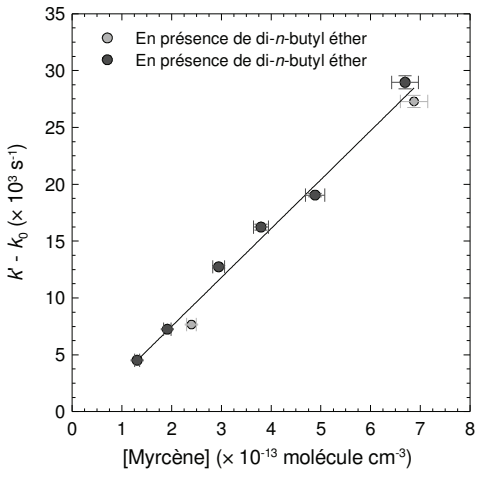


Figure 4.5. Réaction myrcène + O_3 : tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre (r^2 = 0,986).

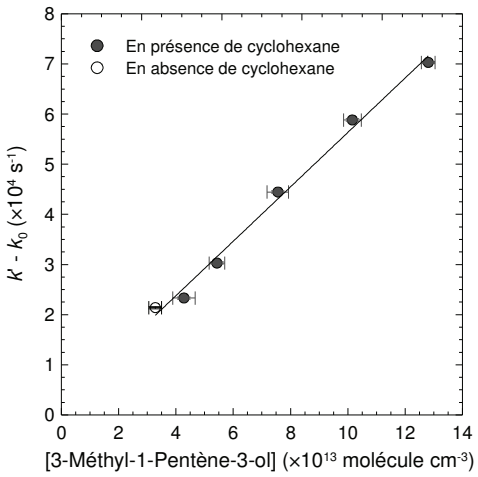


Figure 4.6. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre (r^2 = 0,993).

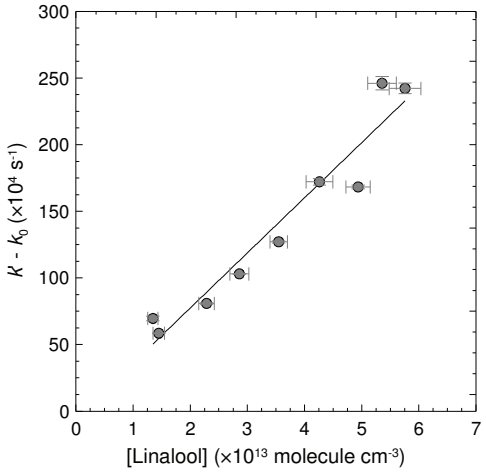


Figure 4.7. Réaction linalool + O_3 : tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre (r^2 = 0,935).

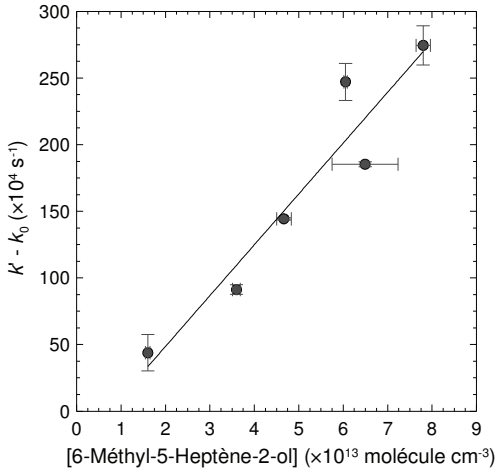


Figure 4.8. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre (r^2 = 0,909).

Les valeurs de *k* sont déduites de ces graphes après tracé des droites par la méthode des moindres carrés. Une linéarité satisfaisante a été obtenue pour l'ensemble des COVB étudiés ($0{,}909 < r^2 < 0{,}993$). En absence et en présence de piégeur de radicaux OH, une bonne reproductibilité des expériences est obtenue, montrant que les radicaux OH, susceptibles

d'être libérés au cours de la réaction d'ozonolyse, n'interfèrent pas sur les mesures de *k*'. Les constantes de vitesse de réaction de O_3 avec les composés étudiés à partir des cinétiques absolues sont les suivantes (en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, à T = 294 ± 4 K et P = 760 Torr) :

Linalool + O_3	$k = (4{,}1 \pm 0{,}4) \times 10^{-16}$
6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3	$k = (3{,}8 \pm 0{,}6) \times 10^{-16}$
3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3	$k = (5{,}4 \pm 0{,}2) \times 10^{-18}$
Myrcène + O_3	$k = (4{,}3 \pm 0{,}2) \times 10^{-16}$

L'erreur sur la constante de vitesse provient de l'incertitude sur la droite de régression et correspond à 1σ.

4.1.1.2 Cinétique relative

Le 3-méthyl-1-pentène-3-ol, le linalool et l'α-farnesène ont été étudiés aussi en cinétique relative. Des tentatives de mesures de constante de vitesse des réactions de O_3 avec les autres composés (myrcène, ocimène et 6-méthyl-5-heptène-2-ol) ont été effectuées mais la réactivité élevée de ces composés vis-à-vis de l'ozone et les difficultés d'analyse par IRTF (en présence du piégeur des radicaux OH) n'ont pas permis d'extraire des valeurs. Les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique et T = 295 ± 1 K. Les composés de référence étaient les suivants : le propène pour le 3-méthyl-1-pentène-3-ol, le butyl vinyl éther et le propyl vinyl éther pour le linalool et le butyl vinyl éther pour l'α-farnesène. Les concentrations initiales allaient de 0,45 à 1,4 ppm pour les COVB et de 0,45 à 2,3 ppm pour les composés de références. Un piégeur de radicaux OH (cyclohexane ou di-*n*-butyt éther) a été également ajouté au milieu réactionnel afin de neutraliser les radicaux OH libérés lors de la réaction d'ozonolyse.

Avant d'introduire l'ozone dans le mélange gazeux, des tests préliminaires ont été conduits sur les COVB étudiés et les composés de référence seuls dans la chambre. Les composés ont été suivis pendant une durée de 30 minutes à une heure dans le but d'observer leur perte totale en absence d'ozone. Les constantes de perte des réactifs (dilution + parois) déterminées étaient : k_P(linalool) = $1{,}6 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_P(3-méthyl-1-pentène-3-ol) = $1{,}6 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_P(α-farnesène) = $4{,}3 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_P(butyl vinyl éther) = $1{,}4 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_P(propyl vinyl éther) = $1{,}6 \times 10^{-5}$ s^{-1} et k_P(propène) = $1{,}5 \times 10^{-5}$ s^{-1}.

Les mesures cinétiques commencent lorsque l'ozone est introduit dans le milieu réactionnel. Les décroissances parallèles des concentrations de COVB et des références sont suivies au cours du temps par analyse IRTF alors que la concentration d'ozone est mesurée avec le moniteur UV. La consommation des réactifs en présence d'ozone est supérieure à 50 %. Le pourcentage dû à la réaction d'ozonolyse par rapport au taux de perte totale (réaction + parois + dilution) était d'au moins 95% pour le linalool. Pour l'α-farnesène, dont la perte aux parois était pourtant plus importante, la réaction avec l'ozone était le processus prédominant et ce pourcentage était d'au moins 98%.

Le tracé de $ln([COVB]_0/[COVB]_t) - k_P(COVB)$ en fonction de $ln([Réf.]_0/[Réf.]_t) - k_P(Réf.)$ permet d'extraire le rapport des constantes de vitesse $k_{COVB}/k_{Réf.}$.

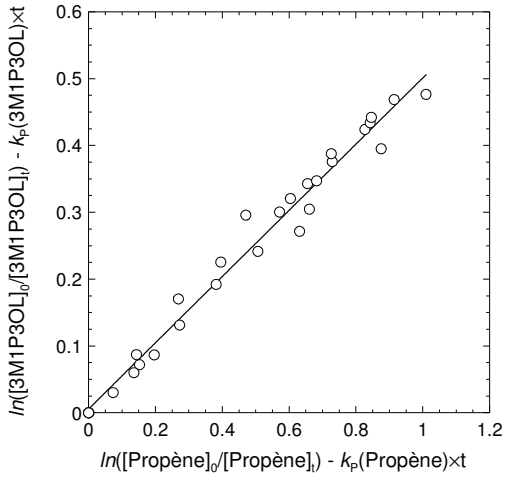


Figure 4.9. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol (3M1P3OL) + O_3 : cinétique relative en présence de propène utilisé comme composé de référence.

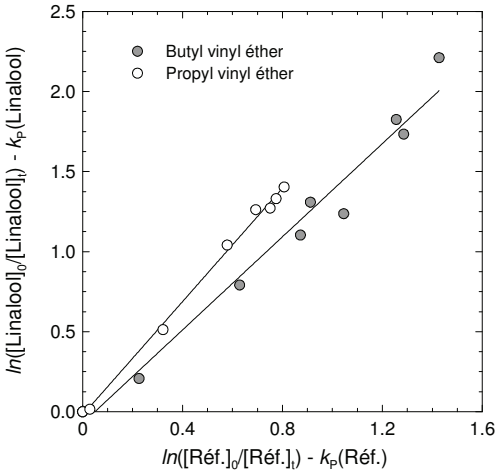


Figure 4.10. Réaction linalool + O_3 : cinétique relative en présence de propyl vinyl éther (PVE) et de butyl vinyl éther (BVE) utilisés comme composés de référence.

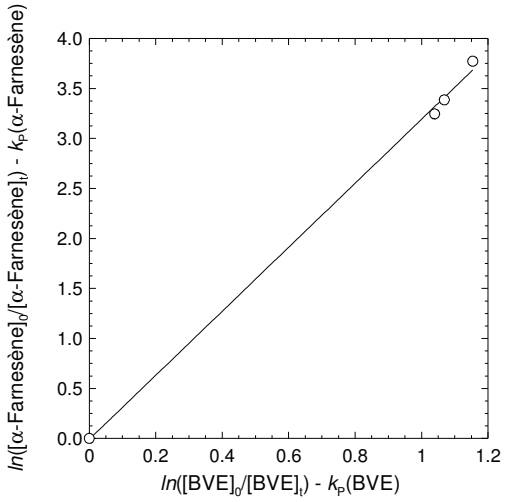


Figure 4.11. Réaction α-Farnesène + O_3 : cinétique relative en présence de butyl vinyl éther (BVE) utilisé comme composé de référence.

Les conditions initiales ainsi que les résultats sont résumés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2. Conditions expérimentales initiales et résultats obtenus à partir des expériences en cinétique relative d'une série de composés par réaction avec l'ozone à 760 Torr et à 295 ± 1 K en présence d'un excès d'un piégeur de radicaux OH.

COVB	$[COVB]_0$ (ppm)	Réf.	$[Réf.]_0$ (ppm)	Nombre d'exp.	$k_{COVB}/k_{Réf.} \pm 1\sigma$	$k_{COVB} \pm 1\sigma$ (cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1})
Linalool[a]	0,82	Butyl vinyl éther	0,45–0,53	2	1,46 ± 0,08	$(3,5 \pm 1,1) \times 10^{-16}$
	0,45	Propyl vinyl éther	0,5	1	1,77 ± 0,04	$(4,3 \pm 0,8) \times 10^{-16}$
					Moyenne	$(3,9 \pm 1,3) \times 10^{-16}$
3-méthyl-1-pentène-3-ol[a]	1,4 – 3,0	Propène	0,9 – 2,2	3	0,50 ± 0,01	$(5,0 \pm 0,6) \times 10^{-18}$
α-Farnesène[b]	0,5	Butyl vinyl éther	0,5	1	3,20 ± 0,09	$(9,0 \pm 2,5) \times 10^{-16}$

[a] Expériences réalisées en présence de di-*n*-butyl éther ;
[b] Expériences réalisées en présence de cyclohexane.

A notre connaissance, les constantes de vitesse du butyl vinyl éther et du propyl vinyl éther n'ont pas été publiées. Cependant le choix de ces composés comme références se justifie par le fait qu'ils facilitaient l'analyse par IRTF et que leurs constantes de vitesse étaient comparables à celles des COVB étudiés. Ces dernières sont issues de la moyenne des valeurs provenant des travaux de thèse de [*Thiault*, 2002] et [*Sadezky*, 2005] et sont respectivement de $(2,4 \pm 0,4) \times 10^{-16}$ et de $(2,8 \pm 0,7) \times 10^{-16}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. L'utilisation d'autres alcènes

(2-méthyl-2-butène et *trans*-2-butène) comme composés de référence avait rendu l'exploitation des spectres IRTF complexe du fait qu'ils absorbent quasiment dans la même région spectrale [*Kourtchev et al.*, 2009]. La constante de vitesse du propène provient de la recommandation IUPAC [*Atkinson et al.*, 2006] : k(propène + O_3)= $(1,0 \pm 0,1)\times10^{-17}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}.

4.1.1.3 Discussion

Les interférences de l'ocimène et du l'α-farnesène observées et décrites plus haut, ne nous ont pas permis de déterminer les constantes de vitesse de la réaction de ces deux composés avec O_3 par la méthode absolue. D'autre part, nos conditions expérimentales et les difficultés d'analyse par IRTF ont rendu difficile la mesure de constantes de vitesse des réactions avec le myrcène, l'ocimène et le 6-méthyl-5-heptène-2-ol avec la méthode relative. L'utilisation d'autres techniques analytiques telles que la CPG-DIP auraient pu faciliter ces déterminations. Cette dernière technique, opérationnelle que récemment dans notre laboratoire, sera utilisée pour compléter ces études.

Les constantes de vitesses des COVB étudiés dans ce travail ainsi que les données existantes de la littérature sont résumées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3. Données de la littérature pour les constantes de vitesse de réaction d'ozonolyse en phase gazeuse avec une série de COVB, à température ambiante et à pression atmosphérique.

COVB	T (K)	k cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}	Référence
Linalool	294 ± 2	$(4,0 \pm 1,3) \times 10^{-16}$	Ce travail[a,b]
	296 ± 2	$(4,4 \pm 1,7) \times 10^{-16}$	[*Atkinson et al.*, 1995][b,c]
	290 ± 4	$\geq (3,160 \pm 0,216) \times 10^{-16}$	[*Grosjean et Grosjean*, 1998b][a]
6-méthyl-5-heptène-2-ol	297 ± 4	$(3,8 \pm 0,6) \times10^{-16}$	Ce travail[a]
3-méthyl-1-pentène-3-ol	295 ± 2	$(5,2 \pm 0,6) \times 10^{-18}$	Ce travail[a,b]
Myrcène	298 ± 1	$(4,30 \pm 0,21) \times 10^{-16}$	Ce travail[a]
	296 ± 2	$(5,0 \pm 2,1) \times 10^{-16}$	[*Atkinson et al.*, 1990b][b,d]
	295 ± 1	$12,5 \times 10^{-16}$	[*Grimsrud et al.*, 1975]
	295	$(4,7 \pm 1,9) \times10^{-16}$	[*Witter et al.*, 2002][b,d]
a-farnesène	295 ± 1	$(9,0 \pm 2,5) \times 10^{-16}$	Ce travail[b]

[a] Conditions de pseudo-premier ordre avec le suivi de O_3 ;
[b] Cinétique relative ;
[c] Constante de vitesse recalculée selon la recommandation IUPAC ([*Atkinson et al.*, 2006]) (Voir texte) ;
[d] Constante de vitesse recalculée selon la recommandation de *Calvert et al.* [2000] (Voir texte).

Pour les constantes de vitesse issues de la littérature et mesurées selon la méthode relative, les valeurs reportées dans le Tableau 4.3 ont été recalculées en utilisant les constantes de vitesse des composés de référence recommandées par l'IUPAC [*Atkinson et al.*, 2006]). Sinon, ce sont les recommandations de *Calvert et al.* [2000] qui ont été utilisées. Les valeurs des constantes de vitesse de référence utilisées seront spécifiées lors de la discussion de chacun des composés ainsi que la méthode de calcul servant à déterminer la nouvelle valeur de *k*.

La constante de vitesse de la réaction linalool + O_3 a été mesurée par les méthodes absolue et relative avec un bon accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes. La valeur retenue dans ce travail est la moyenne des deux déterminations: $k = (4{,}0 \pm 1{,}3) \times 10^{-16}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1}. Notre mesure est en très bon accord avec celle d'*Atkinson et al.* [1995], k(linalool + O_3) = $(4{,}3 \pm 1{,}6) \times 10^{-16}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} obtenue par la méthode relative en utilisant le 2-méthyl-2-butène comme composé de référence et k(2-méthyl-2-butène + O_3) = $(4{,}03 \pm 1{,}41) \times 10^{-16}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} [*Calvert et al.*, 2000] (valeur utilisée par *Atkinson et al.* [1995] : k(2-méthyl-2-butène + O_3) = $(3{,}96 \pm 1{,}39) \times 10^{-16}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1}). Quant à *Grosjean et Grosjean* [1998b], ils ont utilisé la méthode absolue ([linalool]>>[O_3]) et obtiennent seulement une limite inférieure : $k \geq (3{,}15 \pm 0{,}23) \times 10^{-16}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1}. Ce dernier résultat s'expliquerait par la haute réactivité du linalool qui induirait un temps de consommation d'ozone équivalent au temps de réponse du moniteur ultra-violet. Nous proposons une recommandation en se basant sur la valeur obtenue par *Atkinson et al.* [1995] et celle retenue dans ce travail : k(linalool + O_3) = $(4{,}2 \pm 1{,}9) \times 10^{-16}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} à T = 295 ± 3 K et pression atmosphérique.

Ce travail constitue les premières déterminations des constantes de vitesse de la réaction de l'ozone avec le 3-méthyl-1-pentène-3-ol et le 6-méthyl-5-heptène-2-ol.

Les constantes de vitesse de la réaction de O_3 avec le linalool et le 6-méthyl-5-heptène-2-ol sont similaires ($k \approx 4 \times 10^{-16}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1}). Celle avec le 3-méthyl-1-pentène-3-ol n'est que de $k = 5{,}2 \times 10^{-18}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1}, environ 80 fois plus faible. Les deux premiers composés sont caractérisés par la présence d'un groupement R-CH=C(CH_3)$_2$ où l'ozone pourrait procéder majoritairement par addition électrophile. La plus faible réactivité du 3-méthyl-1-pentène-3-ol pourrait être expliquée par le moindre degré de substitution de la double liaison du groupement R-CH=CH_2. Néanmoins, cette valeur est plus faible que celle

reportée par son homologue structurel, le 232MBO (2-méthyl-3-butène-2-ol, CH_2=CHC(OH)(CH_3)CH_3) avec k_{O3} = (1,0 ± 0,2) × 10^{-17} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} [*Atkinson et al.*, 2006]. D'autre part, il se peut qu'un encombrement stérique de la double liaison puisse diminuer la réactivité vis-à-vis de l'ozone.

Toutefois, les résultats expérimentaux indiquent, d'une manière analogue à la réactivité avec les radicaux OH, que :

k(6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3) + k(3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3) ~ k(linalool + O_3)

D'après les valeurs des constantes de vitesse obtenues, la réactivité du groupement R-CH=C(CH_3)$_2$ représente 95% ($k_{6\text{-méthyl-5-heptène-2-ol}}/k_{\text{linalool}}$) de la réactivité du linalool et le groupement terminal représentant les reste ($k_{3\text{-méthyl-1-pentène-3-ol}}/k_{\text{linalool}}$). L'étude de *Shu et al.* [1997] a proposé 97% d'addition de l'ozone sur le groupement R-CH=C(CH_3)$_2$ et 3% sur le groupement R-CH=CH_2, ce qui est en bon accord avec les résultats de cette étude.

Les mesures reportées dans la littérature sur la réactivité du myrcène avec O_3 sont basées sur des travaux menées avec les méthodes relative par [*Atkinson et al.*, 1990b; *Witter et al.*, 2002] et absolue par [*Grimsrud et al.*, 1975]. La valeur issue de ce travail est en bon accord avec celles d'*Atkinson et al.* [1990] et de *Witter et al.* [2002].

Dans l'étude d'*Atkinson et al.* [1990], la constante de vitesse d'ozonolyse du myrcène a été mesurée en parallèle avec le limonène, utilisé comme composé de référence et lui-même étudié en utilisant l'α-pinène comme composé de référence. Les résultats ($k/k_{\text{Réf.}}$ ± (2σ + 10%)) obtenus à 296 ± 2 K par ces auteurs sont les suivants : k(d-limonène + O_3)/k(α-pinène + O_3)= 2,40 ± 0,25, k(myrcène + O_3)/k(d-limonène + O_3)= 2,32 ± 0,28 et k(myrcène + O_3)/k(α-pinène + O_3)= 5,568 ± 1,252. En se basant sur la recommandation IUPAC [*Atkinson et al.*, 2006] où k(α-pinène + O_3) est égale à (9,0 ± 1,8) × 10^{-17} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, la constante de vitesse de réaction d'ozonolyse du myrcène devient égale à (5,0 ± 2,1) × 10^{-16} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. Les travaux reportés par *Witter et al.* [2002] sur la réactivité du myrcène en réacteur à écoulement, en utilisant le 2-méthyl-2-butène comme composé de référence, conduit à k(myrcène + O_3) = (4,8 ± 0,6) × 10^{-16} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. En utilisant la valeur de la constante de vitesse du 2-méthyl-2-butène recommandée par *Calvert et al.* [2000], la constante de vitesse proposée par *ces auteurs* devient k(myrcène + O_3) = (4,7 ± 1,9) × 10^{-16} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. *Grimsrud et al.* [1975] ont obtenu, par la méthode absolue en réacteur à

écoulement, une valeur plus élevée (66%) que les autres déterminations. L'interférence de réactions secondaires pourrait en être la cause.

Ce travail constitue la première détermination de la constante de vitesse de la réaction α-farnesène + O_3. La valeur obtenue, $k = (9{,}0 \pm 2{,}5) \times 10^{-16}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1}, indique une réactivité élevée qui pourrait être expliquée par la présence de quatre doubles liaisons, sites d'addition potentiels de l'ozone dont trois sont au moins triplement substitués.

4.2 Identification et quantification des produits en phase gazeuse de la réaction COVB + O_3

4.2.1 Conditions expérimentales

Les expériences ont été conduites dans les chambres de simulation atmosphérique d'Orléans (3-méthyl-1-pentène-3-ol, le linalool, l'ocimène, le myrcène et l'α-farnesène) et Euphore (6-méthyl-5-heptène-2-ol et myrcène). Elles ont toutes été réalisées en présence d'un excès de cyclohexane (piégeur des radicaux OH, susceptibles d'être libérés lors des réactions d'ozonolyse). Le suivi des concentrations des réactifs et produits était assuré principalement par IRTF sauf dans le cas de l'ocimène où nous avons utilisé un thermodésorbeur couplé à la CPG-SM (Perkin Elmer) pour un nombre limité d'analyses. Les concentrations d'ozone étaient continuellement suivies par des moniteurs spécifiques. Le Tableau 4.4 résume les bandes IR utilisées lors des analyses des données obtenues par IRTF. Les expériences ont été conduites à température ambiante (T = 297 ± 3 K) et à 760 Torr d'air purifié avec une humidité relative inférieure à 5 % dans les expériences menées à Orléans et quatre dans celles conduites à Euphore.

Tableau 4.4. Bandes d'absorption infra-rouge utilisées pour le suivi de la concentration des composés par analyse IRTF.

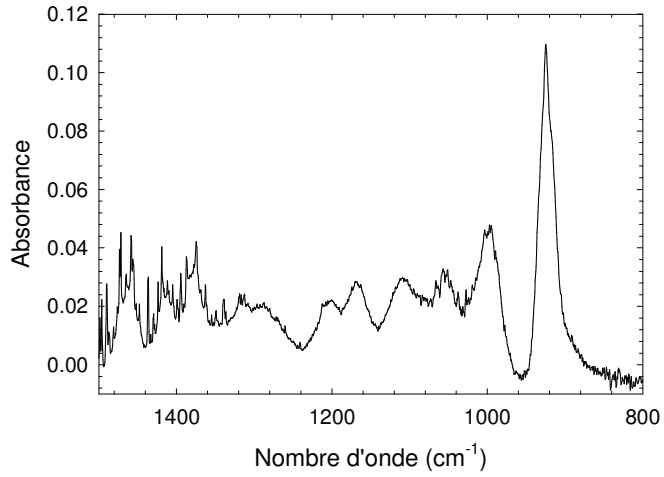
Composé	Région spectrale (cm^{-1})
3-méthyl-1-pentène-3-ol	952 - 873
6-méthyl-5-heptène-2-ol	1145 - 1038
Linalool	952 - 898
myrcène	928 - 871
cis/*trans*-ocimène	924 - 873
α-farnesène	923 - 877

4.2.2 Réaction 3-Méthyl-1-Pentène-3-ol + O_3

4.2.2.1 Résultats

L'étude de la réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 a fait l'objet de trois expériences. Le 3-méthyl-1-pentène-3-ol est ajouté en premier dans le milieu réactionnel, puis le cyclohexane. Ensuite, l'ozone est introduit marquant le début de la réaction. Les analyses par IRTF indiquent la formation de certains produits grâce à leurs spectres étalon. La Figure 4.12 montre des exemples de spectres IRTF du mélange réactionnel avant et après l'ajout du mélange réactionnel constitué du 3-méthyl-1-pentène-3-ol/cyclohexane/air.

(a)



(b)

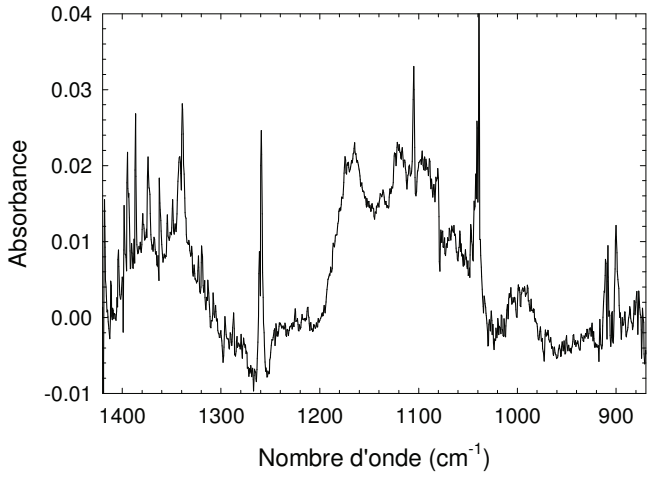


Figure 4.12. (a) Spectre Infra-rouge du mélange 3-méthyl-1-pentène-3-ol/Air. (b) Spectre infra-rouge collecté au cours de la réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3, 1h20min après l'introduction de l'ozone (le cyclohexane, le 3-méthyl-1-pentène-3-ol et l'ozone ont été soustraits du spectre).

Les produits observés sont le formaldéhyde, la 2-butanone et le monoxyde de carbone. L'acide formique a été également identifié mais apparaît comme un produit secondaire. La Figure 4.13 montre un exemple des profils de concentration des réactifs et des produits observés au cours du temps. La Figure 4.14 met en relation la concentration des produits identifiés en fonction de la fraction consommée de 3-méthyl-1-pentène-3-ol permettant ainsi d'extraire leur rendement de formation.

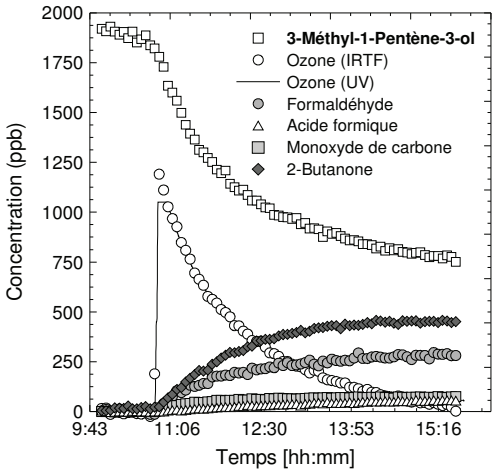


Figure 4.13. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : profils des concentrations (non corrigées) des réactifs et des produits au cours de la réaction (en présence d'un excès de cyclohexane).

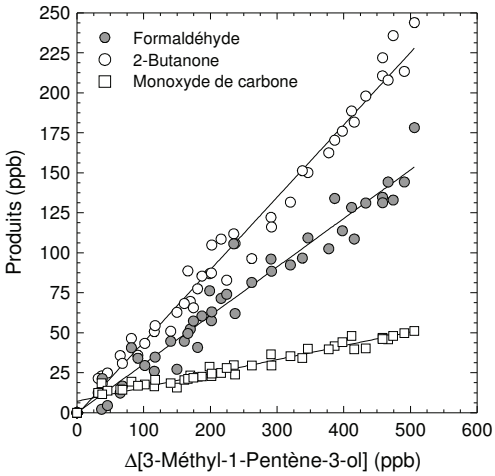


Figure 4.14. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : rendements des produits d'oxydation.

Le Tableau 4.5 liste les conditions expérimentales ainsi que rendements les produits d'oxydation déterminés lors de chaque expérience.

Tableau 4.5. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : conditions initiales et rendements des produits (en présence d'un excès de cyclohexane).

Expériences		1	2	3	Rendements finaux
Conditions initiales					
$[3\text{-méthyl-1-pentène-3-ol}]_0$	ppbv	1822	1051	1397	
$[\text{Ozone}]_0$ (FT-IR)	ppbv	1198	778	1208	
Cyclohexane	ppmv	300 - 330	300 - 330	300 - 330	
Produits					
Formaldéhyde	%	31 ± 2	30 ± 2	26,5 ± 0, 9	29 ± 4
Monoxyde de carbone	%	8,3 ± 0, 4	8 ± 1	8,7 ± 0, 4	8 ± 1
2-Butanone	%	45 ± 1	45 ± 2	48 ± 2	46 ± 3
$\Delta[\text{Ozone}]_{IRTF}/\Delta[\text{3M1P3OL}]_{IRTF}$		1,2 ± 0,1	1,10 ± 0,03	1,08 ± 0,01	1,1 ± 0,2
$\Delta[\text{Ozone}]_{UV}/\Delta[\text{3M1P3OL}]_{IRTF}$		1,02 ± 0,07	1,16 ± 0,04	-	1,1 ± 0,1
$\Delta[\text{Ozone}]_{UV}/\Delta[\text{Ozone}]_{IRTF}$		0,999 ± 0,007	1,01 ± 0,01	-	1,01 ± 0,01
Bilant en carbone	%				*37 ± 2*

Comme le montre le Tableau 4.5, les produits majoritaires sont le formaldéhyde (29%) et la 2-butanone (46%). Le bilan final en carbone est de (37 ± 2)%. L'examen de la stœchiométrie $\Delta[O_3]/\Delta$[3-méthyl-1-pentène-3-ol] conduit à une valeur moyenne de 1,1 ± 0,2. Des expériences complémentaires ont également été menées en absence de cyclohexane. Les rendements de formation des produits pour le formaldéhyde et le monoxyde de carbone, respectivement équivalents à (29 ± 2)% et (7± 1)%, sont équivalents à ceux obtenus avec le cyclohexane. On note cependant une légère baisse du rendement de formation de la 2-butanone à (40 ± 3)%. Un rapport stœchiométrique $\Delta[O_3]/\Delta$[3-méthyl-1-pentène-3-ol] identique de 1,1 ± 0,1, met en évidence une très faible formation des radicaux OH indiquant que les produits observés et leurs rendements sont issus de la réaction d'ozonolyse.

4.2.2.2 Discussion

La Figure 4.15 propose le mécanisme de la réaction du 3-méthyl-1-pentène-3-ol avec l'ozone. La réaction procède par addition électrophile de O_3 sur la double liaison pour former un ozonide primaire, qui se décompose rapidement en $C_2H_5C(OH)(CH_3)CHO$ + $[CH_2OO]^*$ et $[C_2H_5C(OH)(CH_3)CHOO]^*$ et HCHO. Les deux produits carbonylés formés sont le formaldéhyde et le 3-hydroxy-3-méthyl-1-butanal. Cependant, le rendement du 3-hydroxy-3-méthyl-1-butanal n'a pas pu être identifié dans ce travail du fait de l'absence de spectre IR de référence.

La décomposition de l'intermédiaire Criegee issu de la voie de (1) conduit à la formation du 3-hydroxy-3-méthyl-1-butanal et du biradical $H_2C°OO°$ qui évolue ensuite pour former d'autres espèces telles que HCOOH, HCHO, CO_2, CO et OH. Le Criegee issu de la voie (2) conduit au formaldéhyde et au biradical le plus substitué ($CH_3CH_2C(CH_3)(OH)CH°OO°$). Ce dernier évolue pour conduire à plusieurs composés stables comme $CH_3C(O)CH_2CH_3$, $CH_3CH_2C(CH_3)OHCHO$ et $CH_3CH_2C(CH_3)OHC(O)OH$. Dans nos conditions expérimentales, seuls le formaldéhyde et la 2-butanone ont pu être identifiés et quantifiés. Si la 2-butanone est formée uniquement par la voie (2), son rendement indiquerait que cette voie contribuerait au minimum à environ 46 % de la réaction O_3 + 3-méthyl-1-pentène-3-ol. Toutefois, il est à noter que le rendement en formaldéhyde devrait être au minimum du même ordre de grandeur, ce qui n'est pas le cas. Ceci est probablement dû à une consommation de HCHO par d'autres voies non identifiées ici.

L'acide formique est un produit secondaire de la réaction d'ozonolyse. Sa source dans le mécanisme provient de la voie (1) menant à la formation du biradical de Criegee CH_2OO ou

la réaction H_2CO + HO_2. D'autre part, l'absence de radicaux OH peut être expliquée par l'absence d'atome d'hydrogène en annulant la voie hydroperoxyde menant à la formation de radicaux OH et également par la décomposition du biradical de Criegee CH_2OO, faisant de la voie (1), une voie minoritaire dans la décomposition de l'ozonide primaire.

Les produits majoritaires identifiés dans ce travail (formaldéhyde et 2-butanone) indiquent que la voie 2 (formation de IC_2) serait une voie prédominante dans la décomposition de l'ozonide primaire en lien avec la formation du biradical le plus substitué. Toutefois, la quantification du rendement du 3-hydroxy-3-méthyl-1-butanal aurait permis de mieux définir l'importance des différents chemins réactionnels.

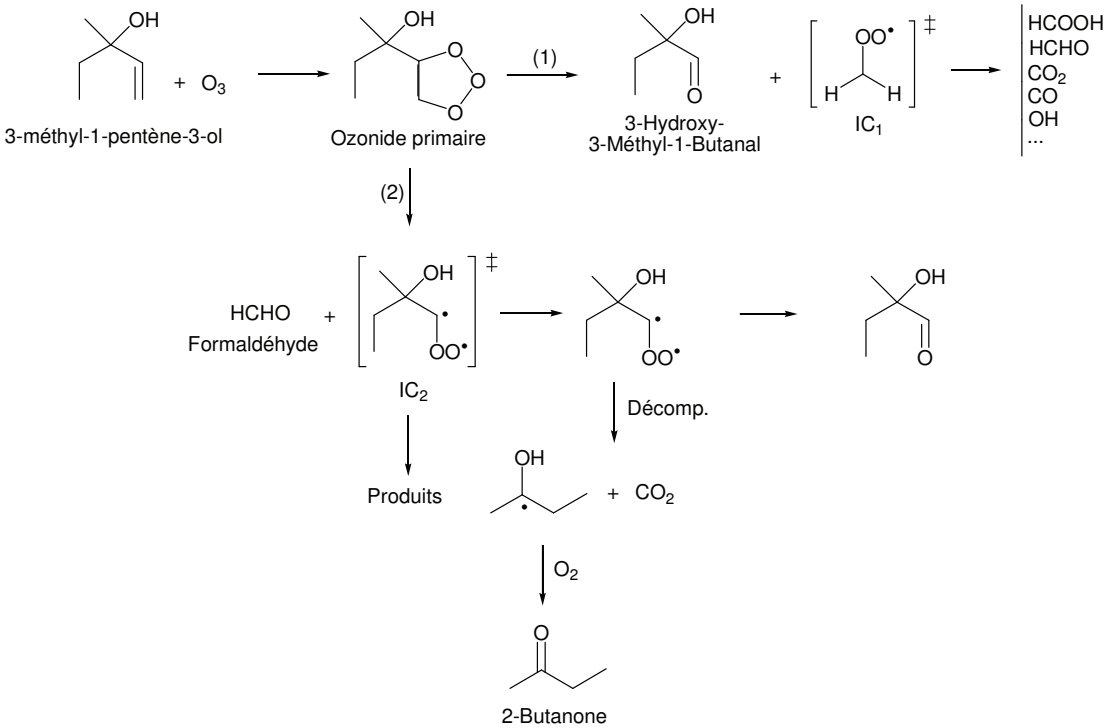


Figure 4.15. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : schéma réactionnel proposé (IC : Intermédiaire de Criegee).

4.2.3 Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3

4.2.3.1 Résultats

Une série de 3 expériences a été réalisée à Euphore. Etant donné sa faible pression de vapeur, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol a été ajouté en premier. Les conditions expérimentales et les

résultats obtenus sont résumés dans Tableau 4.6. L'expérience n°3 a été a été réalisée à plus haute concentration initiale de composé mais avec une introduction d'ozone réalisée en trois fois afin de diminuer la vitesse de consommation du composé. La Figure 4.16 montre des spectres IRTF du mélange 6-méthyl-5-heptène-2-ol/air avant et après l'introduction d'ozone. Comme le montrent le Tableau 4.6 et les Figure 4.17, Figure 4.18 et Figure 4.19, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour extraire les rendements des produits observés.

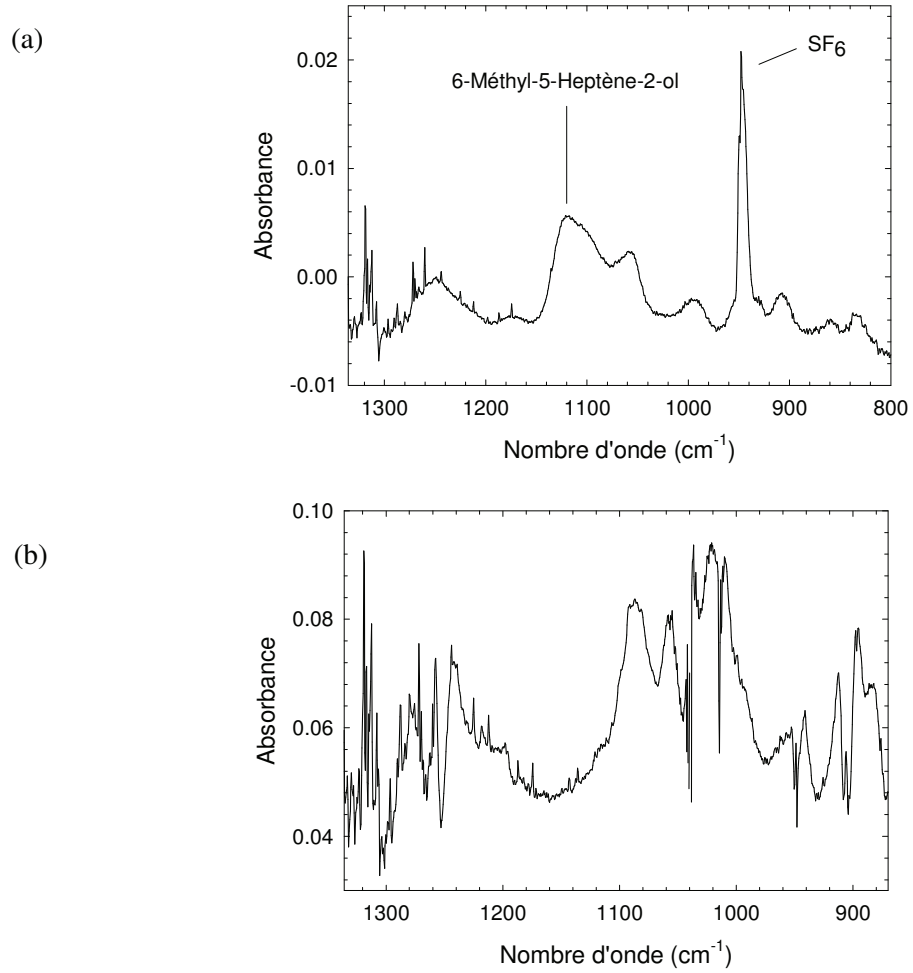


Figure 4.16. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : (a) Spectre Infra-rouge du mélange 6-méthyl-5-heptène-2-ol/Air. (b) Spectre infra-rouge collecté après 1h20 min de réaction (le cyclohexane, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et SF_6 ont été soustraits du spectre).

La Figure 4.17 montre un exemple de profils de concentrations des réactifs et des produits formés au cours de la réaction.

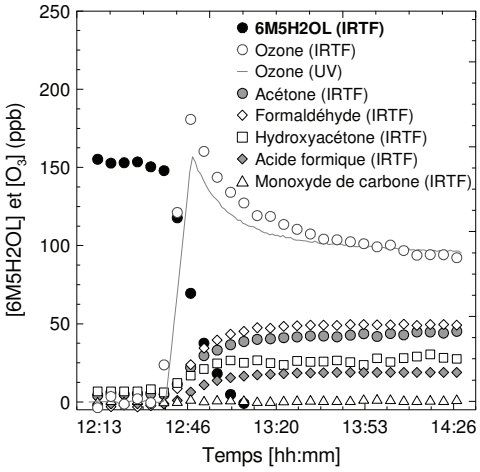


Figure 4.17. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : profils de concentration des réactifs et des produits.

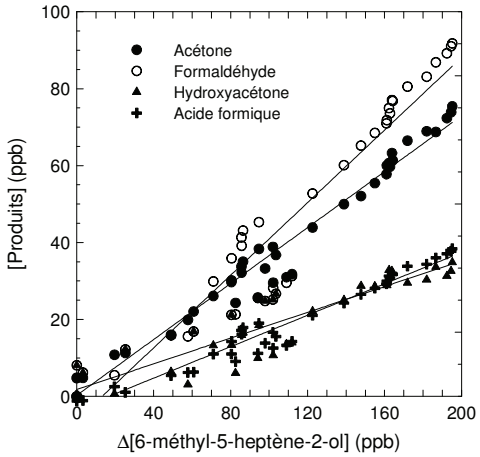


Figure 4.18. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : rendement de formation des produits d'oxydation.

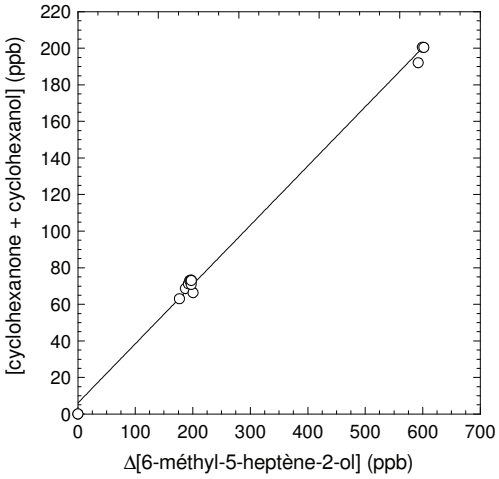


Figure 4.19. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : rendement de formation de cyclohexanone + cyclohexanol en présence d'un excès de cyclohexane.

Les analyses par IRTF, CPG-SM/DPI/ECD et CLHP ont montré la formation de l'acétone, du formaldéhyde, de l'hydroxyacétone, de l'acide formique, et du méthylglyoxal. Comme le 4-hydroxypentanal n'est pas commercialisé, le 4-pentanal a été utilisé comme substitut pour tenter de l'identifier et de le quantifier. Ainsi, le pentanal a été introduit dans la chambre de simulation en fin d'expérience et analysé par CLHP. La quantification du 4-hydroxypentanal a ainsi été faite en considérant que son coefficient de réponse était similaire à celui du pentanal.

En plus des produits cités plus haut, les analyses ont montré la formation de cyclohexanone et de cyclohexanol indiquant la formation de radicaux OH au cours de la réaction d'ozonolyse (ces deux produits étant les produits majoritaires de la réaction de OH avec le cyclohexane).

Tableau 4.6. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : conditions expérimentales et rendements des produits (en présence de cyclohexane).

		1	2	3	Rendements finaux
Conditions initiales					
[6-méthyl-5-heptène-2-ol]$_0$	ppbv	227	200	204	
[Ozone]$_0$ (IRTF)	ppbv	181	235	195/80/100	
[Ozone]$_0$ (UV)	ppbv	-	234	-	
Cyclohexane	ppmv	~ 70	~ 70	~ 70	
T	K	298	299	298	
Produits					
Acétone (IRTF)	%	34 ± 1	23 ± 1	36,5 ± 0,8	31 ± 7
Acétone (CPG-DPI)	%	ND	31 ± 4	ND	31 ± 4
Acétone (CLHP)[a]	%	-	17 ± 3	15,9 ± 0,5	17 ± 3
Formaldéhyde (IRTF)	%	45 ± 1	28 ± 1	47 ± 1	40 ± 10
Formaldéhyde (CLHP) [a]	%	ND	24 ± 5	19 ± 1	22 ± 4
Hydroxyacétone (IRTF)	%	18 ± 1	14 ± 1	18,3 ± 0,8	17 ± 2
Acide formique (IRTF)	%	17 ± 1	11,9 ± 0,6	19,9 ± 0,5	16 ± 4
Méthylglyoxal (CPG-DCE)	%	ND	ND	10,2 ± 0,8	10 ± 1
Méthylglyoxal (CLHP) [a]	%	ND	3,2 ± 0,8	2,4 ± 0,1	3 ± 1
2-méthylfurane (CPG-SM)	%	ND	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,05	
4-hydroxypentanal (CLHP) [a,b]	%	ND	42 ± 3	26 ± 4	34 ± 11
Bilan en carbone	%				*50 ± 12*

[a] Les rendements des produits identifiés en CLHP sont exprimés par rapport à la consommation du 6-méthyl-5-heptène-2-ol obtenue par CPG-SM. Le rendement du méthylglyoxal obtenu par CPG-ECD a été exprimé par rapport au 6-méthyl-5-heptène-2-ol de la CPG-SM.
[b] Le 4-hydroxypentanal a été quantifié en utilisant comme substitut le 4-pentanal (voir texte).

L'examen des résultats présentés dans le Tableau 4.6 indique que les rendements obtenus par CLHP sont généralement plus faibles que ceux obtenus par les autres techniques analytiques. Il est fort probable que les collègues en charge des analyses CLHP à Euphore aient rencontré des problèmes pour conduire ces analyses dans de bonnes conditions. Par conséquent, les résultats de la CLHP ne seront considérés que comme indicatifs dans ce travail. Les rendements retenus: acétone (31 ± 7 %), formaldéhyde (40 ± 10%), hydroxyacétone (17 ± 2%), acide formique (16 ± 4%) et le méthylgyoxal (10 ± 1%). Le rendement du 4-hydroxypentanal a été estimé à environ 34% mais cette valeur reste très approximative,

Il est à noter que la cyclohexanone et le cyclohexanol, produits de la réaction de OH avec le cyclohexane, ont été détectés par CPG-SM, CPG-DPI et CLHP et estimés à 20±10% et 3%, respectivement.

4.2.3.2 Discussion

Ce travail représente la première étude de l'ozonolyse du 6-méthyl-5-heptène-2-ol. Le mécanisme de la réaction est proposé en Figure 4.20. La formation de l'ozonide primaire issu de l'addition de l'ozone sur la double liaison mène à deux composés carbonylés, l'acétone et le 4-hydroxypentanal, et à deux intermédiaires de Criegee, notés IC_1 et IC_2.

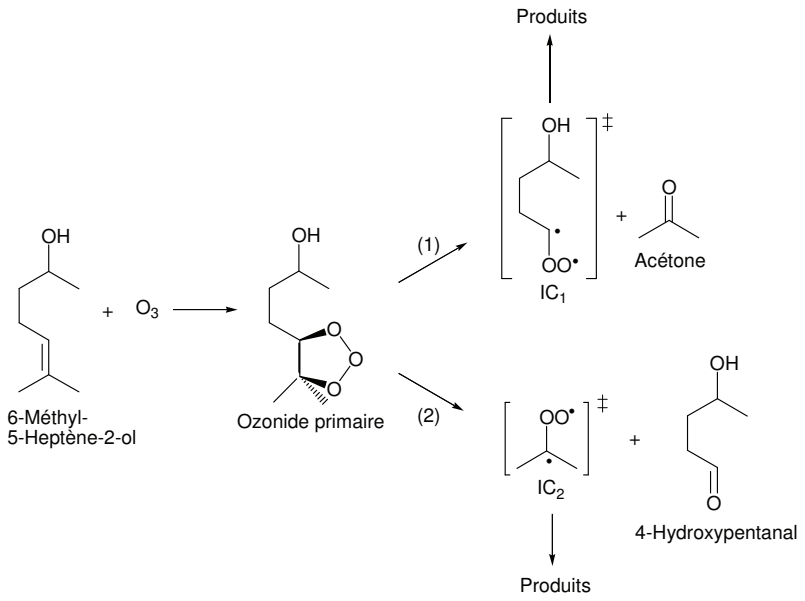


Figure 4.20. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : premières étapes du schéma réactionnel proposé.

Les rendements de formation des produits observés montre que la décomposition de l'ozonide primaire pourrait être orientée vers le sens de la formation du $CH_3C(O)CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ et de l'intermédiaire de Criegee le plus substitué $[(CH_3)_2COO]^*$, indiqué par la voie (2) sur le schéma réactionnel.

Les analyses par CLHP ont montré la présence de cyclohexanone et de cyclohexanol indiquant la présence de radicaux OH libérés par lé réaction d'ozonolyse. Ceci indiquerait que l'intermédiaire de Criegee $[(CH_3)_2COO]^*$ s'isomérise selon la voie hydroperoxyde, suivi d'une décomposition conduisant à la formation de radicaux OH. Il est probable également que

les radicaux OH puissent provenir de l'isomérisation du biradical de Criegee $CH_3C(OO)CH_2CH_2CH(OH)CH_3$. Ceci expliquerait également la présence avec un rendement significatif de formaldéhyde également détecté comme produit primaire de la réaction d'ozonolyse. Or, d'après le mécanisme proposé sur la Figure 4.20, le formaldéhyde n'est pas un carbonylé primaire de la réaction d'ozonolyse. Il proviendrait de la décomposition de l'intermédiaire de Criegee $[(CH_3)_2COO]^*$ selon la voie hydroperoxyde. L'hydroxyacétone détectée serait également issue du réarrangement de l'intermédiaire de Criegee $[(CH_3)_2COO]^*$. Ce même biradical pourrait aussi conduire à la formation du méthyl glyoxal à partir de la réaction :

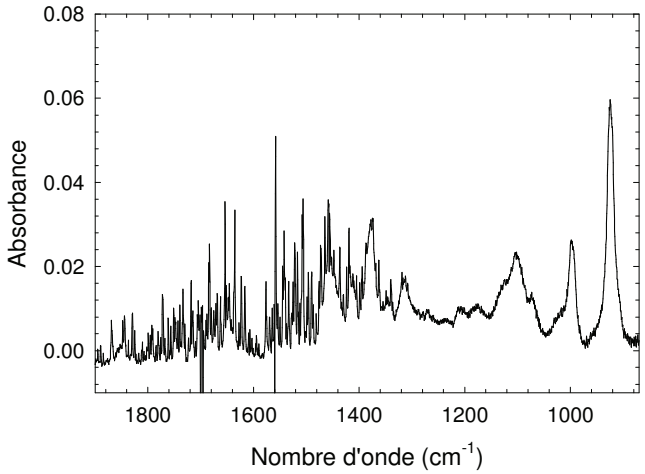
$$[(CH_3)_2COO]^* \rightarrow [CH_3C(OOH)=CH_2]^* \rightarrow CH_3C(O)CHO + H_2$$

4.2.4 Réaction Linalool + O_3

4.2.4.1 Résultats

Quatre expériences ont été conduites en utilisant la chambre de simulation de l'ICARE. Le Tableau 4.7 résume les conditions expérimentales initiales et les rendements obtenus en produits de réaction. La Figure 4.21 montrent respectivement les spectres IR du linalool et celui issu de la réaction de O_3 avec linalool après soustraction des spectres du cyclohexane, du linalool, de l'ozone et de SF_6.

(a)



(b)

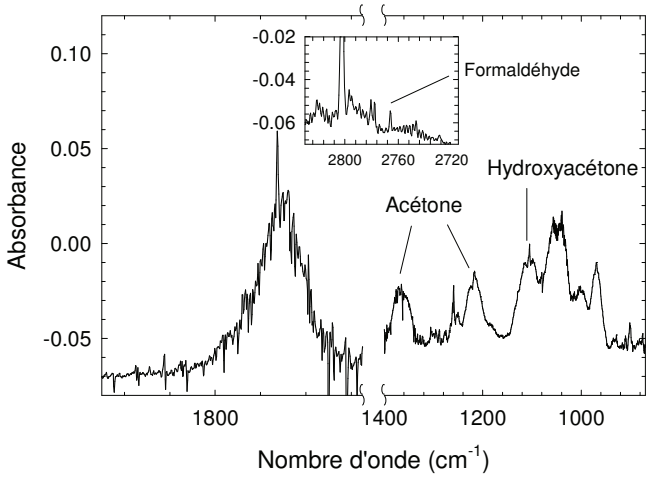


Figure 4.21. Réaction linalool + O_3 : (a) Spectre Infra-rouge du mélange linalool/Air. (b) Spectre infra-rouge collecté après 1h30min de réaction (le cyclohexane, le linalool, l'ozone et SF_6 ont été soustraits du spectre).

La Figure 4.22 présente les profils de concentration des réactifs et des produits au cours de la réaction. Les rendements de formation de chacun des produits obtenus, en traçant [Produits] = *f*(Δ[Linalool]), sont montrés par la Figure 4.23.

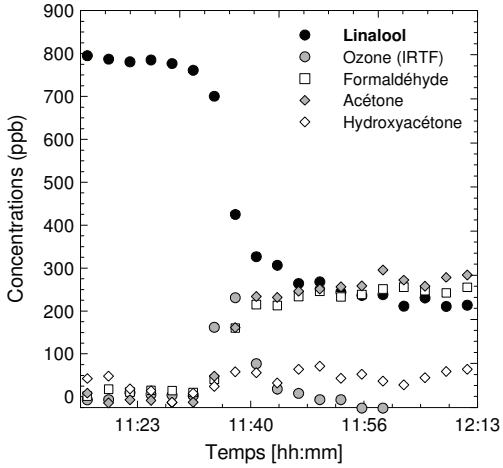


Figure 4.22. Réaction linalool + O_3 **:** profils de concentrations (non corrigées) des réactifs et des produits d'oxydation (en présence d'un excès de cyclohexane).

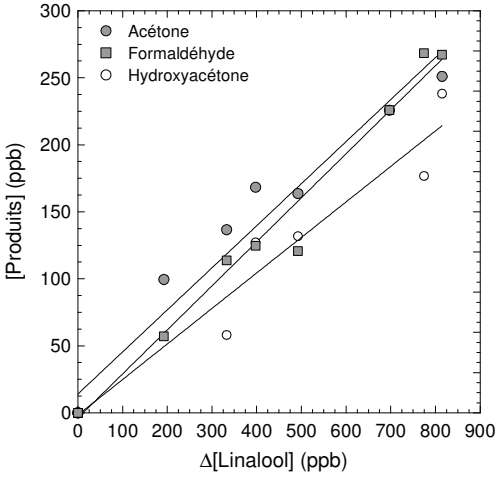


Figure 4.23. Réaction linalool + O_3 rendements des produits d'oxydation.

Tableau 4.7. Réaction linalool + O_3 : conditions initiales et rendements des produits (en présence d'un excès de cyclohexane) à 294 ± 1 K et P = 760 Torr.

		1	2	3	4	Rendements finaux
Conditions initiales						
$[Linalool]_0$	ppbv	1058	1010	1059	647	
$[Ozone]_0$ (IRTF)	ppbv	959	1871	1869	1677	
Cyclohexane	ppmv	-	300	300	300	
T	K	294	294	294	294	
Produits						
Acétone (IRTF)	%	30 ± 1	32 ± 5	31 ± 2	-	32 ± 5
Formaldéhyde (IRTF)	%	36 ± 3	34 ± 1	32 ± 6	31 ± 1	32 ± 6
Hydroxyacétone	%	16 ± 1	23 ± 3	29 ± 2	32	28 ± 8
Bilan en carbone	%					*21 ± 5*

Les produit identifiés issus de la réaction d'ozonolyse du linalool sont l'acétone (32 ± 5), l'hydroxyacétone (28 ± 8) et le formaldéhyde (32 ± 6), menant à un bilan en carbone de 22 ± 5 % (Tableau 4.7). L'expérience complémentaire conduite en absence de cyclohexane montre des rendements de formation du même ordre de grandeur dans les incertitudes associées. Un exemple de spectre IRTF obtenu après la soustraction de tous les produits identifiés est montré sur la Figure 4.24.

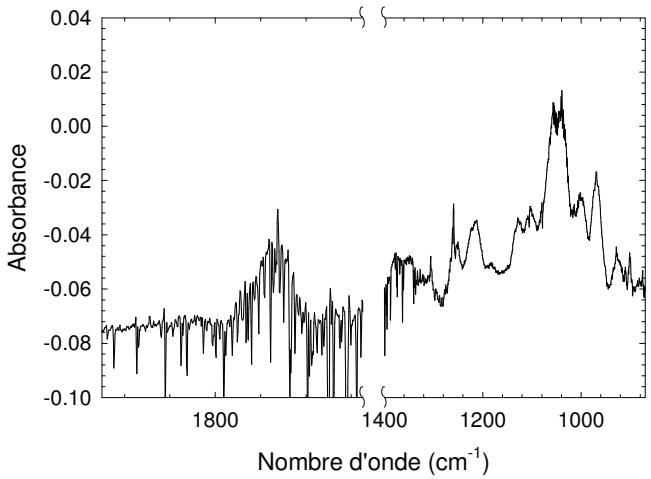


Figure 4.24. Réaction linalool + O_3 : spectre résiduel infra-rouge du système linalool/ozone/cyclohexane obtenu après soustraction des réactifs et des produits identifiés.

4.2.4.2 Discussion

Les études de la littérature portant sur les produits d'oxydation de la réaction d'ozonolyse du linalool sont celles de *Grosjean et Grosjean* [1997], *Shu et al.* [1997] et *Lee et al.* [2006a].

Les rendements de formation des quatre produits identifiés dans ces études sont résumés dans le tableau Tableau 4.5.

Tableau 4.8. Réaction linalool + O_3 : produits formés et leurs rendements (en présence d'un piégeur de radicaux OH).

Produits	Rendement %	Références
Acétone	21,1 ± 2,4	[*Shu et al.*, 1997]
	28 ± 1	[*Grosjean et Grosjean*, 1997b]
	16 ± 1	[*Lee et al.*, 2006a]
	32 ± 5	Ce travail
4-hydroxy-4-méthyl-5-hexène-1-al	85	[*Shu et al.*, 1997]
	50 ± 9	[*Lee et al.*, 2006a]
Formaldéhyde	36 ± 6	[*Shu et al.*, 1997]
	34 ± 3	[*Lee et al.*, 2006a]
	32 ± 6	Ce travail
Hydroxyacétone	28 ± 8	Ce travail
Méthylglyoxal	11 ± 1	[*Grosjean et Grosjean*, 1997b][a]
	non observé	Ce travail
5-éthènyldihydro-5-méthyl-2(3*H*)-furanone	12,6 ± 2,5	[*Shu et al.*, 1997]
	11 ± 2	[*Lee et al.*, 2006a]
Acétaldéhyde	14 ± 1	[*Lee et al.*, 2006a]
	Non observé	Ce travail
Acide formique	2,5 ± 0,3	[*Lee et al.*, 2006a]
	Produit secondaire	Ce travail
Acide acétique	5,1 ± 0,5	[*Lee et al.*, 2006a]
	Non observé	Ce travail

[a] méthyl glyoxal ou/et hydroxyacétone (voir texte).

Le rendement de formation de l'acétone obtenu dans ce travail est en bon accord avec celui de *Grosjean et Grosjean* [1997] mais plus élevé que ceux reportés par *Shu et al.* [1997] et *Lee et al.* [2006b]. A noter que les exépriences ménées par *Grosjean et Grosjean* [1997] ont été réalisées à 50% d'humidité relative. Dans ces deux dernières études, le 4-hydroxy-4-méthyl-5-hexène-1-al et la 5-éthènyldihydro-5-méthyl-2(3*H*)-furanone ont été observés et quantifiés. Le rendement en formaldéhyde obtenu est en bon accord (~34%) avec les résultats de *Shu et al.* [1997] et *Lee et al.* [2006b]. Nous n'avons détecté ni l'acétaldéhyde, ni l'acide acétique.

La présence du méthylglyoxal comme produit de réaction a été observé par *Grosjean et Grosjean* [1997], contrairement à notre étude réalisée en présence de piégeur de radicaux OH. Dans nos conditions, la bande saturée du cyclohexane interfère avec la bande la plus intense

du méthylglyoxal. Par conséquent, une expérience en absence de cyclohexane a été menée et a confirmé l'absence de ce produit de réaction.
L'hydroxyacétone est pour la première fois reportée comme produit de l'ozonolyse du linalool à hauteur de 28%. Cependant, *Grosjean et Grosjean* [1997], mentionnent que l'hydroxyacétone et le méthylglyoxal par réaction avec la DNPH mènent aux mêmes dérivés-DNPH. La distinction de ces deux composés par analyse CLHP/UV n'est alors pas possible. La valeur reportée par *Grosjean et Grosjean* [1997] est basée sur la réponse du méthyl glyoxal mais ne garantit pas l'absence de l'hydroxyacétone dans leurs conditions expérimentales. De la même manière que *Lee et al.* [2006a], nous avons détecté l'acide formique mais comme produit secondaire de la réaction.

Les considérations présentées dans la partie cinétique (Section 4.1.1.3) suggèrent que la réaction de l'ozone avec le linalool procède essentiellement par addition de O_3 sur le groupement R-CH=C(CH_3)$_2$ (~95 %). Par conséquent, nous ne traiterons dans la suite que ce chemin réactionnel étant donné que l'attaque de l'ozone sur le groupement R-CH=CH_2 ne représente qu'environ 5% de la réaction.

L'addition de l'ozone sur la double liaison R-CH=C(CH_3)$_2$ conduit à la formation d'un ozonide primaire qui se décompose pour mener à deux produits carbonylés (acétone et 4-hydroxy-4-méthyl-5-hexène-1-al) et les intermédiaires Criegee correspondants (IC_1 et IC_2). Cependant, le 4-hydroxy-4-méthyl-5-hexène-1-al n'a pas identifié dans ce travail du à l'absence de spectre IR de référence. La Figure 4.24 montre le spectre résiduel où des bandes intenses non identifiées pourraient être dues à la présence d'autres composés.

Il est à noter que le rendement de formation en radicaux OH issus de cette réaction représente (66 ± 10)% [*Aschmann et al.*, 2002], suggérant que la voie hydroperoxyde est une voie prédominante dans le devenir des intermédiaires de Criegee. Cette voie est également une source de formaldéhyde, présent parmi les produits d'oxydation. L'hydroxyacétone proviendrait de la décomposition de l'intermédiaire de Criegee [(CH_3)$_2$COO]*. D'après les études de *Niki et al.* [1987] et *Martinez et Herron* [1987], la stabilisation de l'intermédiaire de Criegee [(CH_3)$_2$COO]* représenterait 25-30% et la voie hydroperoxyde menant à la formation de [CH_3C(OOH)=CH_2]* représenterait 70-75%.

Les rendements de formation de l'acétone et du 4-hydroxy-4-méthyl-5-hexène-1-al suggéreraient que la voie (2) est majoritaire devant la voie (1) en ligne avec la formation du biradical le plus substitué.

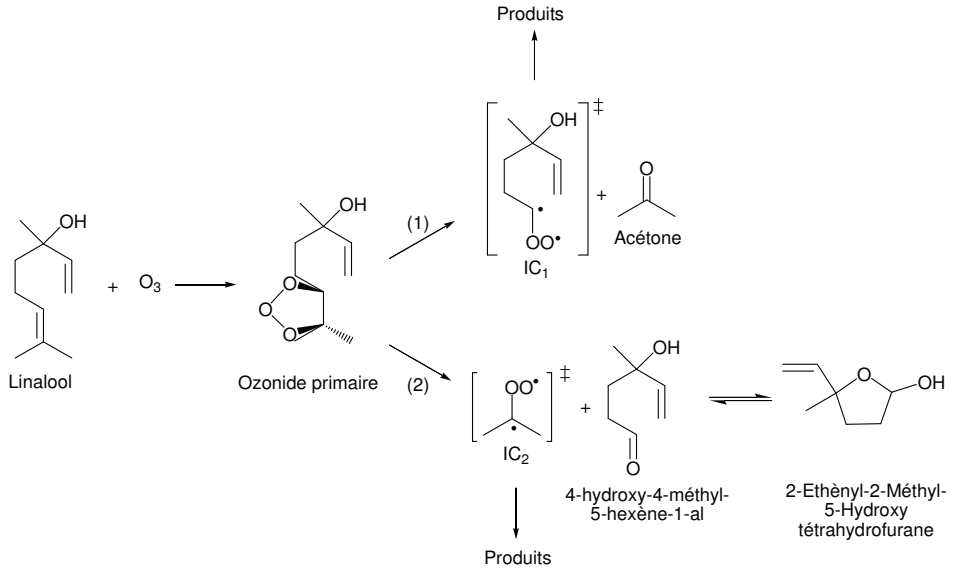


Figure 4.25. Réaction linalool + O_3 : schéma réactionnel proposé.

4.2.5 Réaction Myrcène + O_3

4.2.5.1 Résultats

Les résultats présentés ici sont basés sur une seule expérience conduite à Euphore. Les conditions initiales et les rendements des produits sont résumés dans le Tableau 4.9. L'exploitation des spectres IRTF nous a permis d'identifier et quantifier quelques produits d'oxydation (Figure 4.26).

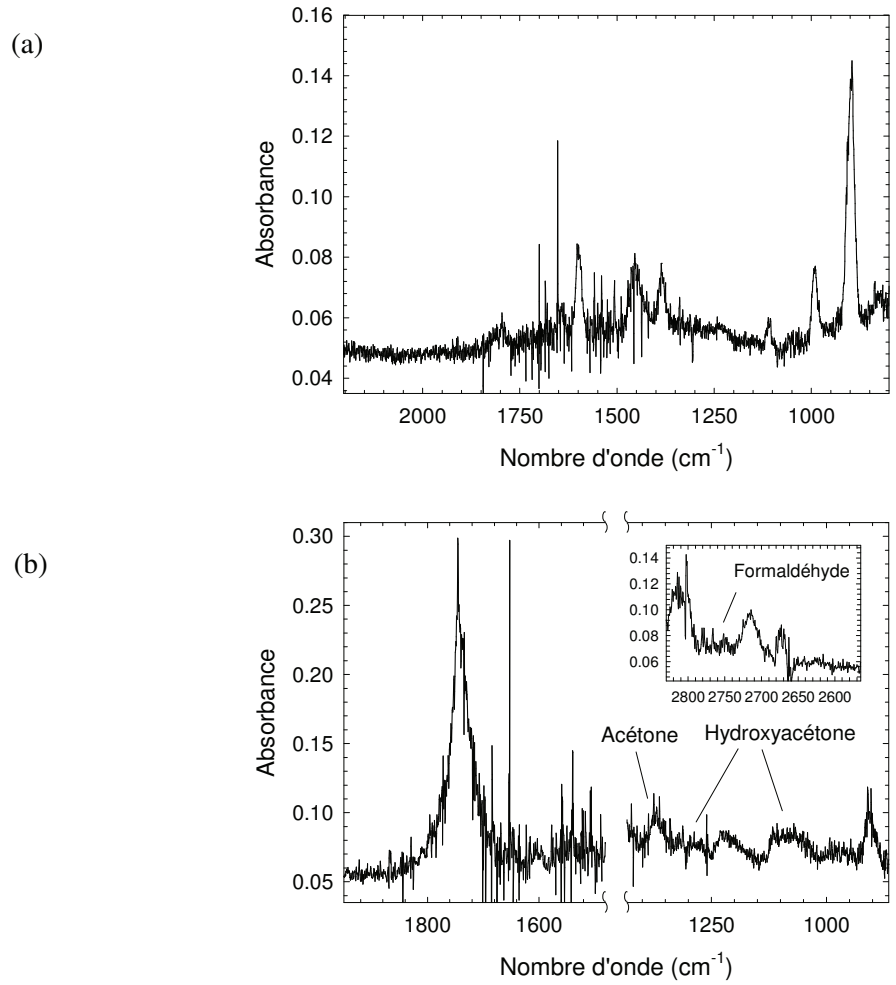


Figure 4.26. Réaction myrcène + O_3 : (a) spectre infra-rouge du mélange myrcène/Air. (b) spectre infra-rouge collecté après 1h30 min de réaction (le cyclohexane, le myrcène et l'ozone ont été soustraits du spectre).

La Figure 4.27 montre un exemple typique des profils des concentrations des réactifs et des produits issus de la réaction. La concentration des produits en fonction de fraction massique de myrcène est montrée dans la Figure 4.28. Le formaldéhyde, l'hydroxyacétone, et l'acide formique ont été identifiés et quantifiés à partir de leurs spectres de références IR.

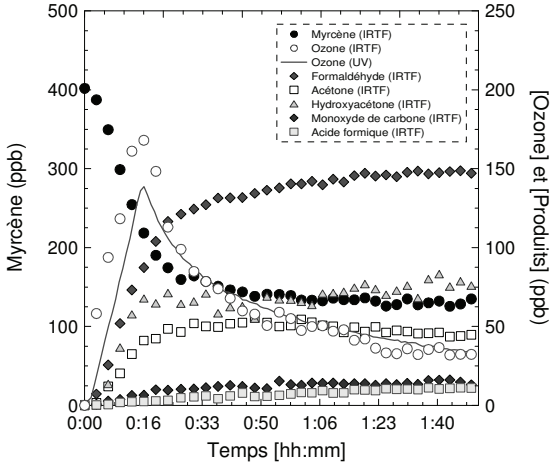


Figure 4.27. Réaction myrcène + O_3 : profils de concentrations (non corrigées) des réactifs et des produits d'oxydation (en présence d'un excès de cyclohexane). Revoir le graphe

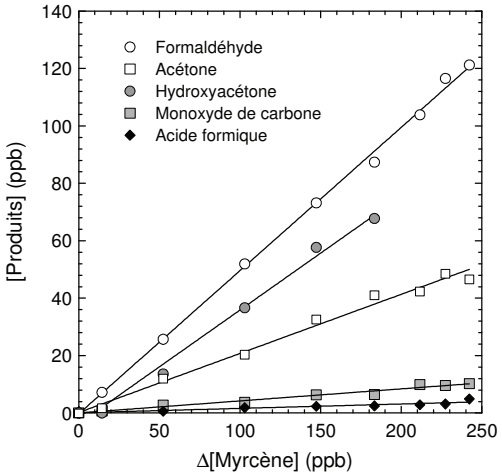


Figure 4.28. Réaction myrcène + O_3 : rendements des produits d'oxydation (en présence d'un excès de cyclohexane).

Tableau 4.9. Réaction myrcène + O_3 **:** conditions initiales et rendements des produits (en présence d'un excès de cyclohexane) à 294 ± 1 K et P = 760 Torr.

		1
Conditions initiales		
$[Myrcène]_0$	ppbv	402
$[Ozone]_0$ (IRTF)	ppbv	168
$[Ozone]_0$ (UV)	ppbv	138
Cyclohexane	ppmv	100
T	K	299
Produits		
Acétone	%	21 ± 1
Formaldéhyde	%	50 ± 1
Hydroxyacétone	%	40 ± 2
Monoxyde de carbone	%	4,2 ± 0,3
Acide formique	%	1,5 ± 0,2
Bilan en carbone	%	*17 ± 1*

Les produits majoritaires identifiés dans ce travail sont le formaldéhyde, l'hydroxyacétone et l'acétone à hauteur de 50%, 40% et 21 %, respectivement.

Le spectre résiduel après soustraction des réactifs et des produits identifiés est montré sur la Figure 1.29. Les absorptions à 2714 et 2812 cm^{-1} (vibration C-H d'une fonction aldéhyde) et

1745 cm^{-1} (élongation d'une fonction carbonylée C=O) ont été reportées par *Reissell et al.* [2002], comme appartenant au 4-vinyl-4-pentenal.

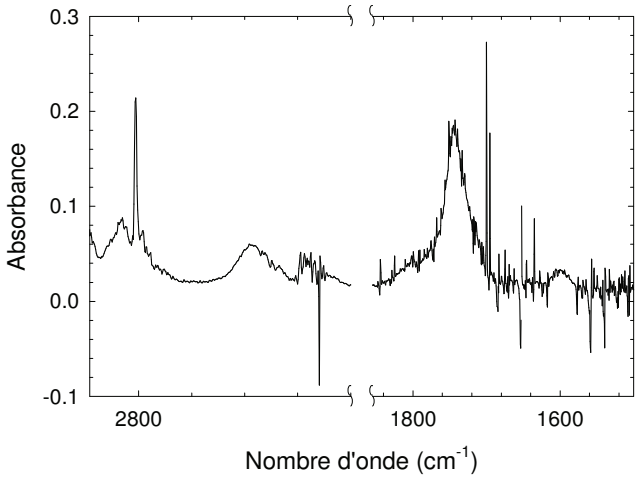


Figure 4.29. Réaction myrcène + O_3 **:** spectre résiduel infra-rouge du mélange myrcène/ozone/cyclohexane obtenu après soustraction des réactifs et des produits identifiés.

4.2.5.2 Discussion

L'ozonolyse du myrcène a fait l'objet de plusieurs études antérieures en utilisant différentes techniques expérimentales [*Lee et al.*, 2006a; *Orlando et al.*, 2000; *Reissell et al.*, 2002; *Reissell et al.*, 1999]. Le Tableau 4.10 résume les rendements de formation des produits d'oxydation issus de la littérature et de ce travail.

Tableau 4.10. Réaction myrcène + O_3 **:** produits formés et leurs rendements (en présence de piégeurs de radicaux OH).

Produits	Rendement %	Références
Acétone	26 ± 4	[*Reissell et al.*, 1999]
	25 ± 6	[*Orlando et al.*, 2000]
	29	[*Ruppert et al.*, 1999]
	21 ± 3	[*Reissell et al.*, 2002]
	23 ± 2	[*Lee et al.*, 2006a]
	21 ± 1	Ce travail
Formaldéhyde	51 ± 5	[*Lee et al.*, 2006a]
	26	[*Ruppert et al.*, 1999]
	50 ± 1	Ce travail
Acide formique	3,9 ± 0,4	[*Lee et al.*, 2006a]
	< 1	[*Ruppert et al.*, 1999]
	1,5 ± 0,2	Ce travail
4-vinyl-4-pentenal	49 ± 8	[*Lee et al.*, 2006a]
	70 ± 13	[*Reissell et al.*, 2002]
		Ce travail
Hydroxyacétone	16 ± 4	[*Lee et al.*, 2006a]
	19	[*Ruppert et al.*, 1999]
	40 ± 2	Ce travail
Acétaldéhyde	15 ± 2	[*Lee et al.*, 2006a]
	Non observé	Ce travail
Acide acétique	5,3 ± 0,5	[*Lee et al.*, 2006a]
	Non observé	Ce travail
Monoxyde de carbone	4,2 ± 0,3	Ce travail

L'acétone est observée dans toutes les études et la valeur obtenue dans ce travail est en bon accord avec les résultats de la littérature. Le rendement en formaldéhyde obtenu ici est en bon accord avec celui de *Lee et al.* [2006a] mais 2 fois plus élevé que celui de *Ruppert et al.* [1999]. Le rendement en hydroxyacétone a été trouvé 2 fois plus élevé que ceux obtenus par *Ruppert et al.* [1999] et *Lee et al.* [2006a] qui ont obtenu ~16% et ~19%, respectivement.

Le 4-vinyl-4-pentenal a été synthétisé par *Reissell et al.* [2002] ce qui a permis à ces auteurs de l'identifier et le quantifier comme produit de la réaction O_3 + myrcène avec un rendement de l'ordre de 70 %. Plus récemment *Lee et al.* [2006a] ont reporté un rendement de 49 %. En absence de spectre de référence IR, nous n'avons pas identifié de façon catégorique ce composé. Toutefois, le spectre résiduel suggère sa présence. En effet, il est caractérisé par deux bandes d'absorption des liaisons C-H à 2714-2715 cm^{-1} et 2811-2812 cm^{-1},

caractéristiques de la fonction aldéhyde et par une bande d'absorption plus intense à 1740 cm^{-1}, correspondant à la bande de vibration C=O d'une fonction carbonylée.

La Figure 4.30 présente un schéma des voies réactionnelles de la réaction O_3 + myrcène. Cette réaction procède majoritairement par addition sur la double liaison – C=C- pour former un ozonide qui en se décomposant conduit à un intermédiaire de Criegee et un composé carbonylé correspondant.

D'après les résultats obtenus dans ce travail et ceux de la littérature, la voie réactionnelle prédominante serait l'attaque de l'ozone sur la double liaison $–CH=C(CH_3)_2$. En effet, les rendements d'acétone et du 4-vinyl-4-pentènal indiqueraient que la réaction de l'ozone procède à plus de 70% par addition sur ce site.

Le 4-vinyl-4-pentenal est formé selon deux voies : stabilisation de l'intermédiaire de Criegee IC_1 et formation directe par la voie (1b). Il est à noter que le rendement en radicaux OH issus de la réaction d'ozonolyse est de 63% [*Aschmann et al.*, 2002]. Cette observation suggère que la voie hydroperoxyde des intermédiaires de Criegee est une voie significative. La formation de l'hydroxyacétone proviendrait du réarrangement de l'intermédiaire de Criegee $[(CH_3)_2COO]$.

Le formaldéhyde identifié à hauteur de 50% proviendrait de sources multiples. Les premières sont les voies (2) et (3) menant à une formation directe du formaldéhyde. Cependant, la réactivité du 4-vinyl-4-pentenal montre que le groupement $R\text{-}C(=CH_2)CH=CH_2$ est peu réactif comparé à la double liaison du groupement $R\text{-}CH=C(CH_3)_2$. La réactivité du myrcène avec l'ozone est 30 fois plus élevée que celle du 4-vinyl-4-pentenal, suggérant que le formaldéhyde est issu d'une source additionnelle, autre qu'une attaque de l'ozone sur les doubles liaisons $>C=CH_2$ et $–CH=CH_2$. Au vu du rendement de formation en radicaux OH issus de la réaction d'ozonolyse, ceci indiquerait que la voie hydroperoxyde empreintée par le radical $(CH_3)_2COO$ serait une voie prédominante dans ce système, menant conjointement à la formation de formaldéhyde.

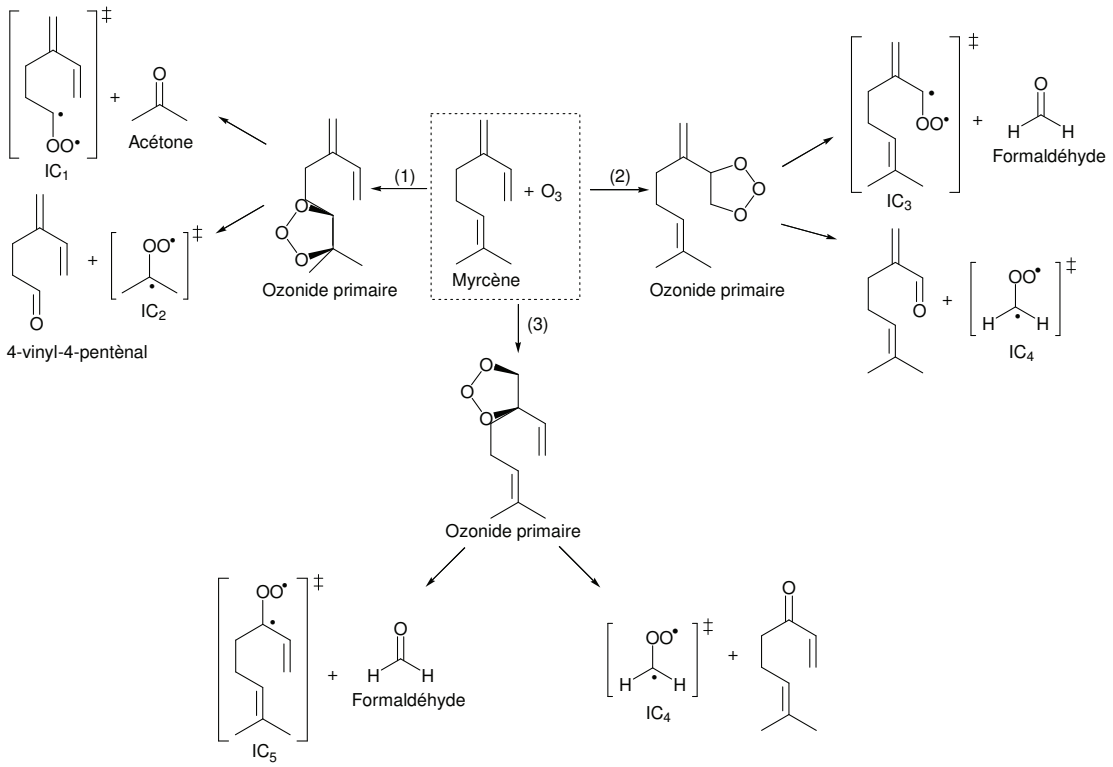


Figure 4.30. Réaction myrcène + O_3 premières étapes du mécanisme proposé.

4.2.6 Réaction Ocimène + O_3

4.2.6.1 Résultats

Une série de 3 expériences a été menée en présence de cyclohexane. Des exemples de spectres IRTF avant et pendant la réaction d'ozonolyse sont présentés sur la Figure 4.31.

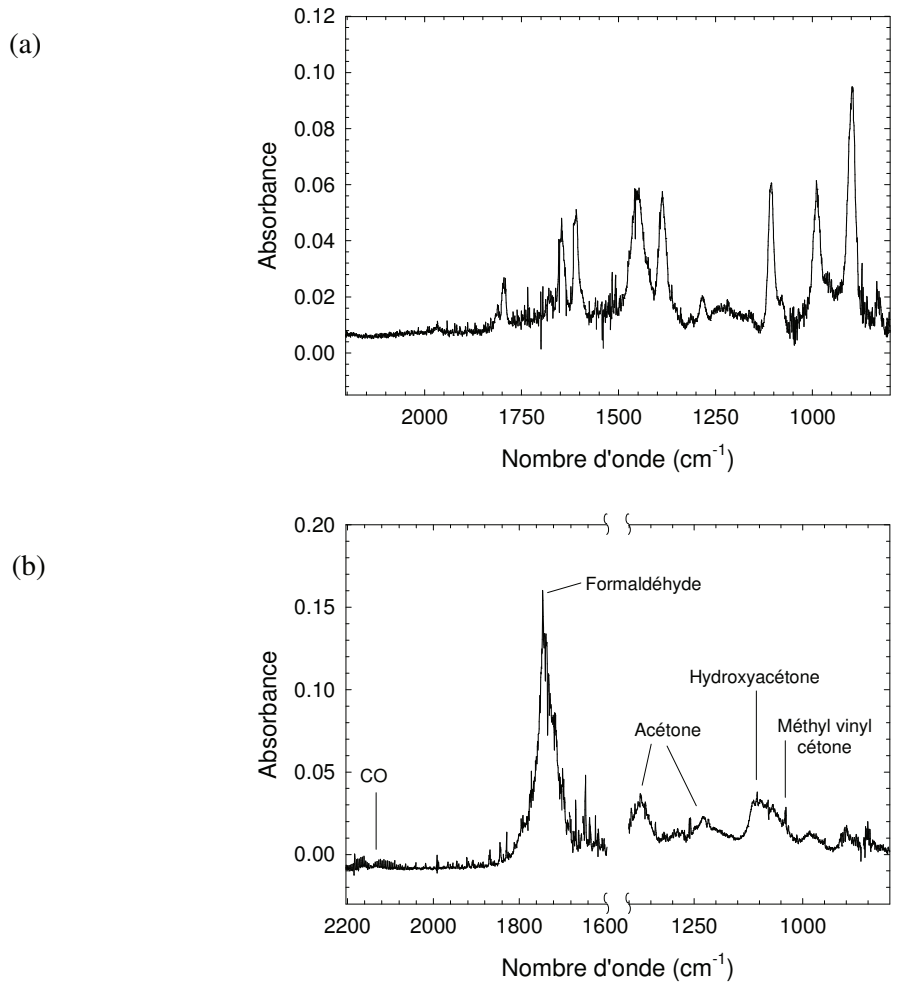


Figure 4.31. Réaction ocimène + O_3 : (a) spectre Infra-rouge du mélange ocimène/Air. (b) spectre infra-rouge collecté au cours de la réaction, 1h20min après l'introduction de l'ozone (le cyclohexane, l'ocimène et l'ozone ont été soustraits du spectre).

En complémentarité à l'analyse IRTF, des échantillons du mélange gazeux à différents instants de l'expérience ont été prélevés sur des tubes Tenax. Ces tubes ont été analysés par couplage TDA-CPG-SM (Perkin Elmer). Un premier tube Tenax a été prélevé en présence de l'ocimène seul (Figure 4.32) et le deuxième, au cours de la réaction d'ozonolyse (Figure 4.33). Le temps d'échantillonnage a été fixé à 1 heure.

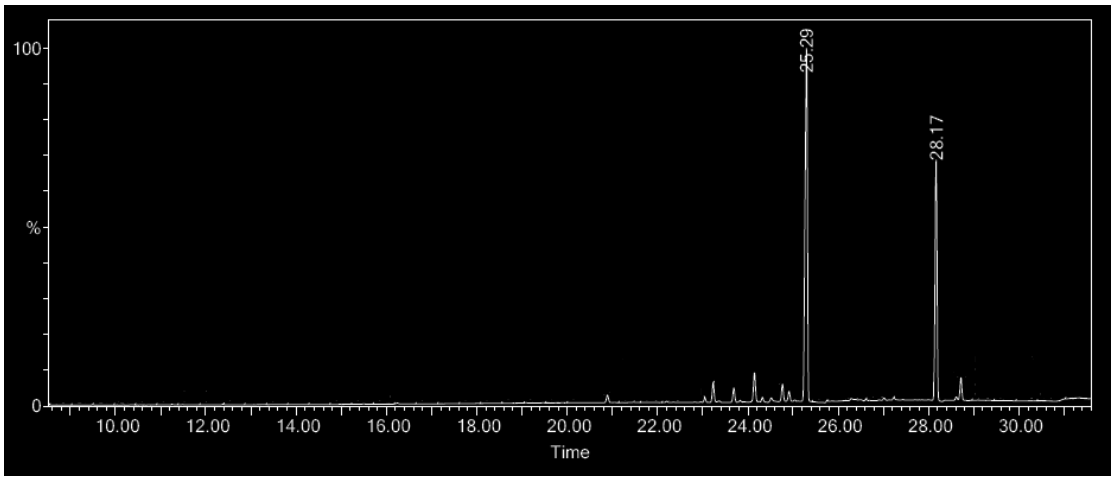


Figure 4.32. Système ocimène/air : chromatogramme obtenu par TDA-CPG-SM.

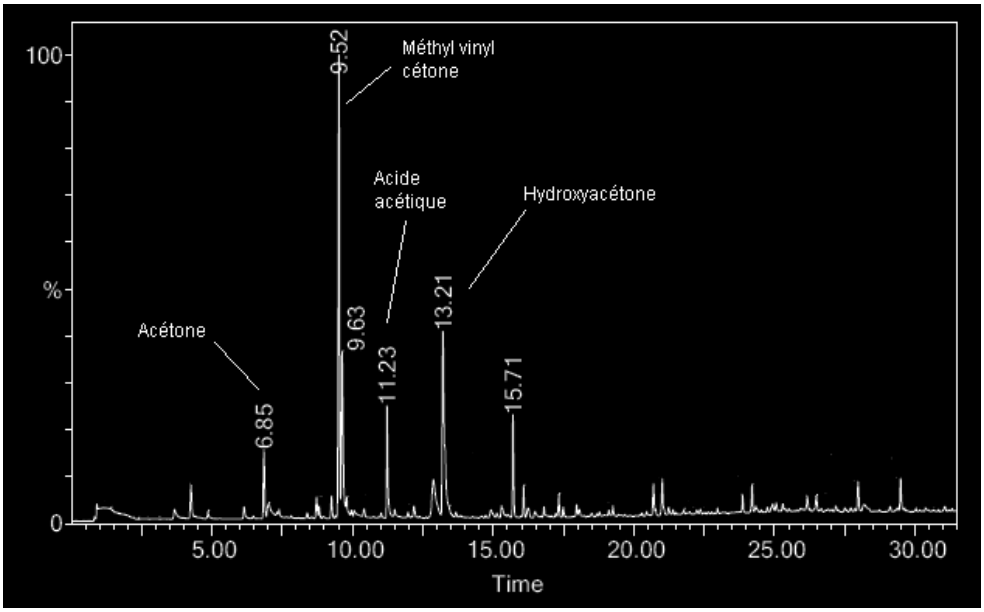


Figure 4.33. Système ocimène/O_3/air : chromatogramme obtenu par TDA-CPG-SM (en absence de piégeur de radicaux OH).

L'identification des produits a été réalisée à l'aide de la base de données de spectres de masse NIST.

Des exemples de profils de concentration de l'ocimène et des produits identifiés par analyse IRTF sont montrés sur la Figure 4.34. Les rendements de formation des produits d'oxydation issus de la réaction sont présentés sur la Figure 4.35.

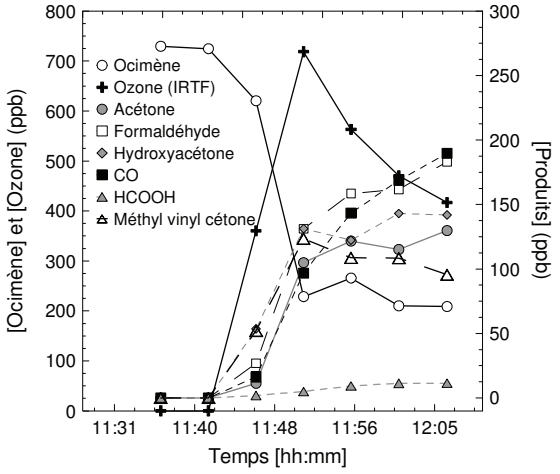


Figure 4.34. Réaction ocimène + O_3 : profils de concentrations (non corrigées) des réactifs et des produits d'oxydation en présence d'un excès de cyclohexane.

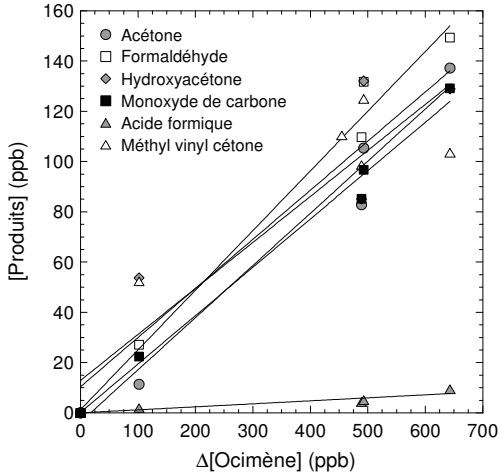


Figure 4.35. Réaction ocimène + O_3 : rendements des produits d'oxydation.

Les analyses ont pu être confirmées qualitativement par GC-MS avec un système de préconcentration. La méthyl vinyl cétone a été corrigée de sa réaction avec l'ozone en utilisant la constante de vitesse issue de la recommandation IUPAC [*Atkinson et al.*, 2006] avec k(méthyl vinyl cétone + O_3) = (5,2 ± 1,0)× 10^{-18} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. Le facteur de correction appliqué à la concentration de la méthyl vinyl cétone était inférieur à 1%.

Tableau 4.11. Réaction ocimène + O_3 : conditions expérimentales et rendements des produits (en présence d'un excès de cyclohexane).

Expériences		1	2	Rendements
Conditions initiales				
$[Ocimène]_0$	ppbv	932	725	
$[Ozone]_0$ (FT-IR)	ppbv	634	719	
$[Ozone]_0$ (UV)	ppbv	-	831	
Cyclohexane	ppmv	315	315	
T	K	294	294	
Produits				
Formaldéhyde	%	23,0 ± 0,6	26,7 ± 0,1	25 ± 3
Acétone	%	20 ± 4	22, ± 2	21 ± 5
Hydroxyacétone	%	19 ± 2	25 ± 6	22 ± 8
Méthyl vinyl cétone	%	17 ± 3	23 ± 4	20 ± 7
Monoxyde de carbone	%	19 ± 2	19,4 ± 0,5	19 ± 2
Acide formique	%	1,3 ± 0,5	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,6
Bilant en carbone	%			*25 ± 7*

Les produits identifiés au cours de la réaction sont le formaldéhyde, l'acétone, l'hydroxyacétone, la méthyl vinyl cétone et le monoxyde de carbone. L'acide formique est considéré comme un produit minoritaire (< 1%). Un bilan en carbone de 25 ± 7 % est obtenu en considérant l'ensemble des produits quantifiés. Le spectre IRTF après soustraction de l'ensemble des produits identifiés et de l'ocimène est donné par la Figure 4.36.

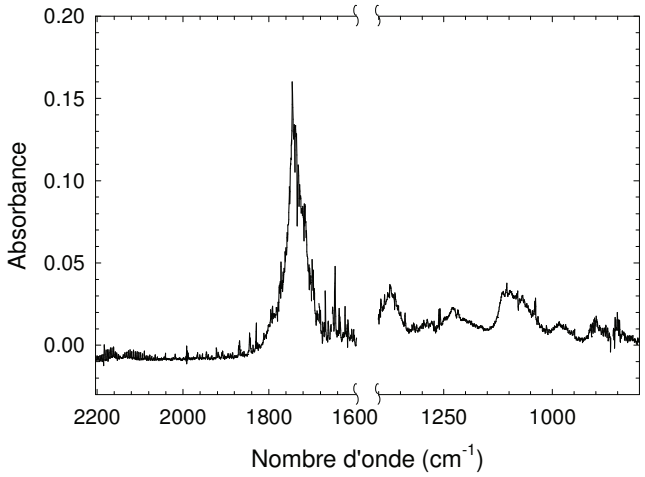


Figure 4.36. Réaction ocimène + O_3 : spectre résiduel obtenu après soustraction des réactifs et des produits identifiés (en présence d'un excès de cyclohexane).

4.2.6.2 Discussion

Les résultats obtenus pour le système Ocimène/O_3/cyclohexane/air sont comparés avec ceux de la littérature dans le Tableau 4.12.

Tableau 4.12. Réaction ocimène + O_3 : produits formés et leurs rendements (en présence de piégeurs de radicaux OH).

Produits	Rendement (%)	Références
Acétone	20 ± 15 (CPG-DIF)[a]	[*Reissell et al.*, 1999]
	24 ± 4	[*Reissell et al.*, 2002]
	21 ± 5	Ce travail
Formaldéhyde	25 ± 3	Ce travail
Hydroxyacétone	22 ± 8	Ce travail
Méthyl vinyl cétone	20 ± 7	Ce travail
Monoxyde de carbone	19 ± 2	Ce travail
Acide formique	1,2 ± 0,6	Ce travail
4-méthyl-3,5-hexadiènal	33 ± 6	[*Reissell et al.*, 2002]

[a] Valeur retenue pour le rendement de l'acétone à partir de l'ozonolyse de l'ocimène.

Les deux seules études sur l'ozonolyse de l'ocimène sont issues du même groupe [*Reissell et al.*, 2002; *Reissell et al.*, 1999]. Ces auteurs ont utilisé une chambre de simulation couplée à l'analyse par CPG-DIF/SM/IRTF en présence du *n*-octane comme piégeur de radicaux OH. Les seuls produits identifiés et quantifiés par ces auteurs sont l'acétone et le 4- méthyl-3,5-hexadiènal. Le rendement en acétone qu'ils obtiennent est très bon accord avec celui reporté dans notre étude. Par contre, le 4-méthyl-3,5-hexadiènal n'a pas été identifié dans ce travail du fait de l'absence de spectre de référence. La présente étude complète l'étude de *Reissell et al.* [1999, 2002]. En effet, nous avons identifié et quantifié d'autres produits de réaction ce qui permettrait de mieux décrire le mécanisme réactionnel de l'ozonolyse de l'ocimène + O_3.

La réaction d'ozonolyse de l'ocimène procède par addition sur un groupement –C=C-. L'ocimène est caractérisée par 3 doubles liaisons suggérant trois voies de dégradations possibles comme le montre la Figure 4.37.

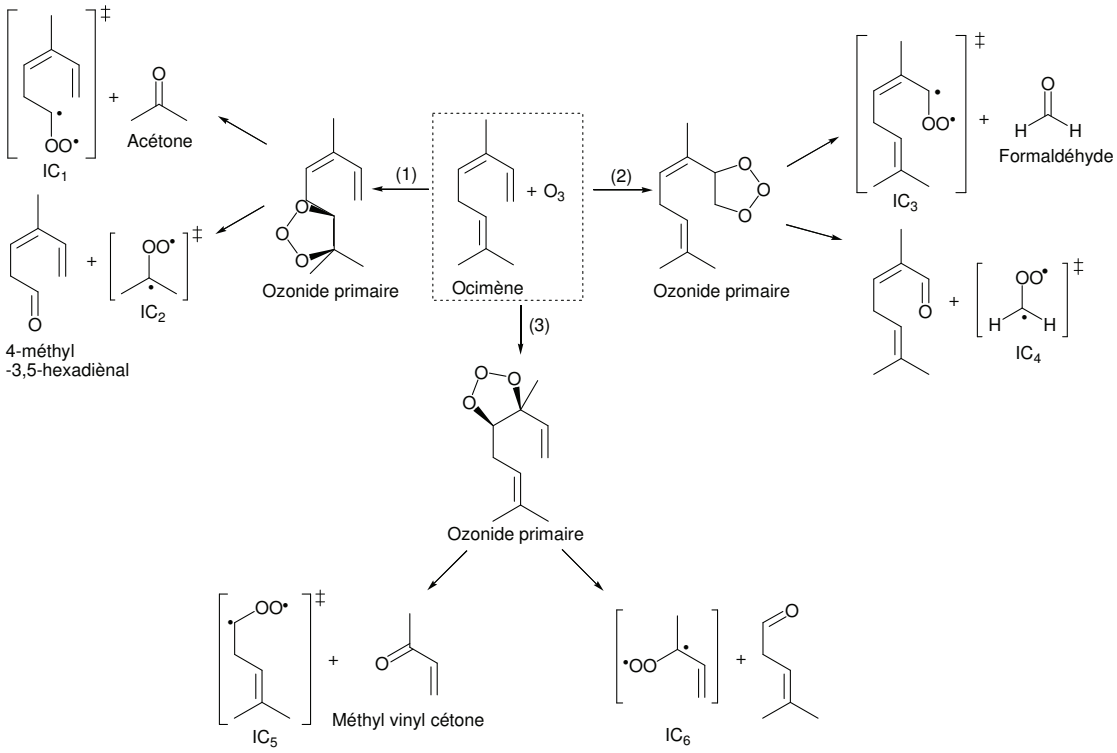


Figure 4.37. Réaction ocimène + O_3 : premières étapes du mécanisme proposé.

L'ozonolyse de l'ocimène conduit à trois ozonides primaires qui se décomposent pour former chacun un intermédiaire de Criegee accompagné d'un co-produit carbonylé. Ces produits

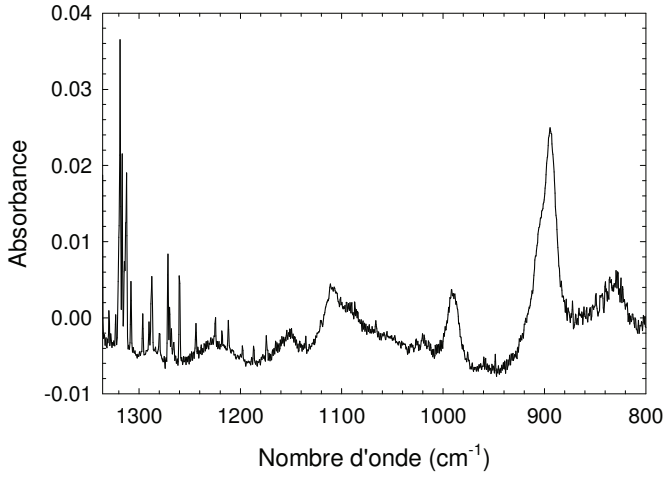
carbonylés sont l'acétone et 4-methyl-3,5-hexadiénal [voie (1)], le formaldéhyde et le 2,5-diméthyl-2,4-hexadiénal [voie (2)] et la méthyl vinyl cétone et le 3-méthyl-2-buténal [voie (3)]. Le rendement de l'acétone additionné à celui du 4- méthyl-3,5-hexadiènal (reporté par Reissel et al.) suggère que 54% de la réaction se fait selon la voie (1). Le rendement en formaldéhyde (~25%) pourrait donner une indication sur la contribution de la voie (2) bien que celui-ci puisse être aussi généré par d'autres voies réactionnelles (notamment la décomposition des différents intermédiaires Criegee). Le 2,5-diméthyl-2,4-hexadiénal, aussi produit par la voie (2) n'a pas pu être identifié mais ceci n'exclut pas sa possible formation. La présence de la méthyl vinyl cétone à hauteur d'environ 20 % montre également que la voie (3) est une voie importante de l'ozonolyse de l'ocimène. Il est possible que cette voie conduise aussi au 3-méthyl-2-butenal qui n'a pas été identifié, en absence de spectre de référence.

4.2.7 Réaction α-Farnesène + O_3

4.2.7.1 Résultats

Quatre expériences ont été conduites en utilisant la chambre de simulation de l'ICARE. Les conditions expérimentales et les résultats sont résumés dans le Tableau 4.13. La Figure 4.38 présente deux spectres IRTF typiques pris à deux instants de la réaction : le premier avant l'introduction de l'ozone et le deuxième, quelques minutes après le début de la réaction.

(a)



(b)

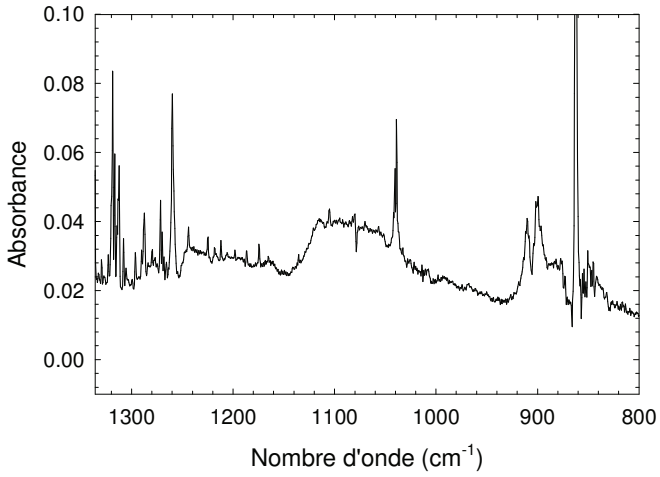


Figure 4.38. Réaction α-farnesène + O_3 : (a) spectre Infra-rouge du mélange α-farnesène/Air. (b) spectre infra-rouge collecté après 15 min de réaction (soustrait su cyclohexane).

Les produits majoritaires identifiés dans ce travail sont le formaldéhyde, l'acétone, l'hydroxyacétone. D'autres produits ont été également identifiés comme la méthyl vinyl cétone et le monoxyde de carbone. La Figure 4.39 montre un exemple des profils des concentrations des produits identifiés en fonction de la fraction consommée de l'α-farnesène.

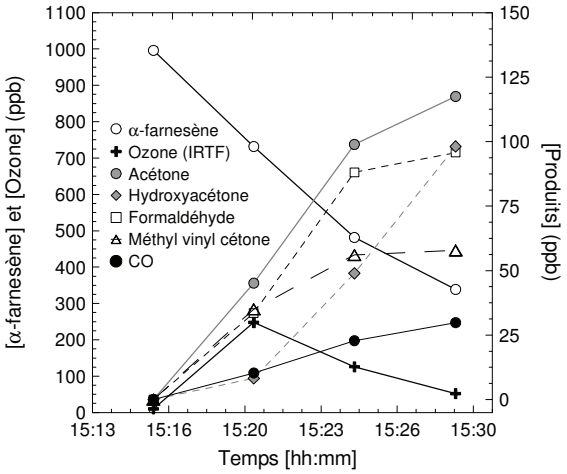


Figure 4.39. Réaction α-farnesène + O_3 **:** profils de concentration (non corrigées) des réactifs et des produits d'oxydation.

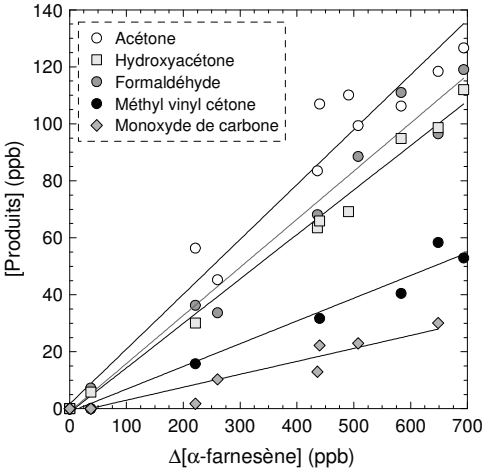


Figure 4.40. Réaction α-farnesène + O_3 : rendements de formation des produits d'oxydation.

Une droite de régression appliquée sur les données expérimentales exprimant la concentration des produits en fonction de Δ[α-farnesène] (Figure 4.40) permet d'extraire les valeurs des

rendements de formation pour chacun des produits identifiés qui sont récapitulées dans le Tableau 4.13.

Tableau 4.13. Réaction α-farnesène + O_3 : conditions initiales et rendements de produits (en présence d'un excès de cyclohexane)

Expériences		1	2	3	4	Rendements
Conditions initiales						
[α-Farnesène]$_0$	ppbv	967	996	910	843	
[Ozone]$_0$ (IRTF)	ppbv	358	249	439	484	
Cyclohexane	ppmv	-	300	300	300	
Produits						
Formaldéhyde	%	23 ± 1	16 ± 2	17,8 ± 0,9	15,6 ± 0,5	16 ± 2
Acétone	%	11,4 ± 0,4	19 ± 1	18,8 ± 0,5	22 ± 2	20 ± 4
Hydroxyacétone	%	7 ± 1	15 ± 4	16,2 ± 0,1	14,6 ± 0,5	15 ± 4
Méthyl vinyl cétone	%	8,4 ± 0,3	9 ± 2	7,7 ± 0,4	7,2 ± 0,1	8 ± 3
Monoxyde de carbone	%	5 ± 1	4,7 ± 0,2	11,3 ± 0,4	4 ± 2	7 ± 4
Acide formique	%	< 1	0,7 ± 0,3	0,99 ± 0,04	< 1	< 1
Acide acétique	%	2,9 ± 0,3	-	-	-	-
Méthyl glyoxal		8,0 ± 0,6	-	-	-	-
Bilan en carbone	%					*11 ± 3*

La concentration de la méthyl vinyl cétone a été corrigée de sa réaction avec l'ozone en utilisant la constante de vitesse de réaction issue de la recommandation IUPAC [*Atkinson et al.*, 2006].

4.2.7.2 Discussion

Ce travail représente la première détermination des produits d'oxydation de la réaction de l'α-farnesène avec O_3.

Quatre voies d'addition de l'ozone sur l'α-farnesène sont possibles comme le montre le schéma présenté sur la Figure 4.41. Les quatre ozonides primaires formés se décomposent pour conduire chacun un intermédiaire de Criegee et à un composé carbonylé. Parmi les produits carbonylés attendus, nous avons détecté et quantifié, l'acétone, la méthyl vinyl cétone et le formaldéhyde qui peuvent être formés, respectivement, à partir des chemins réactionnels (1) (2) et (4). Les autres composés attendus suivant le schéma réactionnel de la Figure 4.41 n'ont pas été observés. Cependant le faible bilan de carbone obtenu (~11%) confirme la formation d'autres composés organiques que nous n'avons pas pu détecter. La décomposition et les réarrangements des différents biradicaux peuvent conduire à la formation

des autres produits observés comme l'hydroxyacétone, l'acide formique, l'acide acétique et le méthyl glyoxal.

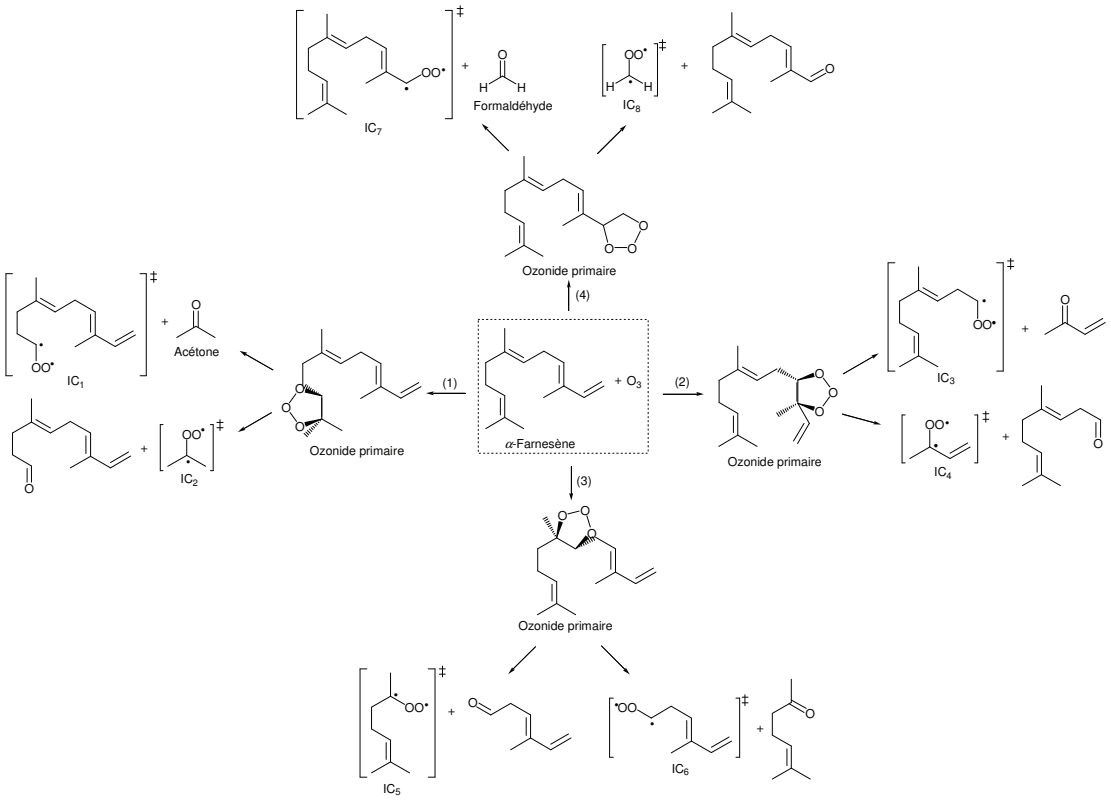


Figure 4.41. Réaction α-farnesène + O_3 **.** premières étapes du mécanisme proposé.

4.3 Formation des AOS à partir de la réaction COVB + O_3

Le seuil de nucléation ainsi que le taux de production des AOS en nombre à partir de l'ozonolyse de l'α-pinène, le sabinène, le limonène et le myrcène ont été déterminés en utilisant le réacteur à écoulement à aérosol. Les études en chambres de simulation atmosphérique nous ont permis de mesurer les rendements de formation massique des AOS et évaluer l'influence du piégeur de radicaux OH sur le taux de production des AOS lors des études des réactions de l'ozone avec le 3-méthyl-1-pentène-3ol, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol, le linalool, le myrcène, l'ocimène et l'α-farnesène. Nous avons aussi étudié la composition chimique des AOS formés lors de l'ozonolyse de du myrcène, de l'ocimène, de l'*a*-farnesène et du linalool.

4.3.1 Etude du rendement de formation en nombre de l'AOS

4.3.1.1 Motivation et Objectifs

Une grande majorité des données expérimentales existantes sur la formation des AOS est obtenue en chambre de simulation atmosphérique sous des conditions contrôlées (i.e., température, pression, composition des gaz, irradiation). Ces données sont utilisées pour comprendre les mécanismes de formation de l'AOS et d'évolution de l'aérosol dans le temps (vieillissement). Cependant, une des étapes clé dans la formation des AOS et qui reste encore méconnue est le phénomène de nucléation. Les chambres de simulation sont aussi utilisées pour mener ces études. Cependant, les systèmes étudiés en chambre sont assez réactifs pour que l'aérosol observé dans les premiers instants de la réaction soit déjà en phase de grossissement. La technique de réacteur à écoulement permet de suivre l'AOS dès les premières secondes de sa formation. En plus des études sur les processus de nucléation l'utilisation du réacteur à écoulement permet aussi de déduire des données sur les rendements massiques de l'AOS sous différentes conditions (température, humidité relative, nature du piégeur de radicaux OH) [*Bonn et Moortgat*, 2002a; *Bonn et al.*, 2002b; *Jonsson et al.*, 2006; *Jonsson et al.*, 2008a, 2008b; *von Hessberg et al.*, 2009]. Bien que les études en réacteur à écoulement apportent une compréhension fine des processus de formation de l'AOS, très peu d'études en réacteur reportent le taux de formation de nouvelles particules en fonction de la fraction consommée d'espèces atmosphériques [*Berndt et al.*, 2003; *Lee et Kamens*, 2005]. C'est dans ce contexte que va s'inscrire ce travail.

L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel de formation de nouvelles particules à travers la détermination du seuil de nucléation à partir de l'ozonolyse d'espèces modèles atmosphériques. Pour mener à bien ce travail, nous avons utilisé le nouveau réacteur à écoulement laminaire dédié à l'étude de la formation des AOS développé à l'ICARE et validé au cours de cette thèse. En effet, la technique en flux continu permet d'observer une population d'aérosol donnée sur un intervalle de temps contrôlé, à partir d'un mélange quasi-stationnaire et représentatif des concentrations atmosphériques. Le premier avantage de ce dispositif est de générer des particules en continu avec des propriétés identiques sous conditions contrôlées et fixes (concentrations initiales, température, pression, temps de réaction). Le second avantage est la possibilité de travailler à un temps de réaction très court permettant d'avoir accès aux premiers instants de la réaction. L'utilisation du réacteur a nécessité de caractériser le régime de l'écoulement et de fixer les conditions d'utilisation. Le

réacteur utilisé est décrit en détail dans la partie expérimentale (Chapitre 2). Afin de valider ce dispositif expérimental, des études cinétiques ont été également menées et les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la littérature. Ainsi, les constantes de vitesse des réactions de l'ozone avec α-pinène, sabinène, myrcène et limonène ont été mesurées et les seuils de nucléation ont été estimés.

4.3.1.2 Détermination des constantes de vitesse des réactions d'ozonolyse

4.3.1.2.1 Conditions expérimentales

Le but de cette partie est de valider les études en réacteur à écoulement par la détermination de constantes de vitesse de réaction de systèmes chimiques bien connus. Les composés sélectionnés pour cette étude sont l'α-Pinène, le limonène, le sabinène et le myrcène. Les mesures sont réalisées dans les conditions du pseudo-premier ordre où $[\text{Monoterpènes}]_0 >> [O_3]_0$. L'ozone est introduit en premier dans le réacteur suivi du composé marquant le début de la réaction. L'ozone est mesuré en continu par un moniteur d'ozone (Thermo Corporation 49C O_3 analyzer, sauf dans le cas du limonène : HORIBA-APOA-360). Le temps de réaction est varié en modifiant la position de l'injecteur mobile. Pour une concentration de monoterpène donnée, on trace $ln[O_3]_t = f(t)$. En appliquant une régression des moindres carrées sur les points expérimentaux, la constante de pseudo-premier ordre k' est extraite. La procédure est répétée à différentes concentrations de réactifs. Le tracé de $k'=f([\text{Monoterpènes}]_0)$ permet d'obtenir la constante bimoléculaire de la de réaction d'ozonolyse, k.

Préalablement à la détermination de la consommation d'ozone en présence d'une concentration donnée du composé organique, la concentration d'ozone est stabilisée pendant trois heures. Puis, le composé est introduit dans le réacteur à écoulement définissant le temps « zéro » de la réaction. Lorsque la concentration en ozone en présence du composé est stabilisée, la valeur $[O_3]_t$ correspondant à la concentration d'ozone après un temps de réaction donnée, t, est relevée. Pour une même concentration du composé, la consommation de l'ozone est observée sur une échelle de temps variant de 17 à 48 secondes. Le domaine des concentrations de monoterpènes utilisés est 1,1-11,2 ppm alors que la concentration d'ozone initiale a été variée de 58 à 222 ppb. La Figure 4.42 montre à titre d'exemple, une expérience cinétique typique menée à partir de l'ozonolyse de l'α-Pinène.

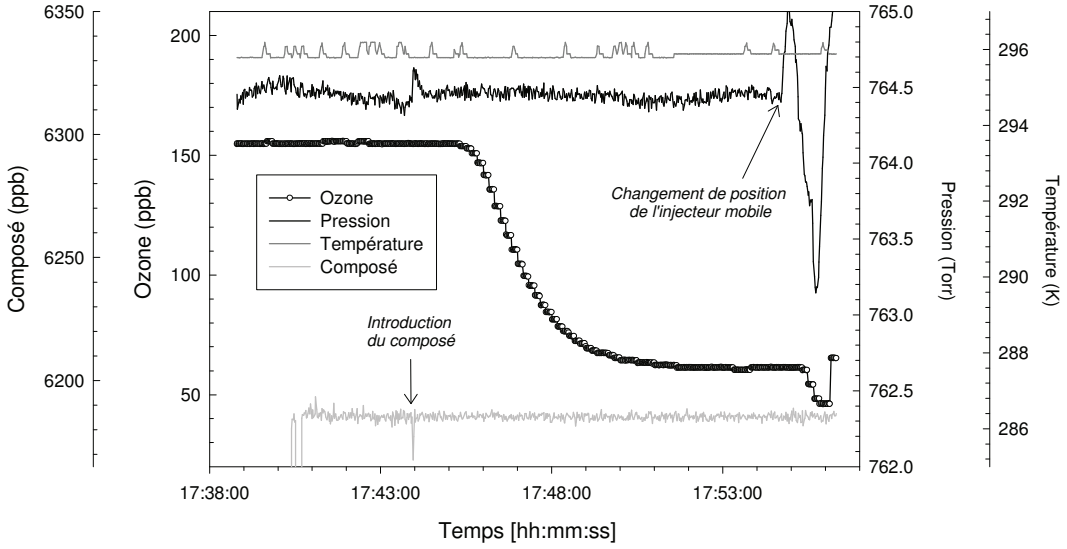


Figure 4.42. Profils temporels de la concentration en ozone, de la concentration calculée en composé, de la pression et de la température au cours d'une expérience de cinétique de réaction de l'ozone avec l'α-pinène dans des conditions de pseudo-premier ordre.

Comme le montre la Figure 4.42, lorsque le composé est ajouté, la concentration d'ozone diminue jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre. Une fois cette concentration stable, elle est moyennée. Le graphique montre aussi la stabilité de l'écoulement au sein du réacteur où la variation pression ne varie pas plus de 0,01% pendant l'expérience et la concentration initiale en ozone est stable avec une variation de concentration ne dépassant pas 0,5%.

4.3.1.2.2 Résultats

La perte d'ozone sur la paroi du réacteur a été mesurée avant chaque expérience en absence du composé. La Figure 4.43 montre quelques exemples typiques de l'évolution de la concentration d'ozone en fonction du temps de contact avec la paroi du réacteur. La constante de perte de l'ozone obtenue est $k_P(O_3) = (8 \pm 4) \times 10^{-4}$ s^{-1} soit 0,05% par cm.

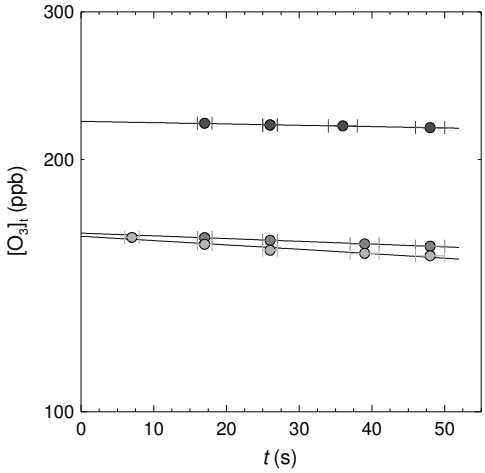


Figure 4.43. Exemple de perte aux parois de l'ozone dans le réacteur à écoulement en fonction du rapport surface sur volume.

Cette perte était négligeable devant la consommation d'ozone par réaction avec les monoterpènes étudiés dans nos conditions expérimentales (k' = (0,5 - 4,4) × 10^{-2} s^{-1}). Les résultats obtenus sous la forme $ln[O_3]_t = f(t)$ sont tracés pour la série de monoterpènes étudiés. La Figure 4.44 montre un exemple de la perte d'ozone à différents temps de réaction pour différentes concentrations de sabinène.

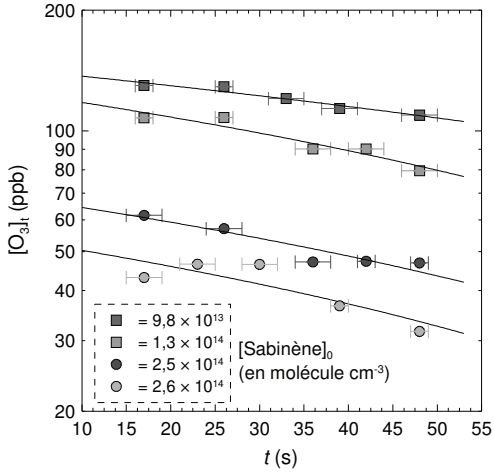


Figure 4.44. Exemple de cinétiques de pseudo-premier ordre réalisées à partir de la réaction Sabinène + O_3 menées en réacteur à écoulement 297 ± 1 K.

Les Figure 4.45 à 4.48 montrent le tracé de k' en fonction de la concentration de monoterpène. Les droites de pseudo-premier ordre montrent une linéarité satisfaisante ($0,75 < r^2 < 0,96$).

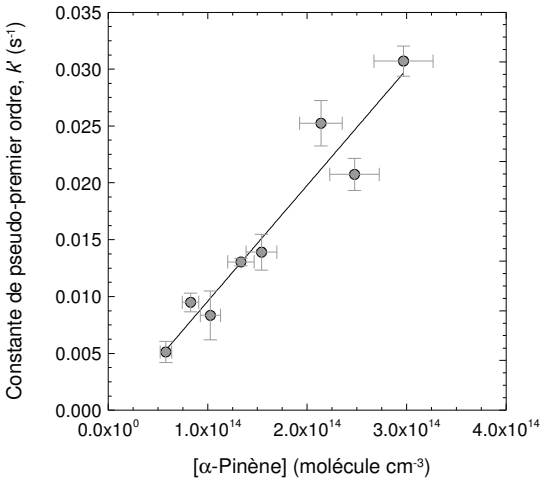


Figure 4.45. Détermination de la constante de vitesse de la réaction α-Pinène + O_3 en réacteur à écoulement à 296 ± 1 K et 766 ± 2 Torr (r^2 = 0,93).

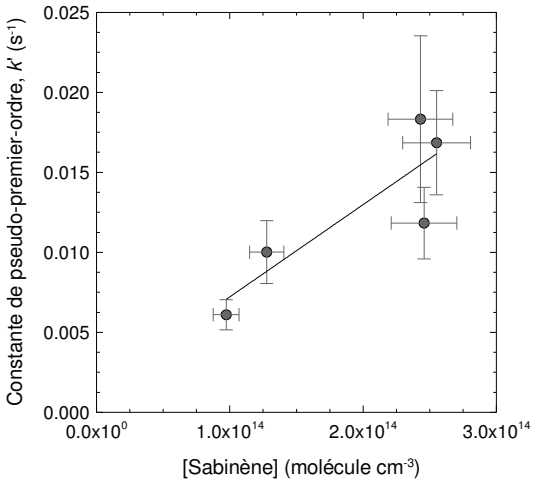


Figure 4.46. Détermination de la constante de vitesse de la réaction Sabinène + O_3 en réacteur à écoulement à 297 ± 1 K et 762 ± 3 Torr (r^2 = 0,75).

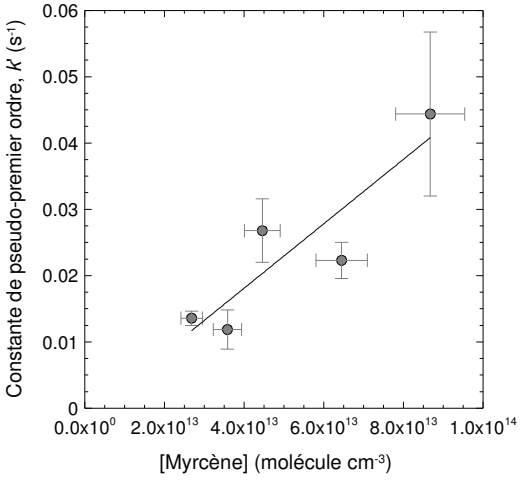


Figure 4.47. Détermination de la constante de vitesse de la réaction Myrcène + O_3 en réacteur à écoulement à 298 ± 1 K et 767,5 ± 0,9 Torr (r^2 = 0,80).

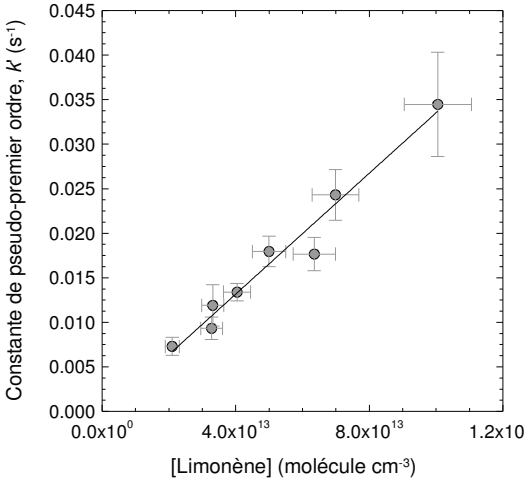
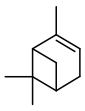
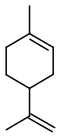
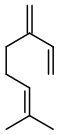


Figure 4.48. Détermination de la constante de vitesse de la réaction Limonène + O_3 en réacteur à écoulement à 297 ± 1 K et 772 ± 2 Torr (r^2 = 0,96).

La valeur de constante de vitesse de réaction k est déduite de la droite des moindres carrés obtenue à partir des points expérimentaux et l'erreur correspond à l'écart-type (1σ) sur la pente de la droite. Les conditions expérimentales et les valeurs mesurées de k' sont listées dans le Tableau 4.14.

Tableau 4.14. Conditions initiales et résultats obtenus à partir de la mesure absolue des constantes de vitesse de réaction de l'ozone avec une série de monoterpènes à 297 ± 1 K et 765 ± 4 Torr.

Monoterpènes	Structure	T K	[Monoterpène][a] / 10^{13} molécule cm^{-3}	($k' \pm 1\sigma$) / 10^{-2} s^{-1}
		295	5,80	0,51 ± 0,09
		295	8,29	0,95 ± 0,08
		296	10,3	0,83 ± 0,22
α-Pinène		296	13,3	1,30 ± 0,03
		296	15,4	1,39 ± 0,16
		296	21,4	2,52 ± 0,20
		296	24,8	2,07 ± 0,14
		296	29,7	3,07 ± 0,13
		296	9,73	0,60 ± 0,09
		298	12,8	1,00 ± 0,20
Sabinène		296	24,3	1,83 ± 0,52
		297	24,6	1,18 ± 0,22
		297	25,5	1,69 ± 0,33
		296	2,10	0,73 ± 0,10
		298	3,28	0,93 ± 0,13
		296	3,31	1,19 ± 0,23
Limonène		297	4,04	1,34 ± 0,10
		297	5,00	1,80 ± 0,17
		299	6,36	1,77 ± 0,19
		297	6,99	2,43 ± 0,29
		297	10,1	3,45 ± 0,58
		298	2,68	1,36 ± 0,11
		297	3,58	1,19 ± 0,30
Myrcène		298	4,46	2,68 ± 0,48
		296	6,45	2,23 ± 0,27
		298	8,68	4,44 ± 1,24

[a]une incertitude de ± 10% est affectée sur la concentration du monoterpène.

Les constantes de vitesse (en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}) obtenues par réaction de O_3 avec la série des quatre monoterpènes étudiés à 297 ± 2 K et 765 ± 4 Torr sont les suivantes :

α-Pinène + O_3 → Produits $\qquad k = (1{,}0 \pm 0{,}1) \times 10^{-16}$

Sabinène + O_3 → Produits $\qquad k = (5{,}8 \pm 1{,}9) \times 10^{-17}$

Limonène + O_3 → Produits $\qquad k = (3{,}4 \pm 0{,}3) \times 10^{-16}$

Myrcène + O_3 → Produits $\qquad k = (4{,}9 \pm 1{,}4) \times 10^{-16}$

4.3.1.2.3 Comparaison avec la littérature

Les constantes de vitesse obtenues dans ce travail sont comparées avec l'ensemble des valeurs présentes dans la littérature (Tableau 4.15). Les recommandations de *Calvert et al.* [2000] et d'*Atkinson et al.* [2006] sont également intégrées dans ce tableau.

Tableau 4.15. Constantes de vitesse obtenue à partir de l'ozonolyse d'une série de monoterpènes et comparaison avec la littérature.

Réaction	Constante de vitesse, *k*	T	Référence
	cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}	K	
α-Pinène + O_3	$(9,0 \pm 1,8) \times 10^{-17}$	298	[*Atkinson et al.*, 2006]
	$1,6 \times 10^{-16}$	294	[*Ripperton et al.*, 1972]
	$1,45 \times 10^{-16}$	295 ± 1	[*Grimsrud et al.*, 1975]
	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-16}$	298	[*Japar et al.*, 1974]
	$(8,4 \pm 1,9) \times 10^{-17}$	296 ± 2	[*Atkinson et al.*, 1982b]
	$(8,20 \pm 1,24) \times 10^{-17}$	297 ± 2	[*Nolting et al.*, 1988]
	$(9,71 \pm 1,06) \times 10^{-17}$	296 ± 2	[*Atkinson et al.*, 1990b]
	$(8,41 \pm 0,74) \times 10^{-17}$	298	[*Khamaganov et Hites*, 2001]
	$(1,06 \pm 0,09) \times 10^{-16}$	295	[*Witter et al.*, 2002]
	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-16}$	296 ± 1	Ce travail
Sabinène + O_3	$(8,3 \pm 2,5) \times 10^{-17}$	298	[*Calvert et al.*, 2000]
	$(8,07 \pm 0,83) \times 10^{-17}$	296 ± 2	[*Atkinson et al.*, 1990a]
	$(8,61 \pm 0,94) \times 10^{-17}$	296 ± 2	[*Atkinson et al.*, 1990b]
	$(5,5 \pm 1,3) \times 10^{-17}$	294 ± 2	[*Klawatsch-Carrasco*, 2005]
	$(5,8 \pm 1,9) \times 10^{-17}$	297 ± 1	Ce travail
Myrcène + O_3	$12,5\times 10^{-16}$	295 ± 1	[*Grimsrud et al.*, 1975]
	$(4,85 \pm 0,78) \times 10^{-16}$	296 ± 2	[*Atkinson et al.*, 1990b]
	$(4,8 \pm 0,6) \times 10^{-16}$	295	[*Witter et al.*, 2002]
	$(4,9 \pm 1,4) \times 10^{-16}$	298 ± 1	Ce travail
Limonène + O_3	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^{-16}$	298	[*Calvert et al.*, 2000]
	$6,49 \times 10^{-16}$	295 ± 1	[*Grimsrud et al.*, 1975]
	$(2,09 \pm 0,22) \times 10^{-16}$	296 ± 1	[*Atkinson et al.*, 1990b]
	$3,5 \times 10^{-16}$	297,3	[*Zhang et al.*, 1994]
	$(2,01 \pm 0,07) \times 10^{-16}$	296 ± 2	[*Shu et Atkinson*, 1994]
	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-16}$	295	[*Witter et al.*, 2002]
	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-16}$	297 ± 1	Ce travail

Dans l'ensemble, un assez bon accord avec la littérature est obtenu pour les réactions étudiées. Exceptée pour la constante de vitesse du limonène, où la valeur obtenue dans ce travail est plus élevée que celle recommandée. La valeur recommandée par *Calvert et al.* (2000) résulte de la moyenne des valeurs issues des travaux d'*Atkinson et al.* [1990b] et de *Shu et Atkinson* [1994] en utilisant une méthode relative. Cependant, la constante de vitesse de réaction obtenue dans ce travail est en très bon accord avec celle de *Zhang et al.* [1994] qui utilisèrent une méthode de second ordre pour la détermination de *k*, avec un suivi de l'ozone

par chimiluminescence. Un écart de 30% est relevé pour la constante de vitesse du sabinène par rapport à la recommandation de *Calvert et al.* [2000], mais elle est en très bon accord avec celle de *Klawatsch-Carrasco* [2005].

Les résultats obtenus en réacteur à écoulement sur la cinétique de réaction Monoterpène + O_3 qui sont en bon accord avec la littérature nous permettent de valider le dispositif expérimental qui sera utilisé pour conduire les études de la formation des AOS et les processus de nucléation.

4.3.1.3 Détermination du seuil de nucléation

Le seuil de nucléation se décrit comme étant la quantité de COV consommée nécessaire pour initier la formation des premières particules. Néanmoins, nous définirons plutôt le seuil de nucléation comme un seuil d'observation puisque les particules collectées dans nos conditions expérimentales sont de taille supérieure à 7 nm. Le réacteur aérosol a été utilisé pour mesurer le taux de formation des particules et le seuil de nucléation par ozonolyse des quatre monoterpènes (α-pinène, sabinène, limonène et myrcène).

4.3.1.3.1 Conditions expérimentales

Les expériences ont été conduites à T = 296 ± 1 K, P = 764 ± 5 Torr en atmosphère sèche (HR<1 %), sans ensemencement et en absence de piégeur de radicaux OH. La formation des particules a été déterminée à partir d'une série d'expériences pour lesquelles la concentration initiale de monoterpène était comprise entre 300 et 2040 ppb. La concentration d'ozone initiale a été variée de 10 à 139 ppbv. La concentration en nombre de particules a été mesurée en continu en sortie du réacteur à écoulement avec un compteur de particules (CPC 3022A, TSI). Le temps d'acquisition du CPC a été ajusté de 1 à 5 secondes et le débit de prélèvement a été fixé à 1,25 L min^{-1}. Le temps de contact (ou temps de réaction) entre l'ozone et le composé était de 17 à 48 secondes.

La concentration consommée de monoterpène, Δ[Monoterpène], est calculée selon la décroissance de la concentration d'ozone $\Delta[O_3]$ en se plaçant dans des conditions cinétiques de pseudo-premier ordre. La concentration en ozone consommée $\Delta[O_3] = [O_3]_0 - [O_3]_t$, avec $[\text{Ozone}]_0 \ll [\text{Monoterpènes}]_0$, peut être exprimée de la façon suivante :

$$\Delta[O_3] = [O_3]_0 \left(1 - e^{-k[\text{Monoterpène}]_0 t}\right) \qquad \text{Équation 4.1}$$

Avec $[O_3]_0$ et $[\text{Monoterpène}]_0$, les concentrations initiales en ozone et monoterpène respectivement (en molécule cm^{-3}), *k*, la constante de vitesse de la réaction d'ozonolyse

considérée (en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}), et *t*, le temps de réaction (en seconde). Aucun piégeur de radicaux OH n'a été ajouté au système réactionnel. Les aérosols formés sont donc issus de la réaction avec O_3 mais également de la réaction avec les radicaux OH, produits suite à la réaction d'ozonolyse [*Aschmann et al.*, 2002; *Atkinson et al.*, 2006]. Les rendements de formation en radicaux OH sont très importants (33% - 80%) et doivent être par conséquent pris en compte dans le calcul de la consommation de la fraction consommée de composé Δ[Monoterpène] qui est définie selon :

$$\Delta[\text{Monoterpène}] = (1+\alpha_{OH})\Delta[O_3] \qquad \text{Équation 4.2}$$

Avec α_{OH}, le rendement de formation en radicaux OH issus de la réaction d'ozonolyse. L'incertitude sur la fraction consommée de monoterpène, *Inc*(Δ[COV]), durant un instant *t* est établie comme suit :

$$Inc(\Delta[\text{COV}]) = \Delta[O_3](Inc(\alpha_{OH}) + (1+\alpha_{OH})(A+B)) \qquad \text{Équation 4.3}$$

avec $A = \frac{Inc([O_3]_0)}{[O_3]_0}$ et $B = \left(\frac{k[\text{COV}]_0 t}{e^{k[\text{COV}]_0 t} - 1}\right)\left(\frac{Inc(k)}{k} + \frac{Inc([\text{COV}]_0)}{[\text{COV}]_0} + \frac{Inc(t)}{t}\right)$

La démonstration de l'Équation 4.3 est référencée en Annexe 3.

Les valeurs des constantes de vitesse d'ozonolyse et des rendements de formation en radicaux OH issus de la réaction d'ozonolyse pour estimer la fraction consommée de monoterpènes sont présentées respectivement dans le Tableau 4.16 et le Tableau 4.17. Les constantes de vitesse utilisées sont celles issues des recommandations excepté pour k(O_3 + myrcène) pour laquelle il n'y a pas de recommandation. La constante de vitesse utilisée est celle déterminée au cours de ce travail en utilisant la chambre de simulation atmosphérique (voir Chapitre 2). Etant donné l'absence de recommandation pour la réaction myrcène + O_3, la valeur déterminée dans ce travail a été préférée du à l'utilisation de la méthode absolue réduisant l'erreur sur la valeur de la constante de vitesse.

Tableau 4.16. Valeurs des constantes de vitesse utilisées pour estimer la fraction consommée de monoterpènes.

Réaction	k_{O3} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}	Référence
α-Pinène + O_3	$(9{,}0 \pm 1{,}8) \times 10^{-17}$	[*Atkinson et al.*, 2006]
Sabinène + O_3	$(8{,}3 \pm 2{,}5) \times 10^{-17}$	[*Calvert et al.*, 2000]
Myrcène + O_3	$(4{,}3 \pm 0{,}2) \times 10^{-17}$	Ce travail
Limonène + O_3	$(2{,}0 \pm 0{,}5) \times 10^{-16}$	[*Calvert et al.*, 2000]

Tableau 4.17. Valeurs des rendements de formation des radicaux OH à partir des réactions alcènes + O_3 utilisées pour estimer la fraction consommée de monoterpènes.

Réaction	Rendement de formation en radicaux OH (α_{OH})	Référence
α-Pinène + O_3	0,80 ± 012	[*Atkinson et al.*, 2006]
Sabinène + O_3	0,33 ± 0,05	[*Aschmann et al.*, 2002]
Myrcène + O_3	0,63 ± 0,09	[*Aschmann et al.*, 2002]
Limonène + O_3	0,67 ± 0,10	[*Aschmann et al.*, 2002]

4.3.1.3.2 Résultats

La Figure 4.49 montre un exemple typique de profil de nombre des particules générées au cours du temps de réactions (exemple de la réaction α-Pinène + O_3). Le nombre de particules résulte de la moyenne sur un intervalle de 5 à 15 minutes avec une incertitude équivalente à un écart-type (1σ).

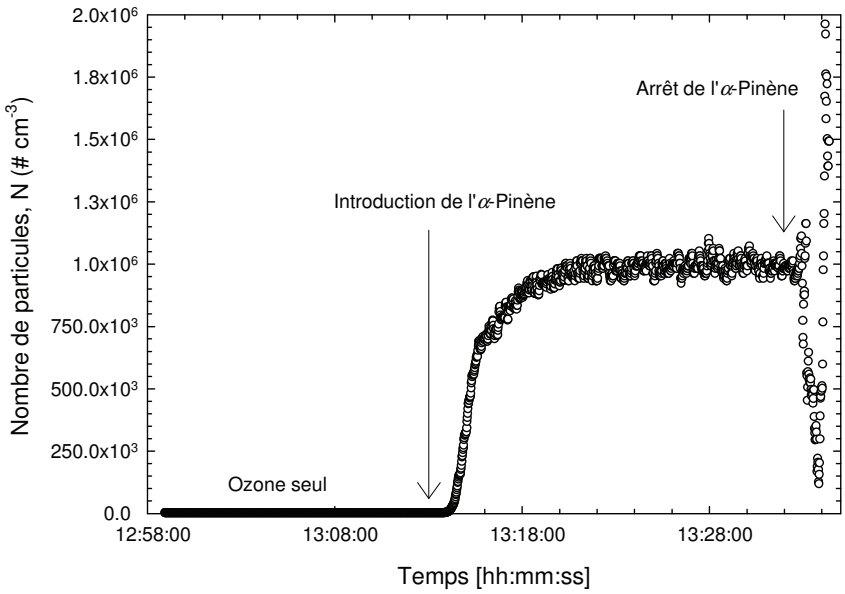


Figure 4.49. Exemple d'étude de la formation des aérosols organiques secondaires issus de la réaction de l'ozonolyse de l'α-Pinène et formés en réacteur à écoulement (t = 48 ± 2 secondes).

Un délai de quelques minutes, dépendant de la position de l'injecteur mobile, est marqué entre l'introduction du composé et l'apparition des premières particules, Dès que la réaction commence, le nombre de particules augmente, les parois internes du réacteur se passivent et un équilibre entre la phase gazeuse et la surface interne du réacteur s'établit. Puis, la concentration en nombre de particules (*N*) atteint un palier maintenu constant pendant plus de

10 minutes. Les particules formées ont les mêmes caractéristiques physiques et chimiques pour des conditions initiales données. Entre chaque expérience, le réacteur est nettoyé par une circulation d'ozone jusqu'à atteindre un niveau de concentration résiduelle de particules de $10^{-2} – 10^{-1}$ # cm^{-3}.

Les résultats obtenus sur la formation des particules sont donnés pour chaque monoterpène : l'α-Pinène (Tableau 4.18), le limonène (Tableau 4.19), le sabinène (Tableau 4.20) et le myrcène (Tableau 4.21).

Tableau 4.18. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse de l'α-Pinène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) à 296 ± 1 K et 764,4 ± 0,3 Torr.

Exp.	T	[α-Pinène]$_0$	[O_3]$_0$	t	Δ[α-Pinène]	$N \pm 1\sigma$
	K	ppbv	ppbv	seconde	ppb	# cm^{-3}
1	295,0	2040	194	48 ± 2	46,8 ± 17,7	(9,91 ± 0,28) × 10^5
2	295,2	2040	201	36 ± 2	37,2 ± 14,9	(2,00 ± 0,06) × 10^6
3	295,4	2033	203	17 ± 1	18,5 ± 7,71	(4,10 ± 0,03) × 10^5
4	296,1	1134	77	48 ± 2	9,94 ± 3,92	(2,80 ± 0,08) × 10^5
5	296,0	1134	80	26 ± 1	5,60 ± 2,28	(8,96 ± 0,12) × 10^4
6	294,5	681	72	26 ± 1	3,19 ± 1,31	(6,71 ± 0,23) × 10^3
7	295,7	681	83	23 ± 1	3,22 ± 1,32	(6,35 ± 0,19) × 10^3
8	297,1	612	77	26 ± 1	4,40 ± 1,78	(1,68 ± 0,08) × 10^3
9	297,1	603	78	17 ± 1	3,02 ± 1,29	(2,95 ± 0,04) × 10^3
10	297,3	453	48	26 ± 1	1,90 ± 0,79	139 ± 3
11	296,9	392	68	23 ± 1	2,70 ± 1,11	(2,46 ± 0,04) × 10^3
12	294,9	393	55	20 ± 1	1,85 ± 0,79	4 ± 1
13	295,5	393	60	17 ± 1	1,73 ± 0,74	34 ± 2
14	295,0	393	82	17 ± 1	1,85 ± 0,79	168 ± 10
15	295,7	393	54	17 ± 1	1,04 ± 0,45	0,76 ± 0,48
16	296,3	394	55	18 ± 1	1,12 ± 0,48	4,94 ± 0,52
17	295,9	393	54	19 ± 1	1,20 ± 0,51	5,14 ± 062
18	295,7	394	56	19 ± 1	1,09 ± 0,46	42 ± 4
19	296,9	394	58	18 ± 1	1,12 ± 0,49	0,32 ± 0,18
20	297,4	394	59	19 ± 1	1,20 ± 0,51	0,15 ± 0,10
21	297,5	414	38	20 ± 1	1,33 ± 0,56	0,34 ± 0,10
22	297,2	415	42	21 ± 1	1,43 ± 0,61	13,5 ± 0,5

Tableau 4.19. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse du limonène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) à 295,7 ± 0,4 Torr et 763 ± 2 Torr.

Exp.	T	[Limonène]$_0$	[O_3]$_0$	t	Δ[Limonène]	$N \pm 1\sigma$
	K	ppbv	ppbv	seconde	ppb	# cm^{-3}
1	297,7	717	52,3	36 ± 2	3,61 ± 2,03	(1,55 ± 0,19) × 10^5
2	296,9	600	19,3	36 ± 2	1,12 ± 0,67	(8,94 ± 1,73) × 10^3
3	297,8	600	20,3	26 ± 1	0,85 ± 0,48	(2,09 ± 0,42) × 10^3
4	297,9	600	21,0	20 ± 1	0,68 ± 0,40	(2,96 ± 0,13) × 10^3
5	297,9	600	21,1	17 ± 1	0,58 ± 0,36	(5,55 ± 0,45) × 10^3

Tableau 4.20. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse du sabinène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) à 295,3 ± 0,4 K et 758 ± 9 Torr

Exp.	T	$[Sabinène]_0$	$[O_3]_0$	t	Δ[Sabinène]	$N \pm 1\sigma$
	K	ppbv	ppbv	seconde	ppb	# cm^{-3}
1	294,6	608	64.9	30 ± 2	3,08 ± 1,55	$(8,66 \pm 0,36) \times 10^3$
2	295,4	456	42,4	30 ± 2	1,42 ± 0,71	$(3,1 \pm 0,2) \times 10^3$
3	295,4	456	43,3	23 ±1	1,13 ± 0;56	$(4,8 \pm 0,1) \times 10^3$
4	295,5	456	43,9	17 ±1	0,85 ± 0,43	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^3$
5	295,4	304	18,9	17 ± 1	0,21 ± 0,11	0,02 ± 0,12
6	295,4	456	18,1	17 ± 1	0,26 ± 0,14	25,1 ± 1,4
7	295,7	456	31,1	20 ± 1	0,34 ± 0,17	11,8 ± 0,6
8	294,3	456	24,2	19 ± 1	0,25 ± 0,13	44 ± 1
9	295,2	608	80,3	19 ± 1	2,35 ± 1,15	$(4,94 \pm 0,06) \times 10^4$
10	295,7	456	40,1	19 ± 1	0,99 ± 0,49	$(2,2 \pm 0,8) \times 10^3$
11	295,6	304	41,0	17 ± 1	0,59 ± 0,30	$(2,2 \pm 0,07) \times 10^3$
12	295,5	303	14,0	17 ± 1	0,18 ± 0,10	0,21 ± 0,22
13	295,3	300	13,2	18 ± 1	0,18 ± 0,10	1,44 ± 0,30
14	295,0	319	55,8	18 ± 1	0,67 ± 0,34	$(1,92 \pm 0,08) \times 10^3$
15	295,3	322	30,3	18 ± 1	0,19 ± 0,11	2,04 ± 0,50
16	295,5	322	28,4	19 ± 1	0,20 ± 0,11	1,84 ± 0,57

Tableau 4.21. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse du myrcène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) à 295,3 ± 0,7 K et 770 ± 1 Torr.

Exp.	T	$[Myrcène]_0$	$[O_3]_0$	t	Δ[Myrcène]	$N \pm 1\sigma$
	K	ppbv	ppbv	seconde	ppb	# cm^{-3}
1	296,1	667	78,8	26 ± 1	22,0 ± 5,1	$(2,58 \pm 0,18) \times 10^5$
2	296,4	334	44,0	26 ± 1	6,43 ± 1,53	$(2,47 \pm 0,12) \times 10^4$
3	295,9	334	12,8	20 ± 1	1,45 ± 0,39	865 ± 7
4	295,1	332	10,0	18 ± 1	1,03 ± 0,31	720 ± 13
5	295,3	334	11,4	17 ± 1	1,11 ± 0,34	110 ± 20
6	295,6	167	11,8	17 ± 1	0,59 ± 0,16	18 ± 1
7	295,8	667	72,2	33 ± 2	24,9 ± 6,2	$(6,27 \pm 0,68) \times 10^5$
8	295,5	715	71,0	39 ± 2	30,2 ± 7,0	$(1,05 \pm 0,08) \times 10^6$
9	294,5	667	68,5	39 ± 2	27,4 ± 6,7	$(2,06 \pm 0,07) \times 10^6$
10	294,8	666	69,9	48 ± 2	33,4 ± 7,4	$(3,26 \pm 0,74) \times 10^5$
11	294,9	177	7,9	26 ± 1	0,62 ± 0,22	1,64 ± 0,48
12	294,0	177	38,3	26 ± 1	3,04 ± 0,79	$(1,18 \pm 0,05) \times 10^4$

L'erreur sur la fraction de monoterpène consommée sur l'ensemble des composés étudiés s'étend de 22 à 61%. Cette erreur est fortement dépendante de l'erreur sur la constante de vitesse de la réaction d'ozonolyse.

Les profils du nombre de particules en fonction de la concentration consommée pour chaque monoterpène sont montrés sur les Figure 4.50 à Figure 4.53. Les données obtenues sur les seuils de nucléation sont comparées dans le même temps avec celles existantes dans la

littérature [*Berndt et al.*, 2003; *Bonn et Moortgat*, 2003; *Koch et al.*, 2000; *Lee et Kamens*, 2005].

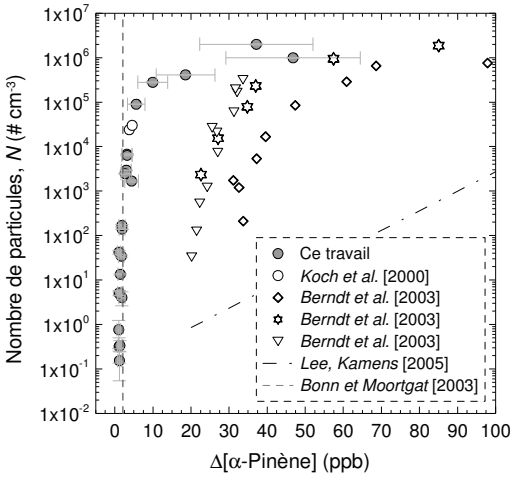


Figure 4.50. Comptage du nombre de particules formées en fonction de la fraction d'*a*-Pinène consommée sous des conditions d'ozonolyse. La droite en pointillés correspond au seuil de nucléation calculé par *Bonn et Moortgat* [2003] équivalent à 2,1 ppb. Les résultats de *Berndt et al.* [2003] sont obtenus pour différents [α-Pinène]0 : (◇) 713 ppb, (▽) 179 ppb et (☆) 49 ppb.

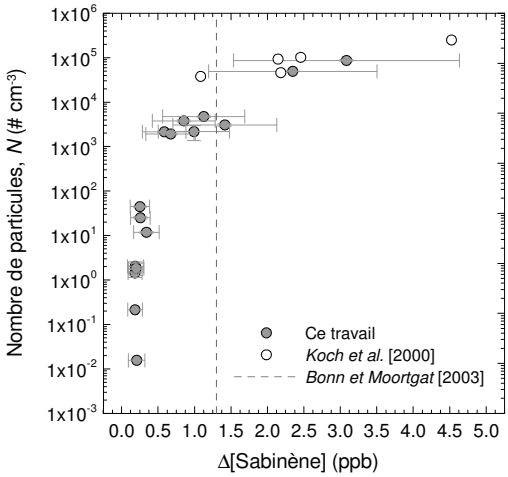


Figure 4.51. Comptage du nombre de particules formées en fonction de la fraction de sabinène consommée sous des conditions d'ozonolyse. La droite en pointillés correspond au seuil de nucléation calculé par *Bonn et Moortgat* [2003] équivalent à 1,3 ppb.

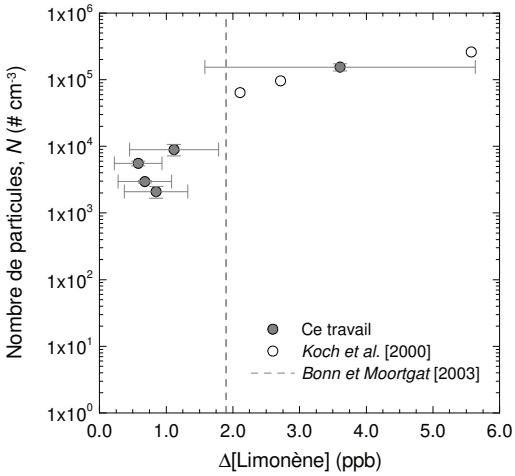


Figure 4.52. Comptage du nombre de particules formées en fonction de la fraction de limonène consommée sous des conditions d'ozonolyse. La droite en pointillés correspond au seuil de nucléation calculé par *Bonn et Moortgat* [2003] équivalent à 1,9 ppb.

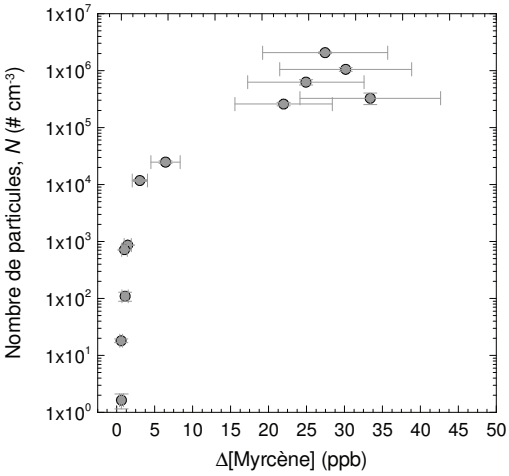


Figure 4.53. Comptage du nombre de particules formées en fonction de la fraction de myrcène consommée sous des conditions d'ozonolyse.

Les tracés de *log*N = *f*(Δ[monoterpène]) ont permis de déterminer le seuil de nucléation pour les monoterpènes étudiés, excepté pour le limonène où le nombre d'expériences est trop limité pour être conclusif. Pour l'ensemble des monoterpènes étudiés, la concentration en nombre de particules augmente de manière exponentielle pour une faible fraction consommée de monoterpène et atteint un palier pour des valeurs de Δ[monoterpènes] plus importantes vers 10^5-10^6 particules cm^{-3}.

Pour une meilleure visualisation du tracé du *log*N = *f*(Δ[monoterpène]) entre les composés, la Figure 4.54 compare les taux de formation de nouvelles particules pour de faibles fractions consommées de monoterpènes.

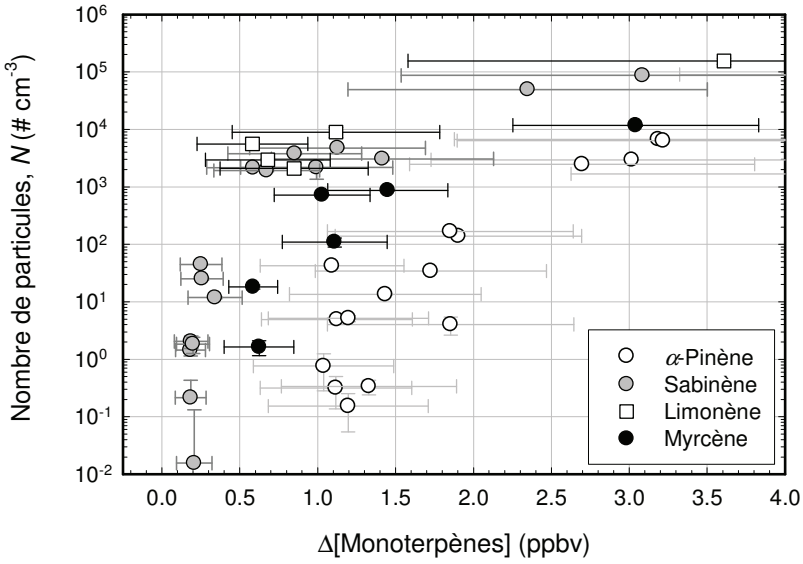


Figure 4.54. Comparaison du nombre de particules formées en réacteur à écoulement à partir de l'ozonolyse de l'α-Pinène, du sabinène, du limonène et du myrcène.

Il apparaît que, parmi les composés étudiés, ce sont le sabinène et le limonène qui produisent le plus efficacement des AOS. Cependant, davantage d'expériences sont nécessaires pour connaître de manière précise le seuil de nucléation du limonène. Il montre également que le myrcène est un précurseur efficace dans la formation de nouvelles particules.

Une série indépendante d'expériences a été également réalisée à partir de l'ozonolyse du sabinène avec un compteur de particules ultra-fines (TSI, CPC 3025) en collaboration avec Julien BOULON et Karine SELLEGRI (LAMP, Clermont Ferrand) où la taille des particules

mesurées était supérieure à 3 nm. Ces résultats, comparés aux précédents obtenus avec un CPC 3022A, sont présentés dans le Tableau 4.22.

Tableau 4.22. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse du sabinène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) et mesurées avec un CPC3025 à 773 ± 3 Torr et 298,8 ± 0,8 K.

Exp.	T	$[Sabinène]_0$	$[O_3]_0$	t	Δ[Sabinène]	$N \pm 1\sigma$
	K	ppbv	ppbv	seconde	ppb	# cm^{-3}
1	297,8	336	34,6	48	1,51 ± 0,75	$(5,2 \pm 0,7)\times10^4$
2	299,0	333	30,2	30	0,82 ± 0,44	$(1,1 \pm 0,1)\times10^4$
3	298,5	336	31,5	30	0,87 ± 0,45	$(7,6 \pm 0,4)\times10^4$
4	299,1	336	31,8	17	0,50 ± 0,25	3177 ± 307
5	299,1	336	32,0	11	0,33 ± 0,18	54 ± 5
6	299,2	336	32,8	14	0,42 ± 0,22	414 ± 35
7	299,0	336	33,3	15	0,46 ± 0,24	422 ± 44
8	297,0	335	31,6	23	0,67 ± 0,33	2251 ± 250

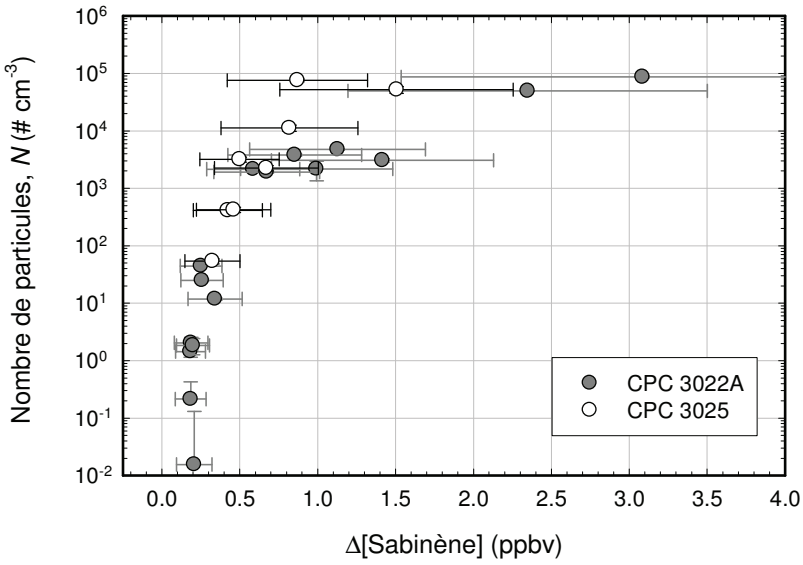


Figure 4.55. Comparaison du comptage des particules issues de l'ozonolyse du sabinène entre les CPC 3025A et 3022A.

L'utilisation d'un CPC3025 devrait amener à un seuil de conversion plus faible étant donné que l'appareil mesure des particules ultra-fines avec un diamètre supérieur à 3 nm. Cependant, les résultats de la Figure 4.55 montrent que le nombre de particules issues de la mesure des deux CPC est comparable. Par conséquent le seuil de nucléation du sabinène dans ces conditions expérimentales serait de 0,21 ± 0,11 ppb.

4.3.1.3.3 Discussion

Les études menées dans cette partie ont permis de valider le réacteur à écoulement développé au laboratoire pour les études de formation d'aérosols. Les constantes de vitesse des réactions de l'ozone avec quatre monoterpènes (α-Pinène, sabinène, limonène et myrcène) ont été mesurées, les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de la littérature. L'utilisation de cet outil expérimental a ainsi permis de préciser l'étape de nucléation à travers l'estimation du seuil de nucléation à partir de ces quatre réactions. Le Tableau 4.23 résume les valeurs de seuil de nucléation obtenues et la comparaison avec les seuils publiés par d'autres auteurs.

Les valeurs présentées ce tableau sont approximatives puisqu'elles proviennent de limites de conversion des monoterpènes menant à un niveau de particules détectables par le CPC. Pour l'ensemble des monoterpènes, les résultats obtenus ici montrent un seuil de nucléation plus faible pour l'α-Pinène, le sabinène et le limonène par comparaison avec la littérature. Cette différence pourrait provenir de l'utilisation de différents CPC. En effet, par exemple *Koch et al.* [2000] ont utilisé un CPC (TSI 3010) permettant la mesure des particules de taille supérieure à 10 nm lors des études de l'ozonolyse de l'α-Pinène, le sabinène et le limonène.

Malgré l'utilisation d'un CPC3025 (Dp > 3nm), *Berndt et al.* [2003] n'ont pu déterminer qu'une valeur de seuil de nucléation pour l'ozonolyse de l'α-Pinène à 12 ppb. Néanmoins, ces auteurs relèvent une dépendance du seuil d'observation de la concentration initiale en α-Pinène. Les raisons de cette dépendance restent encore inexpliquées.

Les travaux de *Koch et al.* [2000] reportent des données basées sur des expériences en chambre de simulation. *Bonn et Moortgat* [2003] se sont appuyés sur ces mêmes données pour estimer le seuil de nucléation des monoterpènes étudiés. Ces résultats affichent également la même tendance observée par *Bonn et Moortgat* [2003] pour l'α-Pinène, le sabinène et le limonène. Nous pouvons donc classer par ordre d'efficacité croissante les composés précurseurs de la formation d'AOS sous des conditions d'ozonolyse :

α-Pinène < myrcène < limonène < sabinène

Tableau 4.23. Valeurs des seuils de nucléation estimées expérimentalement à partir du comptage des AOS issus de l'ozonolyse de monoterpènes.

Composé	Structure	Seuil de nucléation des AOS	Référence
α-Pinène		2,1 ppb	[*Koch et al.*, 2000][a]
		12 ppb	[*Berndt et al.*, 2003][b]
		1,04 ± 0,45 ppb	Ce travail
Sabinène		1,3 ppb	[*Koch et al.*, 2000][a]
		0,21 ± 0,11 ppb	Ce travail
Limonène		1,9 ppb	[*Koch et al.*, 2000][a]
		< 0,6 ppb	Ce travail
Myrcène		0,62 ± 0,22 ppb	Ce travail

[a] Valeur calculée par *Bonn et Moortgat* [2003].
Les mesures des particules ont été réalisées avec : [a] CPC 3010 (Dp > 10nm), [b] UCPC 3025 (Dp > 3nm), [c] CPC 3022A (Dp > 7nm).

Au cours de ce travail nous avons tenté de préciser les valeurs de seuils de nucléation à partir de l'ozonolyse d'une série de monoterpènes dans des conditions sèches et sans ajouts de particules de fond. Les valeurs obtenues sont effectivement plus faibles que celles reportées à ce jour par la littérature. Appliqués aux conditions atmosphériques, *Bonn et Moortgat* [2003] ont estimé à quelques jours le temps nécessaire à la nucléation à partir des réactions monoterpène + O_3, ce qui les ont conduit à conclure que ces réactions ne seraient pas à l'origine de la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère sous des conditions de nucléation homogène. Cependant les seuils obtenus dans la présente étude semblent indiquer que le processus de nucléation pourrait être initié à de plus faibles concentrations consommées de monoterpènes.

Il est à noter que la limite de détection des compteurs actuels est de 3 nm à un stade où l'aérosol a déjà grossi, sa taille initiale à l'état de cluster étant de 1 nm [*Kulmala et al.*, 2004a]. Même si le grossissement des particules d'une taille de 1 à 3 nm conserve le nombre, il n'exclut pas la possibilité d'un début d'agglomération des particules. Les valeurs de seuils de nucléation déterminées dans ce travail sont donc à considérer comme des limites

supérieures. A l'heure actuelle, l'inexistence de la nucléation homogène de vapeurs organiques comme source de particules atmosphériques est à nuancer. L'existence de ce processus, même minoritaire, est dépendante des limitations technologiques des instruments de mesure des aérosols.

4.3.2 Etude du rendement de formation en masse de l'AOS

Les rendements massiques en AOS de l'ozonolyse des trois alcools (3-méthyl-1-pentène-3ol, 6-méthyl-5-heptène-2-ol, linalool) et du myrcène, de l'ocimène et du l'α-farnesène ont été mesurés en chambre de simulation. Nous avons aussi examiné l'influence du piégeur de radicaux OH sur le taux de production des aérosols à partir de ces réactions. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites dans la partie étude des produits en phase gazeuse sont récapitulés dans le Tableau 4.24 pour les alcools insaturés (3-méthyl-1-pentène-3-ol, 6-méthyl-5-heptène-2-ol et linalool) et dans le Tableau 4.25 pour les terpènes non-oxygénés (myrcène, ocimène et α-farnesène).

Un exemple typique du profil temporel de concentration en AOS (en nombre et en masse) à partir de l'ozonolyse du myrcène est présenté sur la Figure 4.56. Les distributions en taille de particules correspondantes issues de la concentration en nombre sont illustrées par la Figure 4.57.

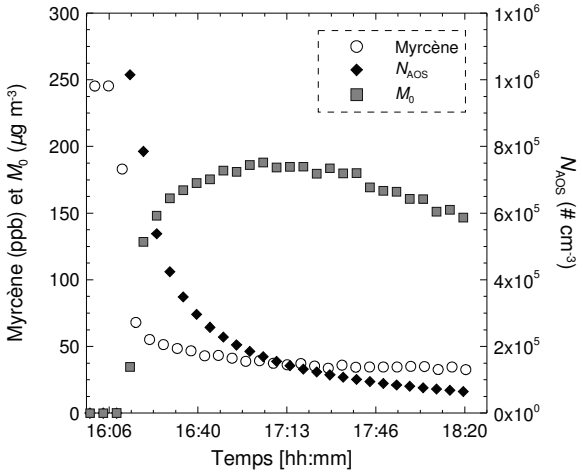


Figure 4.56. Réaction myrcène + O_3 : profils temporels des concentrations et des réactifs et des concentrations en masse et en nombre des AOS.

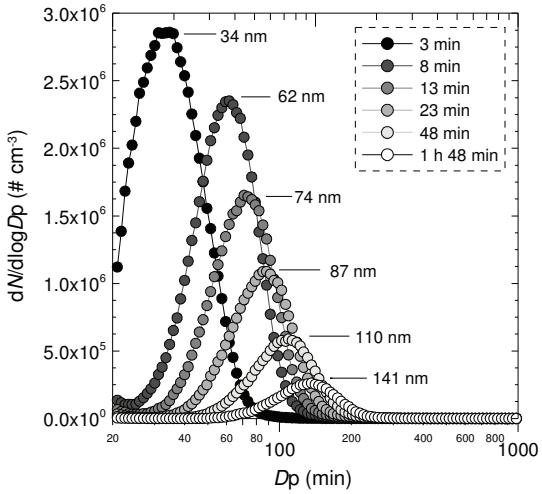


Figure 4.57. Réaction myrcène + O_3 : évolutions des distributions en nombre des AOS formés.

Il est à noter que la caractéristique des réactions d'ozonolyse étudiées est la vitesse élevée d'apparition des premières particules. En effet, la formation des AOS est très rapide. Par exemple, au cours de la réaction O_3 + myrcène (avec $[O_3]_0$ = 170 – 180 ppb ; Figure 4.56 et Figure 4.57), la formation d'AOS a été observée en moins de 3 minutes. Par conséquent, à la différence de la réaction avec OH, les rendements massiques ont été mesurés en fin de réaction. Etant donné les cinétiques de réaction très rapide de ces composés avec l'ozone, il était difficile d'estimer le rendement à partir des concentrations du composé et des AOS au cours du temps. Afin de pouvoir comparer les rendements mesurés dans les mêmes conditions, nous avons mesuré le rendement de formation des AOS de l'ozonolyse du 3-méthyl-1-pentène-3-ol en fin de réaction bien que la constante de vitesse de la réaction soit 70 fois plus faible que celles des autres COV.

Des exemples de formation des aérosols à partir de la fraction consommée de COV sont montrés sur les Figure 4.58, Figure 4.60, Figure 4.62 et Figure 4.64. Les profils des composés et des AOS ont été préalablement corrigés des pertes par dilution et aux parois. Les concentrations en AOS en fonction de la concentration de COV consommé sont également montrées sur les Figure 4.59, Figure 4.61, Figure 4.63 et Figure 4.65. Ces dernières figures rassemblent les expériences menées en absence et en présence d'un excès de cyclohexane (piégeur de radicaux OH).

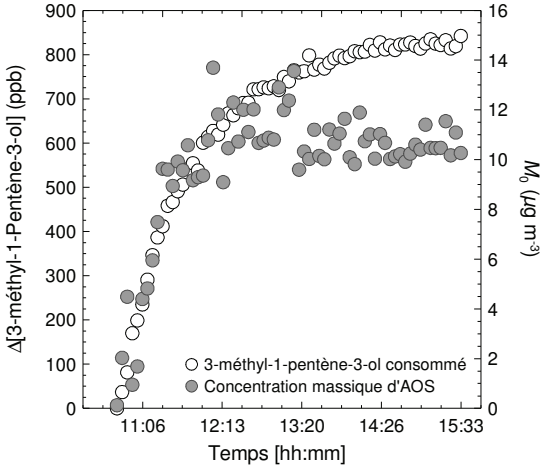


Figure 4.58. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : Profils temporels de la consommation du 3-méthyl-1-pentène-3-ol et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane.

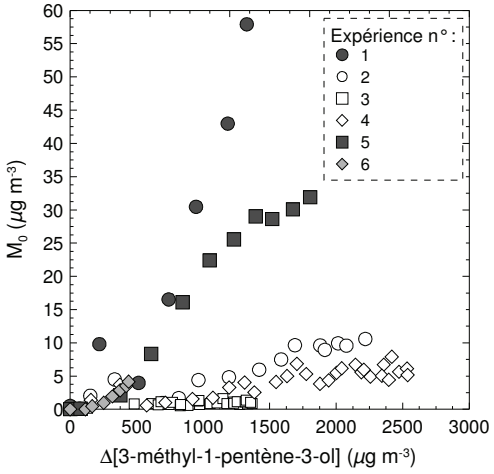


Figure 4.59. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○□◇) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●■◆) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH.

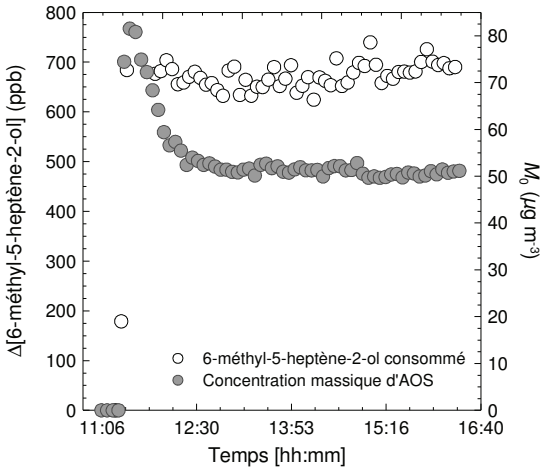


Figure 4.60. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : Profils temporels de la consommation du 6-méthyl-5-heptène-2-ol et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane.

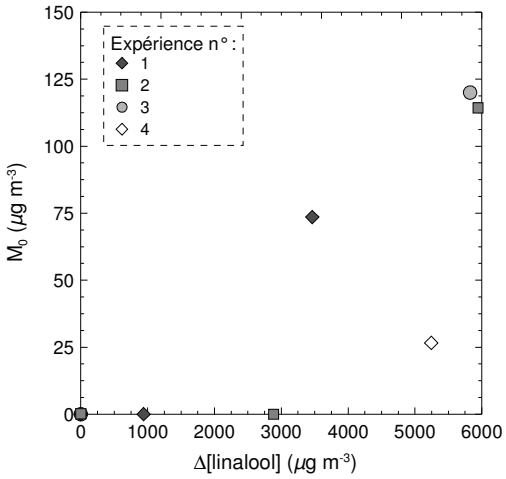


Figure 4.61. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Le symbole en blanc (◇) représente les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●■◆) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH.

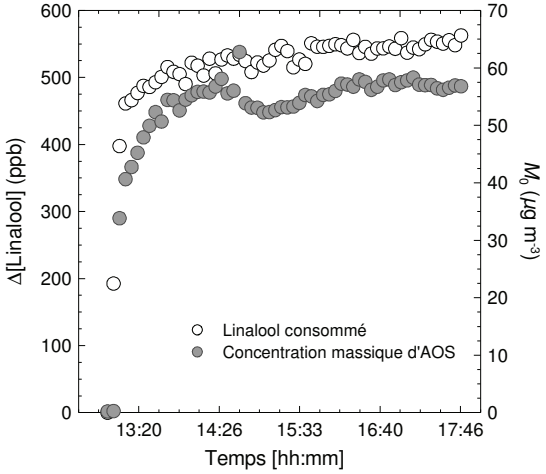


Figure 4.62. Réaction linalool + O_3 : Profils temporels de la consommation du linalool et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane.

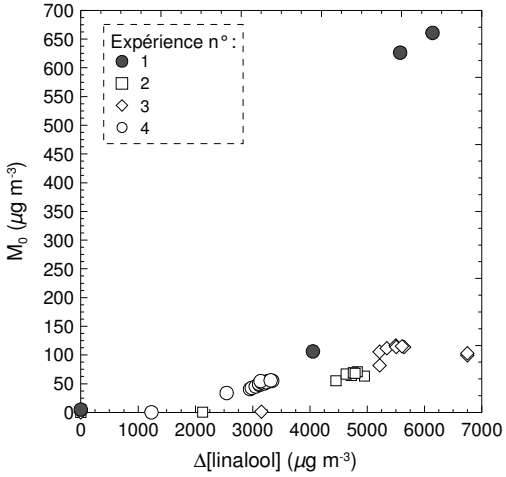


Figure 4.63. Réaction Linalool + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○□◇) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH.

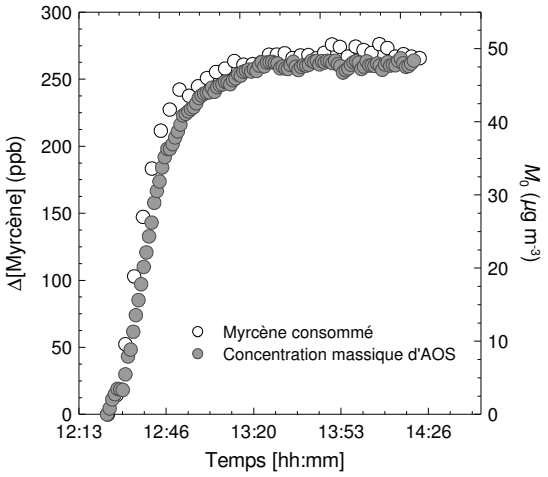


Figure 4.64. Réaction myrcène + O_3 : Profils temporels de la consommation du myrcène et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane, issu d'une expérience à Euphore (AOS mesuré par un TEOM).

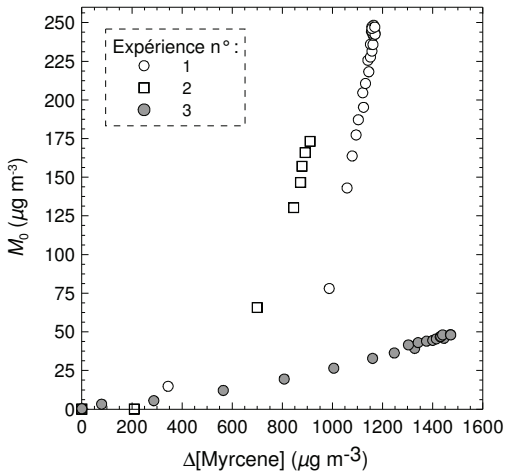


Figure 4.65. Réaction myrcène + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○□) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH.

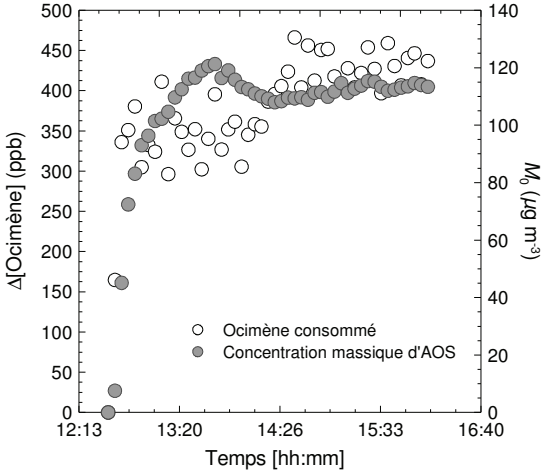


Figure 4.66. Réaction *cis*/*trans*-ocimène + O_3 : Profils temporels de la consommation du cis/trans-ocimène et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane.

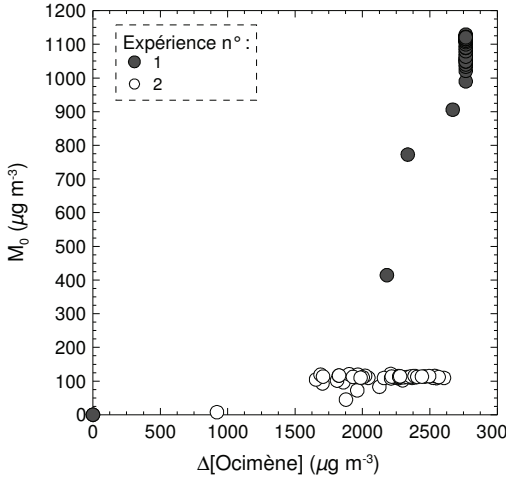


Figure 4.67. Réaction ocimène + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH.

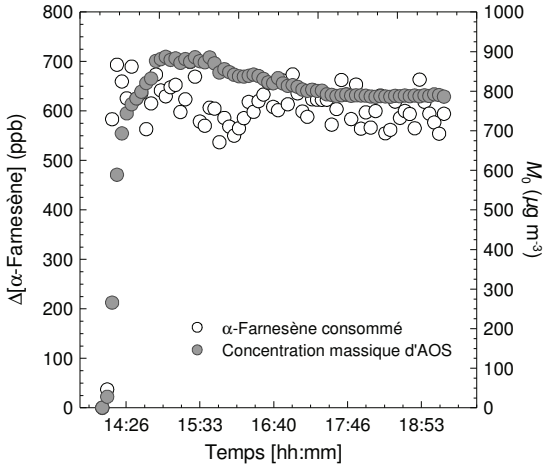


Figure 4.68. Réaction α-Farnesène + O_3 : Profils temporels de la consommation de l'α-farnesène et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane.

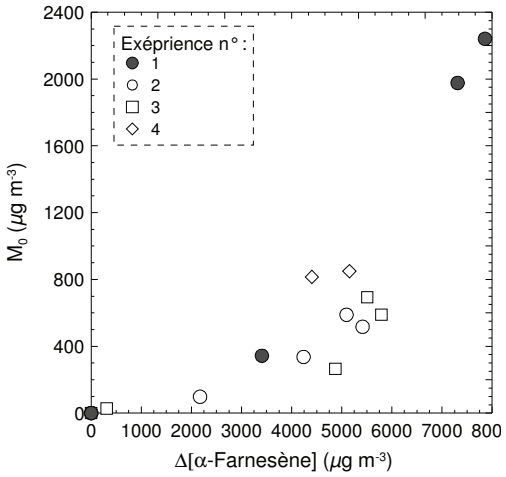


Figure 4.69. Réaction α-Farnesène + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH.

Les différentes figures montrent que la concentration en AOS augmente jusqu'à atteindre une valeur maximum. Puis la concentration diminue au cours du temps ce qui est dû principalement dans un premier temps, à la coagulation et aux pertes aux parois.

Les conditions initiales et les résultats obtenus par le suivi des AOS sont donnés dans les Tableau 4.24 et Tableau 4.25 résumant respectivement les expériences menées sur les alcools insaturés (3-méthyl-1-pentène-3-ol, 6-méthyl-1-pentène-2-ol et linalool) et les terpènes non-oxygénés (myrcène, *cis*/*trans*-ocimène et l'α-farnesène).

Tableau 4.24. Alcools insaturés + O_3 : mesure du rendement de formation massique en AOS à T = 297 ± 2 K.

Expérience	$[HC]_0$	$[O_3]_{max}$	Δ[HC]	Δ[HC]	M_0	Piégeur de radicaux OH	Rendement massique en AOS	N_{MAX}
	ppb	ppb	ppb	$\mu g\ m^{-3}$	$\mu g\ m^{-3}$		%	# cm^{-3}
3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3								
1[a]	2021 ± 61	994	791 ± 56	3249 ± 230	63 ± 1	-	1,9 ± 0,2	$1,98 \times 10^5$
2[a]	1822 ± 55	1190	823 ± 58	3377 ± 277	10,5 ± 0,5	Cyclohexane	0,31 ± 0,04	$6,31 \times 10^4$
3[a]	1051 ± 32	801	488 ± 36	2003 ± 148	1,5 ± 0,4	Cyclohexane	0,08 ± 0,02	$2,43 \times 10^3$
4[a]	1396 ± 42	1201	790 ± 51	3237 ± 209	5,7 ± 0,7	Cyclohexane	0,18 ± 0,03	$3,54 \times 10^4$
5	1138 ± 34	1519	811 ± 56	3327 ± 230	29,3 ± 0,2	-	0,88 ± 0,07	$2,92 \times 10^5$
6	546 ± 16	916	349 ± 28	1433 ± 115	5,2 ± 0,9	-	0,36 ± 0,09	$1,16 \times 10^5$
6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3								
1	659 ± 33	1867	659 ± 33	3464 ± 173	81,5	-	2,4 ± 0,1	$4,03 \times 10^4$
2	1132 ± 57	629	1132 ± 57	5945 ± 297	113	-	1,9 ± 0,1	$2,02 \times 10^4$
3	1110 ± 55	702	1110 ± 55	5825 ± 291	120	-	2,1 ± 0,1	$1,57 \times 10^4$
4	1000 ± 50	621	1000 ± 50	5242 ± 262	27	cyclohexane	0,51 ± 0,03	$6,07 \times 10^4$
5	200 ± 10	235	200 ± 10	1049 ± 52	-	cyclohexane	-	-
Linalool + O_3								
1	1058	1054	1058	6774	679 ± 4	-	10 ± 1	$6,11 \times 10^5$
2	1010 ±40	1875	775 ± 62	4950 ± 396	71 ± 2	cyclohexane	1,4 ± 0,1	$3,96 \times 10^6$
3	1059 ± 42	1635	995 ± 95	6369 ± 606	118 ± 1	cyclohexane	1,9 ± 0,2	$3,39 \times 10^5$
4	647 ± 26	1210	647 ± 26	4144 ± 166	57 ± 1	cyclohexane	1,4 ± 0,1	$3,70 \times 10^5$

[a] SMPS : Débit de dilution 1 L min^{-1} et débit d'échantillonnage 0,1 L min^{-1} (Gamme de diamètre : 33 -1000 nm)
[b] Expérience réalisée dans la chambre de simulation atmosphérique à Euphore (débit de dilution : 2 L min-1 et débit d'échantillonnage : 0,3 L min^{-1}).

Tableau 4.25. Terpènes non-oxygénés + O_3 : mesure du rendement de formation massique en AOS à T = 297 ± 2 K.

Expérience	$[HC]_0$	$[O_3]_{max}$	Δ[HC]	Δ[HC]	M_0	Piégeur de radicaux OH	Rendement massique en AOS	N_{MAX}
	ppb	ppb	ppb	$\mu g\ m^{-3}$	$\mu g\ m^{-3}$		%	# cm^{-3}
myrcène + O_3								
1	250 ± 61	721	208,1 ± 0,9	1162 ± 5	246	-	9,8	$1,02 \times 10^6$
2	194 ± 6	914	194 ± 6	1077 ± 34	179	-	13,4	$8,92 \times 10^5$
3[a]	402 ± 16	168	270 ± 25	1482 ± 70	48	cyclohexane	3,2 ± 0,1	-
4	597 ± 24	1298	581 ± 23	3293 ± 132	1350	-	19,0	$1,29 \times 10^6$
ocimène + O_3								
1	489 ± 34	531	489 ± 34	2766 ± 194	1117	-	40 ± 3	$1,11 \times 10^6$
2	594,4	512	428	2394 ± 478	112	cyclohexane	5 ± 1	$2,75 \times 10^5$
3	434 ± 30	535	434 ± 30	2462 ± 172	684	-	28 ± 2	$1,12 \times 10^6$
4	863	491	855	4856 ± 340	1214	-	12,7	$7,98 \times 10^5$
α-farnesène + O_3								
1	966	355	830	8085	2027	-	26 ± 4	2.20×10^6
2	996	248	649	5415	617	cyclohexane	11 ± 2	$3,13 \times 10^6$
3	910	439	693	5792	794	cyclohexane	14 ± 3	$6,60 \times 10^6$
4	843	484	632	5283	844	cyclohexane	16 ± 4	$2,38 \times 10^5$

[a] Expérience conduite à Euphore. Laconcentration massique en AOS a été mesuré avec un TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance).

Les résultats obtenus montrent un écart important du taux de formation massique entre les alcools insaturés et les terpènes non oxygènes. Les valeurs trouvées s'échelonnent de 0,08 à 2,4 % pour l'ensemble des alcools insaturés et de 3 à 40 % pour les terpènes oxygénés dans nos conditions expérimentales, en absence et en présence de cyclohexane.

Le 3-méthyl-1-pentène-3-ol reporte un rendement de formation de 0,4 à 1,9 % en absence de cyclohexane et de 0,08 à 0,3% en présence de cyclohexane dans nos conditions expérimentales.

Les rendements de formation relevés pour le 6-méthyl-5-heptène-2-ol sont de l'ordre 2% en absence de cyclohexane et de 0,5% en sa présence. Une expérience complémentaire conduite à Euphore a été également intégrée dans cette étude. Aucune formation d'AOS quantifiable n'a été observée à partir des conditions initiales utilisées.

En présence de cyclohexane, les rendements de formation en AOS issus du linalool sont de 1,4 à 1,9%. Cependant, une expérience menée en absence de piégeur de radicaux OH a montré un rendement plus important, atteignant 10%.

Le rendement de formation en AOS à partir de l'ozonolyse du myrcène a été observé de 9 à 19% en absence de cyclohexane. Cependant, une expérience menée à Euphore montre un rendement de 3%. De manière comparable, la même tendance est observée à partir de l'ozonolyse de l'ocimène où des rendements de 13 à 40 % en absence de piégeur ont été obtenus et diminuent jusqu'à environ 5% en présence de piégeur.

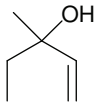
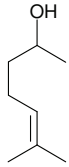
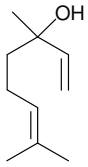
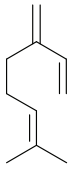
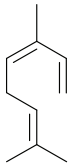
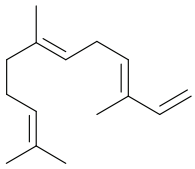
Enfin, les rendements de formation observée pour l'α-farnesène montrent également un rendement de formation élevée (26%) en absence de piégeur de radicaux OH. Cependant, les expériences menées en présence de cyclohexane dénotent une formation d'AOS qui reste importante, conduisant à des rendements de formation de l'ordre de 11 à 16%.

Ces résultats montrent l'influence notable de la structure moléculaire du COVB sur le rendement de formation en AOS. Les alcools insaturés, porteurs d'une à deux doubles liaisons forment nettement moins d'aérosols que les terpènes non-oxygénés, dotés de trois à quatre doubles liaisons réactives. L'influence du cyclohexane a été également soulignée sur la formation des AOS. Toutefois, les valeurs reportées signalent une influence importante sur le taux de formation massique mais sans influence notable sur la concentration maximum en nombre.

4.3.3 Discussion

Le Tableau 4.26 récapitule les rendements de formation en masse obtenus à partir de l'ozonolyse des COVB étudiés en absence et en présence de cyclohexane.

Tableau 4.26. Résumé des rendements massique de formation des AOS en présence et en absence de cyclohexane à partir des COV étudiés.

COV	Structure	Rendement de formation massique en AOS (%)	
		En absence de piégeur de radicaux OH (cyclohexane)	En présence de piégeur de radicaux OH (cyclohexane)
3-méthyl-1-pentène-3-ol		0,36 – 1,9	0,08 - 0,3
6-méthyl-5-heptène-2-ol		1,9 – 2,4	0,5
Linalool		1,1 – 1,8	0,18
Myrcène		9,8 - 19	3
Ocimène		13 - 40	5
α-farnesène		26	11 - 16

A ce jour, seuls les rendements de formation du linalool et du myrcène ont été mesurés sous des conditions d'ozonolyse dans des études antérieures. Le rendement en AOS dans

l'ozonolyse du linalool a été reporté à hauteur de 1% en présence de cyclohexane par *Lee et al.* [2006a] et 8% par *Hoffmann et al.* [1997] en absence de piégeur de radicaux OH. Le rendement obtenu dans la présente étude est en en bon accord avec ces deux déterminations. Concernant le rendement de formation des AOS issus de l'ozonolyse du murcène, *Lee et al.* [2006] annoncent un rendement de formation de 11% en présence de cyclohexane tandis qu'une valeur de 3% a été mesurée dans cette étude.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent que le rendement en AOS est fortement dépendant de la structure du COVB par comparaison avec la réactivité avec O_3. La différence observée entre les alcools insaturés et les terpènes oxygénés supposerait que le nombre de double liaison ou site d'attaque accroit le rendement de formation en AOS. Ceci suggère que la formation des AOS est fortement liée au nombre d'intermédiaires de Criegee différents qui sont formés. Cette observation a été déjà été mise en évidence dans de précédents travaux reportés à partir de l'ozonolyse des éthers de vinyl et de petits alcènes tels que le 2,3-diméthyl-2-butène [*Sadezky et al.*, 2007]. Les rendements en AOS issus de l'ozonolyse de ce dernier a été mesurée environ égale à ~1% [*Sadezky et al.*, 2007], en accord avec les rendements observées pour le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et le linalool où l'addition préférentielle de l'ozone procède par addition sur le groupement R-CH=C$(CH_3)_2$ avec une formation parallèle de l'intermédiaire de Criegee [$(CH_3)_2COO$]*. Pour les autres composés, (myrcène, ocimène et l'α-farnesène, les rendements en aérosols suggèrent que la formation des AOS est également issue de la rupture des autres doubles liaisons autre que R-CH=C$(CH_3)_2$ amenant à des valeurs de rendement de formation en AOS plus élevés.

La deuxième observation issue de ce travail concerne l'influence notable de la présence du piégeur de radicaux OH (cyclohexane) sur le rendement massique des AOS, reportée pour la première fois avec ces COVB. Le radical OH est un produit de la réaction d'ozonolyse des composés étudiés dans ce travail atteignant des rendements important (myrcène/63%, ocimène/55% et linalool/66%) [*Aschmann et al.*, 2002]. En effet, il a été observé lors de différents travaux, que l'introduction du cyclohexane altérait le rendement de formation en AOS [*Dockerty et Ziemann*, 2003; *Jonsson et al.*, 2008a; *Keywood et al.*, 2004a]. Dans ce travail, les expériences d'ozonolyse ont montré des différences en termes de masse au niveau de la formation des AOS en absence et en présence de piégeur de radicaux OH. Une augmentation du rendement en masse a été observée pour tous les composés étudiés en absence de cyclohexane. Cette tendance a aussi été reportée par *Jonsson et al.* [2008] pour

l'α-pinène, le limonène et Δ^3-carène. Cependant, *Dockerty et Ziemann* [2003] ont montré une augmentation des AOS en présence de cyclohexane, également observé à partir de l'ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène [*Sadezky et al.*, 2007]. Ceci souligne notamment l'importance de comprendre le mécanisme de la chimie radicalaire et du rapport $[HO_2]/[RO_2]$ jouant un rôle clé dans les mécanismes de la formation des AOS.

4.4 Analyses de la phase particulaire

4.4.1 Analyse par CPG-SM

Les analyses de prélèvement sur filtre des AOS formés à partir l'ozonolyse du myrcène (expérience conduite à Euphore) ont permis de détecter un certain nombre de pics dont la structure moléculaire des composés sera proposée. Aucun « dénuder » n'a été utilisé lors du prélèvement. Les concentrations initiales des réactifs étaient $[\text{Myrcène}]_0$ = 400 ppb et $[O_3]$ = 350 ppb. Le cyclohexane a été ajouté en tant que piégeur de radicaux OH. Ici, sera présenté le chromatogramme (Figure 4.70) issus d'un dérivatisation avec le MSTFA (*N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamide) dont le but est de convertir les groupements hydroxy (-OH) des fonctions alcools et acide carboxyliques.

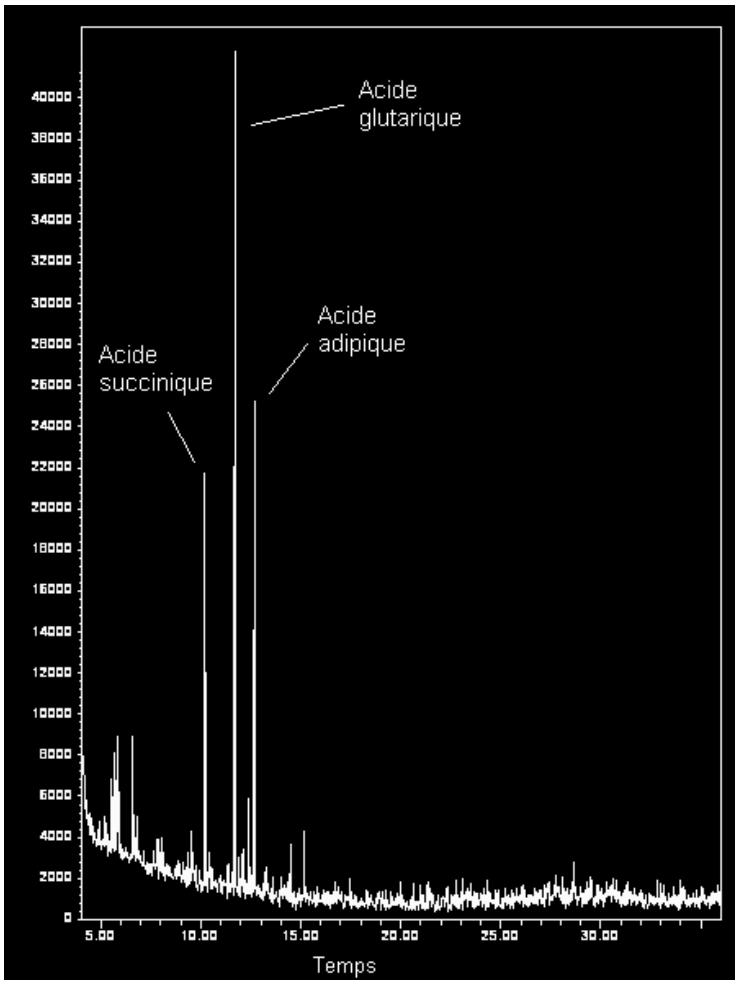
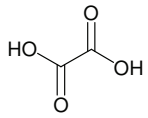
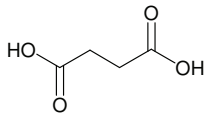
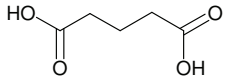
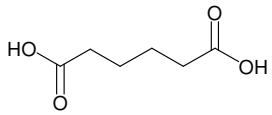


Figure 4.70. Chromatogramme issu de l'analyse par CPG-SM d'un prélèvement de l'aérosol organique secondaire issu de la réaction d'ozonolyse du myrcène. L'échantillon a été dérivatisé par le MSTFA avant analyse.

Le Tableau 4.27 liste les composés identifiés, ainsi que leur structure moléculaire par dérivatisation avec la MSTFA. Ces composés ont été formellement quantifiés par l'emploi de composés standards.

Tableau 4.27. Composés identifiés par CPG-MS après dérivatisation au MSTFA de l'AOS issus de l'ozonolyse du myrcène.

Formule	Masse molaire (g mol^{-1})	Structure
Acide oxalique ($C_2H_2O_4$)	90	
Acide succinique ($C_4H_6O_4$)	188	
Acide glutarique ($C_5H_8O_4$)	132	
Acide adipique ($C_6H_{10}O_4$)	146	

Les composés identifiés sont des acides dicarboxyliques linéaires. D'autres pics ont été détectés mais n'ont pu être attribués. En quantifiant l'ensemble des produits dentifiés et ceux dont le composé demeure inconnu par substitut de même masse, il apparaît que l'acide succinique est le produit majoritaire parmi les produits détecté.

4.4.2 Analyse par CL-ESI-SM-TOF

La phase particulaire issue d'une série d'expériences conduites à Mayence sur l'ozonolyse du myrcène, l'ocimène, le linalool et l'α-farnesène a été analysée par Chromatographie Liquide couplée à une source d'ionisation par électronébulisation mesurée par un spectromètre de masse et analysé par un détecteur à temps de vol (CL-ESI-SM-TOF) dans ce laboratoire. Les expériences étaient réalisées en utilisant les concentrations initiales $[COVB]_0$ = 1-8 ppmv et $[O_3]_0$ = 1,8-8 ppmv. Les réactifs ont été suivis par analyse IRTF et la concentration en AOS a été mesurée avec un SMPS.

Lorsque la concentration a atteint une concentration en masse stable, les particules d'aérosols sont collectés avec des filtres en Téflon (MILLIPORE, taille des pores 0,2 μm) avec un débit de prélèvement fixé à 14 L min^{-1}. Après collection, le filtre est inséré dans un vial de 7 mL et extrait avec de 2 mL de méthanol (pureté CLHP/MS) et fermés avec un bouchon en recouvert de polytétrafluoroethylene (PTFE). Enduite, le vial est déposé dans un bain d'ultrasons

pendant 3 minutes. Les vials sont stockés à 4°C avant chaque analyse. Des filtres à usage de blanc (en présence ou en absence d'ozone seul) sont également analysés en parallèle avec les échantillons d'aérosols.

Les différents constituants de l'AOS collecté sur le filtre sont analysés par chromatographie liquide. Les Figure 4.71 et Figure 4.72 suivantes montrent des exemples de chromatogrammes obtenus à partir de l'analyse par CLHP/ESI(+)/MS-TOF. Ici sont présentés les ions sélectionnés dans un domaine de masse m/z de 300-1000 uma (unité de mass atomique) où m/z représente le rapport masse sur charge. Un exemple de filtre prélevé en présence d'ozone seul est superposé, juste à titre comparatif.

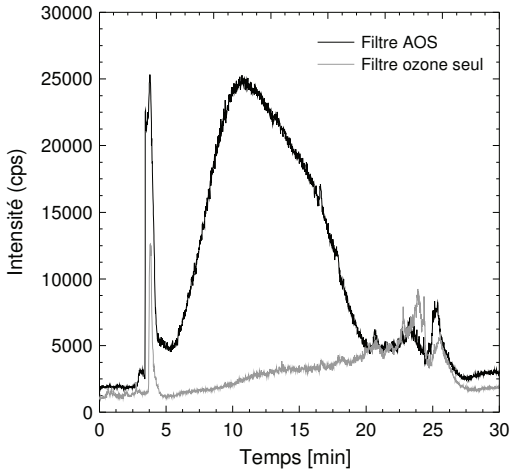


Figure 4.71. Chromatogramme obtenu à partir de l'ozonolyse de l'ocimène en mode positif dans une domaine m/z = 300 – 1000 uma.

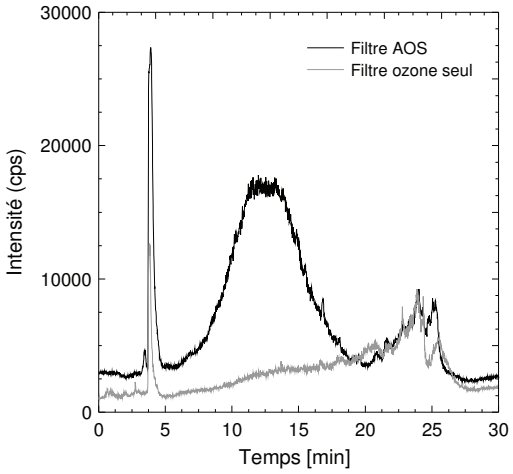


Figure 4.72. Chromatogramme obtenu à partir de l'ozonolyse du linalool en mode positif dans une domaine m/z = 300 – 1000 uma

Pour tous les composés, les chromatogrammes montrent un massif suggérant une matrice complexe de composés organiques présents dans l'échantillon des AOS. Les spectres de masse SM sont donc obtenus en sélectionnant la zone encadrant le massif obtenu. Les analyses ont été réalisées en appliquant les deux modes d'ionisation positif et négatif.

Une série de spectre de masse MS obtenu (Figure 4.73 à Figure 4.76) à partir de l'analyse de l'AOS en mode positif mettant en évidence la présence de groupement –OH ou carbonylé (cétone ou aldéhyde).

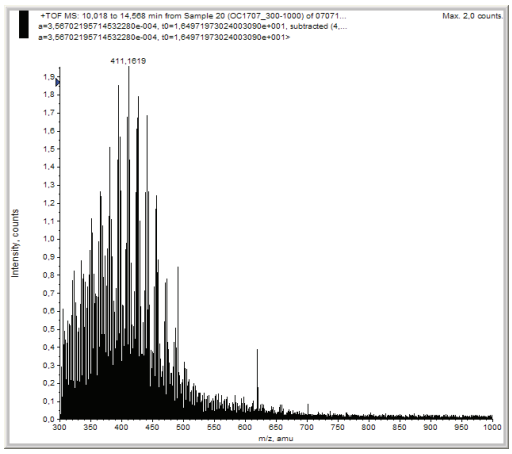


Figure 4.73. Ocimène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode positif.

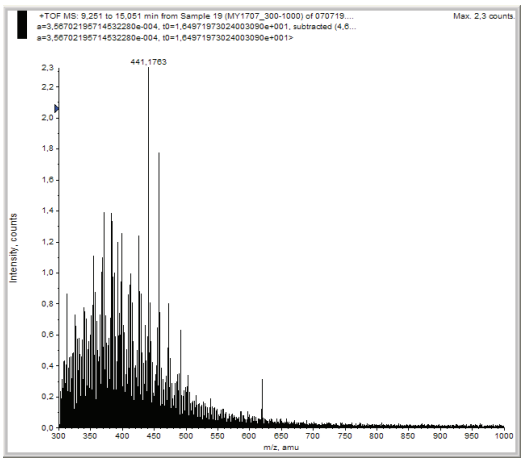


Figure 4.74. Myrcène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif.

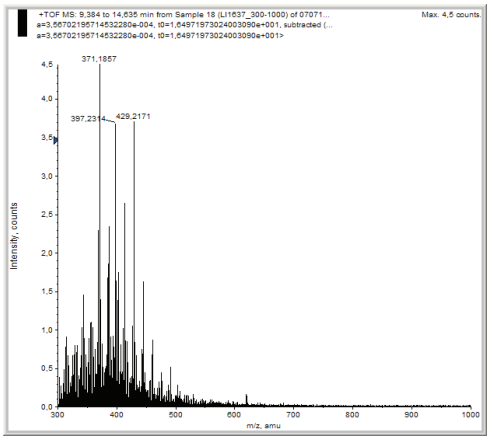


Figure 4.75. Linalool + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode positf.

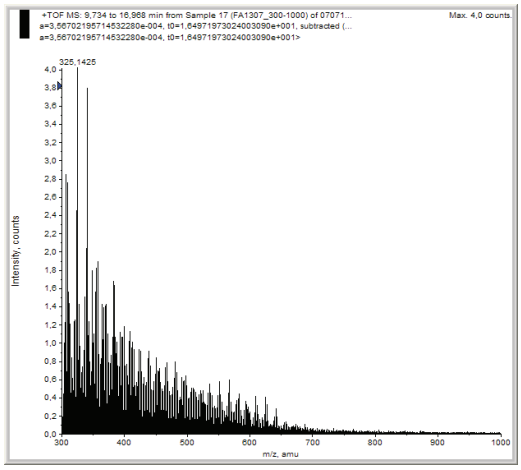


Figure 4.76. α-Farnesène + O_3: Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode positf.

D'autres spectres de masse MS obtenu à partir de l'analyse de l'AOS en mode négatif sont présentés sur la Figure 4.77 à la Figure 4.80.

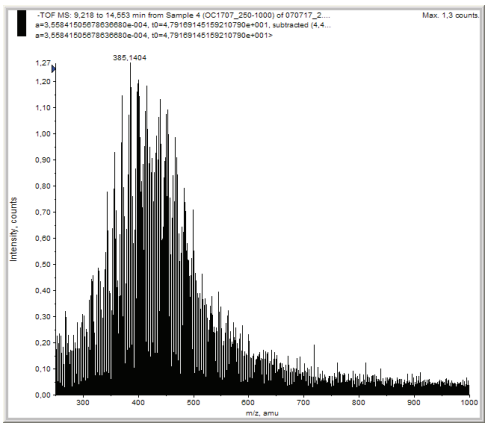


Figure 4.77. Ocimène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif.

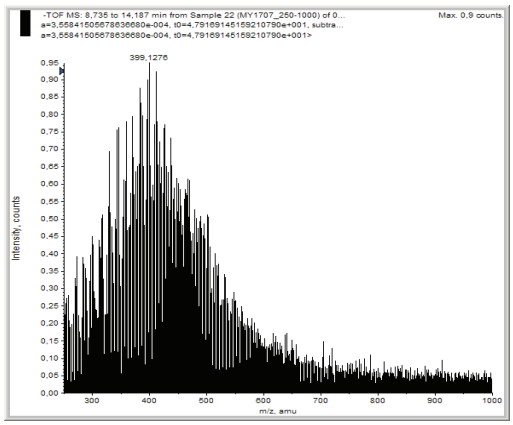


Figure 4.78. Myrcène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif.

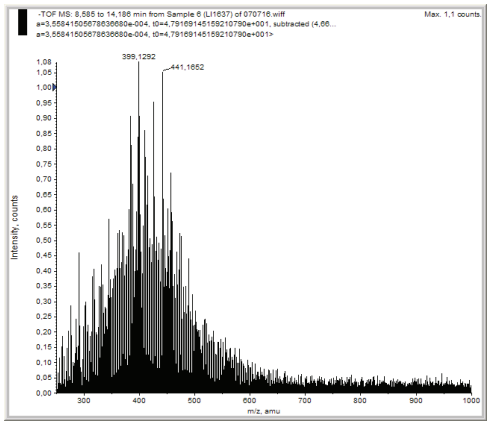


Figure 4.79. Linalool + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif.

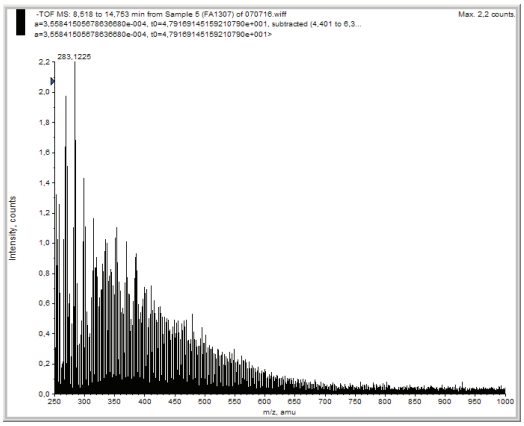


Figure 4.80. α-Farnesène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif.

Les différentes analyses mettent en évidence des composés porteurs de fonctions acides carboxyliques (-COOH, en mode négatif) et de composés porteurs de fonctions carbonylés (cétone et aldéhyde) et/ou porteur de fonction –OH (en mode positif).

Ces composés sont principalement caractérisés par des masses très importantes (maximum des signaux autour de 400 uma en mode – et +) avec des unités répétitives équivalentes à 14 ma et 16 uma, représentant respectivement un motif-CH_2- et un atome d'oxygène.

4.4.3 Discussion

Ce travail reporte les premières données concernant la composition chimique des AOS issus de l'ozonolyse du myrcène. Les analyse par CPG-SM ont permis d'identifier des composés acides dicarboxyliques linéaires avec l'acide succinique, le produit majoritaire parmi les composés détectés. L'acide succinique avait déjà été identifié à partir de la réaction myrcène/O_3 en phase aqueuse par [*Ruzicka et Stoll*, 1924].

La présence des oligomères (macromolécule constituée de motifs répétitifs) au sein de l'aérosol a déjà été identifiée dans des échantillons d'aérosols provenant de réaction en chambre de simulation organique [*Gao et al.*, 2004b; *Sadezky et al.*, 2007; *Tolocka et al.*, 2004] et dans les aérosols atmosphériques [*Kalberer et al.*, 2004]. En effet, la formation des oligomères au sein de l'aérosol a été mise en évidence dans les travaux de [*Sadezky et al.*, 2006; *Sadezky et al.*, 2007] à partir d'AOS issus de l'ozonolyse de vinyle éther (RCH=CHOR') et de petits alcènes. A la différence de leurs travaux, les spectres de masse obtenus dans cette étude montrent une multitude de composés suggérant une source multiple dans les voies de formation de l'AOS, dénotant l'implication des intermédiaires de Criegee.

Cependant, d'après les premières observations, malgré la similarité de la structure moléculaire des précurseurs, les composés présents en phase particulaire seraient quant à eux de structures différentes. Néanmoins les mécanismes de formation de ces produits restent encore non établis. Il se peut que ces composés soient issus de processus en phase condensée.

Chapitre 5

Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec NO_2

5 Oxydation des Composés Organiques Volatils Biogéniques : réaction avec NO_2

L'oxydation des COVB par NO_2 est considérée comme étant un processus négligeable dans la dégradation de ces composés dans l'atmosphère. Cependant, ces réactions sont à prendre en compte dans les expériences en laboratoire, en particulier en chambre de simulation atmosphérique où les concentrations initiales en NO_X et COVB peuvent être très élevées (quelques ppm à quelques dizaines de ppm) [*Atkinson et al.*, 1984; *Glasson et Tuesday*, 1970; *Shorees et al.*, 1991]. Au cours de ce travail, nous avons mesuré les constantes de vitesse des réactions de NO_2 avec l'isoprène, l'α-pinène, le myrcène et le *cis*/*trans*-ocimène. Nous avons aussi conduit des études préliminaires pour identifier et quantifier les produits de ces réactions. Les expériences ont été menées dans la grande chambre de simulation d'Orléans. Les résultats cinétiques et mécanistiques obtenus sont présentés et discutés.

5.1 Etudes cinétiques

5.1.1 Conditions expérimentales

Les constantes de vitesse des réactions étudiées ont été déterminées dans les conditions du pseudo-premier ordre où la concentration des COVB était en large excès devant celle de NO_2 ($[COVB]_0 >> [NO_2]_0$). Des expériences ont aussi été conduites en utilisant un excès de NO_2 par rapport au COVB. L'ocimène qui est sous forme *cis*/*trans*- et pour le quel en plus de la méthode absolue, la méthode relative a été utilisée afin de différencier la consommation de NO_2 par les isomères *cis*- et *trans*- l'ocimène. Le traitement et l'analyse des données pour extraire les constantes de vitesse à partir des méthodes absolue et relative ont été présentés dans le chapitre II.

Du fait de la faible réactivité de NO_2 avec les COVB étudiés, nous avons utilisé de fortes concentrations initiales en COVB (jusqu'à ~ 14 ppm). Cependant, à cause des faibles tensions de vapeur de ces composés, nous n'avons pas pu étendre le domaine de ces concentrations dans une large gamme ce qui nous aurait permis de déduire les constantes de vitesse à partir de la régression linéaire $k' = f([COVB]_0)$. Ainsi, les valeurs des constantes de vitesse ont été déterminées à partir de la moyenne des valeurs obtenues pour chaque expérience. L'erreur sur les constantes de vitesse provient de l'écart-type (1σ) appliquée sur cette moyenne.

Au cours des expériences menées en excès du COVB, et où la concentration de NO_2 n'excédait pas 1 ppm, la concentration de ce dernier était continuellement mesurée par le moniteur de NO_X et la concentration du COVB par IRTF. La perte totale de NO_2 en absence du COVB était de $k_0 = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-5}$ s^{-1}. Sa perte aux parois obtenue par soustraction de la perte de SF_6, a été déterminée inférieure à 1×10^{-6} s^{-1}.

Lors des expériences conduites en excès de NO_2, les deux réactifs ont été suivis par IRTF. Pour toutes les expériences, NO_2 a été introduit avant le composé en raison d'un temps d'introduction plus important pour atteindre la concentration désirée (~ 20 ppm). La contribution de la perte du composé par dilution et sur la paroi de la chambre a été déterminée à partir d'expériences indépendantes et trouvées égales à k_p(Isoprène) = $1,2 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_p(Myrcène) = $1,4 \times 10^{-5}$ s^{-1}, k_p(*cis*/*trans*-Ocimène) = $1,5 \times 10^{-5}$ s^{-1} et k_p(α-Pinène) = $1,3 \times 10^{-5}$ s^{-1}.

Comme pour les autres études menées dans notre chambre de simulation, les expériences ont été conduites à pression atmosphérique (760 Torr d'air purifié), à température ambiante (T = 297 ± 1 K) et à une humidité relative inférieure à 5%. Le domaine de concentrations initiales utilisées était $[COVB]_0 = (0,7\text{-}3,5) \times 10^{14}$ molécules cm^{-3} (soit 2,9 à 14 ppm dans nos conditions expérimentales) et $[NO_2] = (2,0\text{-}13) \times 10^{13}$ molécules cm^{-3} (soit 79 à 511 ppb) pour les expériences en excès du COVB et $[COVB]_0 = (0,54\text{-}1,0) \times 10^{14}$ molécules cm^{-3} (2,2 à 4,1 ppm) et $[NO_2] = (4,4\text{-}5,1) \times 10^{14}$ molécules cm^{-3} (soit 17,6 à 20,7 ppm) lors des études avec un excès de NO_2. Les mesures cinétiques ont été réalisées sur une durée de 30 min à 4 heures selon la réactivité des composés.

5.1.2 Résultats

La Figure 5.1 montre un exemple du profil de l'évolution de la concentration de NO_2 en absence et en présence du myrcène alors que la Figure 5.2 présente des exemples de $ln([NO_2]_0/[NO_2]_t)$ au cours du temps de réaction à différentes concentrations initiales du myrcène. La constante de vitesse du premier ordre ($k' + k_0$) est extraite avec k_0 déterminée préalablement, en suivant la concentration de NO_2 seul dans la chambre. Cependant, du fait du manque de réactivité de certains composés et du faible domaine des concentrations initiales couvert pour les composés les plus réactifs, la régression sur les données expérimentales $k'=f([COVB]_0)$ n'a pas été utilisée pour obtenir la constante de vitesse bimoléculaire k.

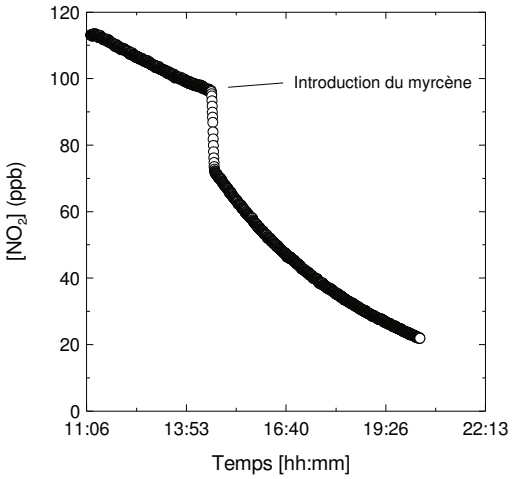


Figure 5.1. Réaction myrcène + NO_2 : profil de la concentration de NO_2 en absence et en présence de myrcène ($[\text{myrcène}]_0$ = 1,49 × 10^{14} molécules cm^{-3}).

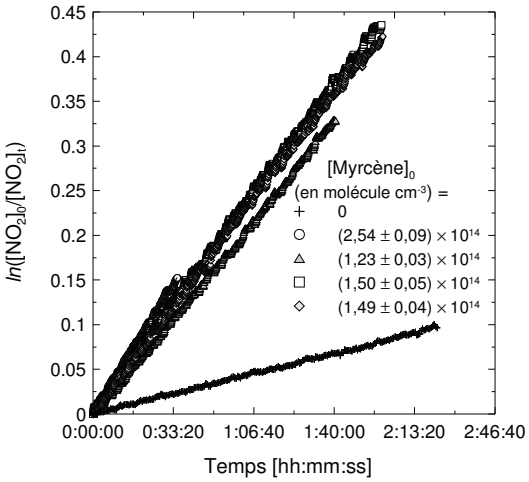


Figure 5.2. Réaction myrcène + NO_2 : exemple de décroissance de NO_2 décrite par une loi logarithmique en présence d'un large excès du myrcène

La constante de vitesse de la réaction de NO_2 avec l'isoprène n'a pu être déterminée dans les conditions d'excès de l'isoprène mais dans les conditions inverses car le moniteur de NO_X a montré une réponse importante à l'isoprène. En effet, cette réponse pourrait conduire à une sous estimation de la consommation de NO_2 par l'isoprène. Les Figure 5.3 et Figure 5.4 montrent des profils temporels de décroissance de l'isoprène en présence d'un excès de NO_2.

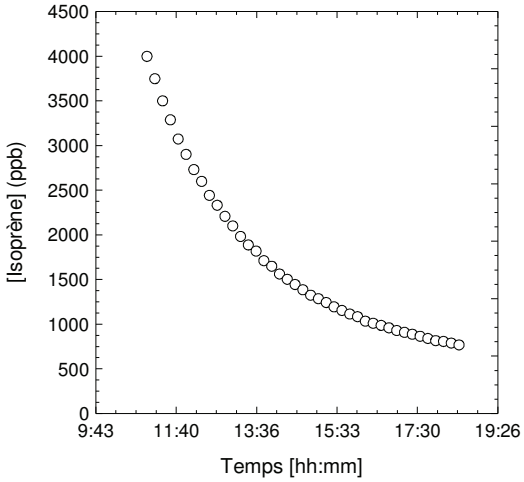


Figure 5.3. Réaction isoprène + NO_2 : profil de la concentration de l'isoprène au cours du temps en présence de NO_2 ($[NO_2]_0$ = (5,1 ± 0,5) × 10^{14} molécules cm^{-3}).

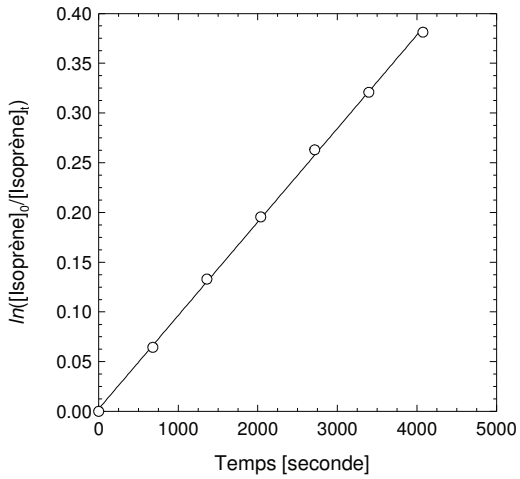


Figure 5.4. Réaction isoprène + NO_2 : profil logarithmique de la concentration de l'isoprène au cours du temps en présence d'un excès de NO_2 ($[NO_2]_0$ = (5,1 ± 0,5) × 10^{14} molécules cm^{-3}).

Nous n'avons pu déterminer qu'une limite supérieure de la constante de vitesse de la réaction de NO_2 avec l'α-pinène. En effet, le taux de décroissance de NO_2 en absence et en présence de différentes concentrations de l'α-pinène était du même ordre de grandeur. Les valeurs obtenues pour chaque expérience ont été moyennées, avec une incertitude de 1σ sur cette moyenne, conduisant ainsi à une limite supérieure $k(NO_2 + \alpha\text{-pinène}) \leq 3 \times 10^{-20}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1}.

L'introduction d'un excès de myrcène a montré une baisse significative de la concentration de NO_2 pour toutes les expériences réalisées. Une constante de pseudo-premier ordre a pu être extraite pour chacune des expériences et une constante de vitesse k a été ainsi obtenue. Une expérience complémentaire, menée en excès de NO_2, a conduit à une valeur similaire.

Tout comme le myrcène, les études cinétiques de la réaction ocimène + NO_2 basées sur le suivi de la décroissance de la concentration de NO_2 au cours du temps a permis d'obtenir k' pour chacune des expériences. Le Tableau 5.1 résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus au cours de ce travail en utilisant la méthode absolue.

Tableau 5.1. Réactions NO_2 + COVB : conditions expérimentales et résultats obtenus au cours des études cinétiques avec la méthode absolue (T = 297 ± 1 K, P = 760 Torr).

COVBs	T K	[COVBs] ± 1σ molécule cm^{-3}	$[NO_2]_{max}$ molécule cm^{-3}	k'-k_0 (± 1σ) s^{-1}	(k ± 1σ) cm^3 molécule^{-1} s^{-1}
Isoprène	297	$1{,}0 \times 10^{14}$	$(5{,}1 \pm 0{,}5) \times 10^{14}$	$(8{,}3 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}$	$(1{,}6 \pm 0{,}2) \times 10^{-19}$
α-Pinène	297[a,c]	$(2{,}3 \pm 0{,}1) \times 10^{14}$	$2{,}2 \times 10^{12}$	$(1{,}1 \pm 0{,}1) \times 10^{-6}$	$(4{,}8 \pm 0{,}1) \times 10^{-21}$
	297[a,c]	$(3{,}5 \pm 0{,}1) \times 10^{14}$	$2{,}3 \times 10^{12}$	$(1{,}5 \pm 0{,}1) \times 10^{-6}$	$(4{,}4 \pm 0{,}1) \times 10^{-21}$
	297[b,c]	$(2{,}1 \pm 0{,}1) \times 10^{14}$	$2{,}3 \times 10^{12}$	$(2{,}7 \pm 0{,}1) \times 10^{-6}$	$(1{,}3 \pm 0{,}1) \times 10^{-20}$
	297[b,c]	$(2{,}1 \pm 0{,}1) \times 10^{14}$	$3{,}8 \times 10^{12}$	$(2{,}7 \pm 0{,}1) \times 10^{-6}$	$(1{,}3 \pm 0{,}2) \times 10^{-20}$
				Limite supérieure	$< 3 \times 10^{-20}$
Myrcène	296[a,c]	$(2{,}54 \pm 0{,}09) \times 10^{14}$	$4{,}6 \times 10^{12}$	$(6{,}08 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	$(2{,}4 \pm 0{,}1) \times 10^{-19}$
	297[b,c]	$(1{,}29 \pm 0{,}03) \times 10^{14}$	$2{,}0 \times 10^{12}$	$(4{,}37 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	$(3{,}4 \pm 0{,}1) \times 10^{-19}$
	297[a,c]	$(1{,}50 \pm 0{,}05) \times 10^{14}$	$2{,}4 \times 10^{12}$	$(4{,}57 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	$(3{,}1 \pm 0{,}1) \times 10^{-19}$
	296[a,c]	$(1{,}49 \pm 0{,}04) \times 10^{14}$	$2{,}4 \times 10^{12}$	$(4{,}46 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	$(3{,}0 \pm 0{,}1) \times 10^{-19}$
				Moyenne (± 1σ)	$(3{,}0 \pm 0{,}4) \times 10^{-19}$
	297[d]	$0{,}55 \times 10^{14}$	$(4{,}4 \pm 0{,}4) \times 10^{14}$	$(1{,}46 \pm 0{,}02) \times 10^{-5}$	$(3{,}3 \pm 0{,}4) \times 10^{-19}$
Ocimène[e]	297[b,c]	$(0{,}71 \pm 0{,}05) \times 10^{14}$	$2{,}6 \times 10^{12}$	$(1{,}04 \pm 0{,}01) \times 10^{-4}$	$(1{,}5 \pm 0{,}1) \times 10^{-18}$
	296[b,c]	$(1{,}27 \pm 0{,}09) \times 10^{14}$	$1{,}3 \times 10^{13}$	$(1{,}15 \pm 0{,}01) \times 10^{-4}$	$(0{,}9 \pm 0{,}1) \times 10^{-18}$
	296[a,c]	$(0{,}83 \pm 0{,}06) \times 10^{14}$	$5{,}4 \times 10^{12}$	$(1{,}14 \pm 0{,}01) \times 10^{-4}$	$(1{,}4 \pm 0{,}1) \times 10^{-18}$
	296[a,c]	$(0{,}96 \pm 0{,}07) \times 10^{14}$	$5{,}6 \times 10^{12}$	$(1{,}34 \pm 0{,}7) \times 10^{-4}$	$(1{,}4 \pm 0{,}1) \times 10^{-18}$
				Moyenne (± 1σ)	$(1{,}3 \pm 0{,}3) \times 10^{-18}$
	297[d]	$0{,}54 \times 10^{14}$	$(4{,}6 \pm 0{,}5) \times 10^{14}$	$(4{,}7 \pm 0{,}3) \times 10^{-4}$	$(1{,}0 \pm 0{,}2) \times 10^{-18}$

[a] Introduction de NO_2 avant le COVB ; [b] Introduction de NO_2 après le COVB ;
[c] [COVB]>> [NO_2] ; [d] [COVB]<< [NO_2] ;
[e] il s'agit du mélange *cis*/*trans*-ocimène.

Le profil observé de $[NO_2] = f(t)$ est du à la réactivité des deux isomères *cis*- et *trans*-ocimène pondérée par leurs proportions au sein de l'échantillon. La réactivité propre de chacun des isomères n'a pu être définie en utilisant la méthode absolue. Nous avons alors utilisé la méthode relative pour distinguer la réactivité des deux isomères. Les isomères de l'ocimène ont été injectés accompagnés du myrcène, comme composé de référence, dans le milieu réactionnel où chacun des réactifs est consommé par NO_2 :

cis-Ocimène + NO_2 → Produits	$k_{cis\text{-ocimène}}$
trans-Ocimène + NO_2 → Produits	$k_{trans\text{-ocimène}}$
Myrcène + NO_2 → Produits	$k_{\text{Myrcène}}$

avec $k_{cis\text{-ocimène}}$, $k_{trans\text{-ocimène}}$ et $k_{\text{myrcène}}$, respectivement, les constantes de vitesse de réaction des isomères de l'ocimène, *cis*- et *trans*- et du myrcène avec NO_2. Le di-*n*-butyléther (15 ppm) a été ajouté au milieu réactionnel dans le but de neutraliser les radicaux OH susceptibles d'être produits ($k_{OH} = (3{,}30 \pm 0{,}25)\times10^{-11}$ cm^3 molécule^{-1} s^{-1} [*Harry et al.*, 1999]). En effet, lors de l'introduction de NO_2, 10 ppb de NO ont été également ajoutés de manière non contrôlée. Or, dès lors que NO est présent, même à des niveaux très faibles de concentrations (quelques ppb), un cycle de réaction en présence de HO_2 peut générer des radicaux OH à partir de la réaction $NO + HO_2 \rightarrow OH + NO_2$. Les concentrations initiales utilisées lors de cette expérience étaient de 2 ppm pour l'ocimène, 2,5 ppm pour le myrcène et 2,6 ppm pour NO_2. Les réactifs ont été suivis par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à photoionisation (CPG-DPI).

Les proportions des isomères de l'ocimène données par le fournisseur (Institution of Flavors and Fragrances) sont d'environ 68% pour le *trans*-Ocimène et 32% pour le *cis*-Ocimène. La Figure 5.5 montre un exemple de chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du milieu réactionnel composé de myrcène, des deux isomères de l'ocimène et du di-*n*-butyl éther. Les analyses par CPG-DPI ont permis d'estimer les proportions des deux isomères à hauteur de 28% pour l'un et 72% pour l'autre. Par simple corrélation, nous allons donc attribuer le pic chromatographique le plus important au *trans*-ocimène (72%) et le deuxième au *cis*-ocimène (28%) en émettant l'hypothèse qu'ils ont un coefficient de photoionisation identique. Comme nous pouvons observer sur Figure 5.5, la séparation chromatographique des deux isomères *cis*- et *trans*- n'est pas totale. La décroissance des isomères au cours du temps a été obtenue par le suivi de la hauteur du pic.

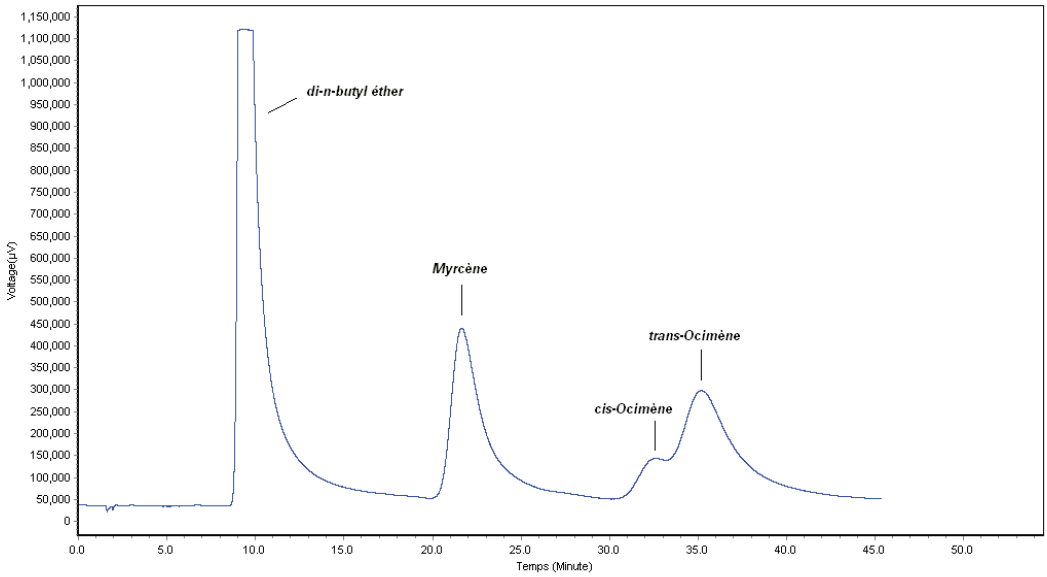


Figure 5.5. Chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du système myrcène/ocimène/di-*n*-butyl éther/ NO_2/air pour l'étude en méthode relative de la cinétique de réaction des isomères de l'ocimène avec NO_2.

Avant l'ajout de NO_2 dans le milieu, des tests préliminaires ont été conduits afin d'estimer la perte totale des composés dans un système COVBs-air. La constante de perte des réactifs a été estimée à $1{,}4 \times 10^{-5}$ s^{-1}. En présence de NO_2, le pourcentage de consommation par rapport à la perte totale au cours du temps a été estimé à 84% pour les deux isomères de l'ocimène et 63% pour le myrcène. L'évolution de la concentrations des COVB en fonction du temps de réaction, $ln([COVBs]_0/[COVBs]_t) = f(t)$, a été également tracée, indiquant une linéarité satisfaisante ($r^2 > 0{,}85$). Le tracé de ($ln([Ocimène]_0/[Ocimène]_t)$ - k_P(*cis*/*trans*-Ocimène)t) en fonction de ($ln([Myrcène]_0/[Myrcène]_t)$ - k_P(Myrcène)t) est réalisé sur l'ensemble des points expérimentaux. Une droite de régression est dès lors appliquée (non forcée par l'origine) permettant d'extraire le rapport des constantes de vitesse $k_{ocimène}/k_{myrcène}$. k_P(*cis*/*trans*-Ocimène) et k_P(Myrcène) provient de la diminution des réactifs en absence de NO_2 dans la chambre et prend en compte la perte par dilution due aux fuites et la perte aux parois. Laconstante de vitesse bimoléculaire de réaction associée à chaque isomère de l'ocimène est obtenue en multipliant la constante de vitesse de réaction du myrcène avec NO_2 par $k_{ocimène}/k_{myrcène}$. L'erreur sur les constantes de vitesse provient de l'erreur sur la pente de la droite ou encore sur $k_{ocimène}/k_{myrcène}$ et de l'incertitude accompagnant la valeur de la constante de vitesse du composé de référence, $k_{myrcène}$. L'erreur absolue est équivalente à un écart-type (1σ).

En s'appuyant sur le résultat issu de la méthode relative (Figure 5.6), le rapport des constantes de vitesse des isomères *cis*- et *trans*- ($k_{trans\text{-ocimène}}/k_{cis\text{-ocimène}}$) a été estimé à 1,00 ± 0,05, induisant une réactivité similaire entre les deux isomères avec NO_2. Les rapports des constantes de vitesse obtenues étaient $k_{cis\text{-ocimène}}/k_{\text{myrcène}}$ = 2,9 ± 0,1 et $k_{trans\text{-ocimène}}/k_{\text{myrcène}}$ = 2,9 ± 0,2.

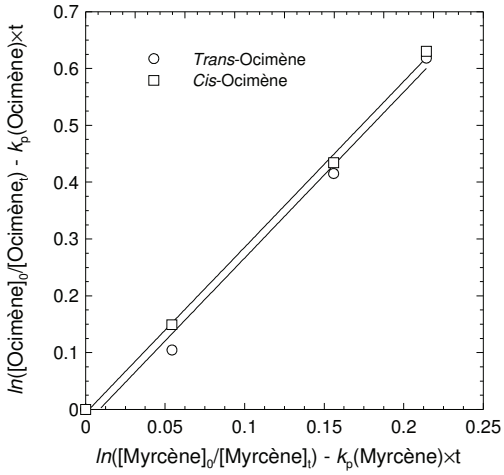


Figure 5.6. Cinétique relative lors de l'étude de la réactivité des isomères *cis*- et *trans*- ocimène avec NO_2.

En utilisant la constante de vitesse (myrcène + NO_2) déterminée dans ce travail (k = (3,2 ± 0,6) × 10^{-19} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}), la constante de vitesse de réaction de l'ocimène avec NO_2 pour chaque isomère est :

cis-Ocimène + NO_2 → Produits $k_{cis\text{-Ocimène}}$ = (8,8 ± 1,9) × 10^{-19} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}.

trans-Ocimène + NO_2 → Produits $k_{trans\text{-ocimène}}$ = (8,8 ± 2,2) × 10^{-19} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}

5.2 Identification et quantification des produits de la réaction NO_2 + COVB

Les études menées sur l'identification des produits de réaction ont été conduites dans le même système expérimental que celui utilisé pour les études cinétiques. Des moyens analytiques additionnels ont permis de mettre en évidence la formation de produits de réactions tels que l'acide nitreux (HONO), le formaldéhyde, l'acétone et d'autres produits portant des fonctions $–NO_2$ et $–OONO_2$. L'acide nitreux (HONO) a aussi été observé dans le milieu réactionnel.

Les résultats sur HONO seront présentés et discutés après une présentation des produits observés autre que HONO.

Les techniques de CPG-DPI et IRTF ont été utilisées pour tenter d'identifier et suivre les produits d'oxydation en phase gazeuse. Les profils de concentrations des produits identifiés ont été corrigés de la perte par dilution en utilisant la constante de perte de SF_6. Quand ce dernier n'était pas ajouté aux mélanges gazeux, une constante de dilution de $1,25 \times 10^{-5}$ s^{-1} a été utilisée. Pour chaque étude, les réactifs et les produits ont été suivis pour une durée d'au moins 4 heures. Les spectres IRTF étaient collectés toutes les 10 minutes en additionnant 300 interférogrammes avec une résolution de 1 cm^{-1}. Le temps d'acquisition du CPG-DPI a été fixé à 30 minutes. Avant chaque injection dans la colonne, la boucle d'injection est balayée par le flux gazeux (350 mL min^{-1}) pendant une minute. Le gaz vecteur utilisé est de l'air synthétique (>99,999%) avec un débit de 10-20 mL/min et la température de la colonne a été variée de 40 à 60 °C selon les composés étudiés.

5.2.1 Réaction α-Pinène + NO_2 :

Aucun produit de réaction n'a été détecté. L'étude cinétique a montré que sa réactivité est très faible, seule une limite supérieure a été déterminée dans nos conditions expérimentales.

5.2.2 Réaction Isoprène + NO_2 :

Une seule expérience, dédiée spécifiquement à l'identification des produits, a permis de déterminer quelques produits. NO_2 a été ajouté en excès par rapport à l'isoprène ($[NO_2]_0$ = 20,3 ppm et $[\text{Isoprène}]_0$ = 4 ppm) conduisant à une consommation de 50% de l'isoprène en moins de 2 heures.

Les analyses par IRTF ont mis en évidence la présence d'un certain nombre de bandes d'absorption attribuées principalement aux groupements $–OONO_2$ et $–NO_2$. La Figure 5.7 montre un exemple de spectre résiduel obtenu après soustraction de l'isoprène. Le groupement $–OONO_2$ est caractérisé par les bandes 1718, 1296 et 790 cm^{-1} et le groupe $–NO_2$ par une bande à 1375 cm^{-1} [*Niki et al.*, 1986; *Tuazon et Atkinson*, 1990; *Wängberg et al.*, 1997]. Les bandes à 1375 cm^{-1} et à 1296 cm^{-1} identifiées comme appartenant aux espèces R-NO_2 et R-$OONO_2$ respectivement, ont été suivies qualitativement au cours de la réaction, comme le montre la Figure 5.8. La bande attribuée à R-NO_2 présente un profil linéaire en fonction de la quantité d'isoprène consommée tandis que les composés type peroxynitrates, R-$OONO_2$, sont formés au cours du temps puis diminuent au fur et à mesure de l'avancement

de la réaction. En raison de l'absence de spectres de références, la formation de ces produits au cours de la réaction n'a pu être quantifiée.

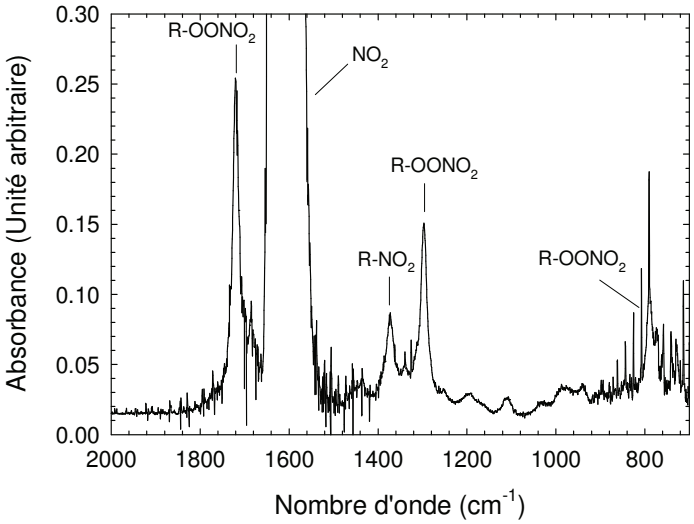


Figure 5.7. Réaction isoprène + NO_2 : spectre infra-rouge obtenu après soustraction de l'isoprène et de SF_6 après 1 heure de réaction.

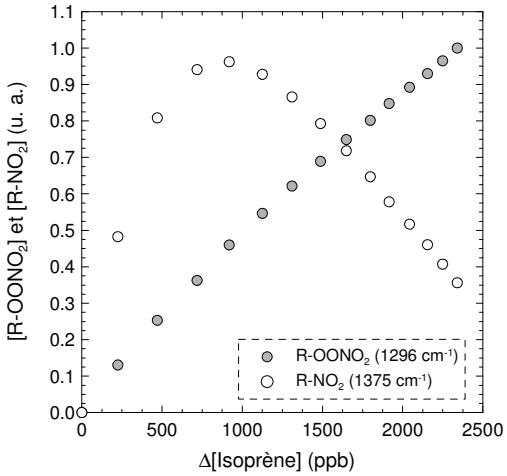


Figure 5.8. Réaction isoprène + NO_2 : rendements de formation des composés azotés R-NO_2 et R-$OONO_2$ en fonction de la fraction consommée d'isoprène.

L'utilisation de la CPG-DPI a permis d'observer la formation d'un seul produit mais celui-ci n'a pus être clairement identifié (Figure 5.9).

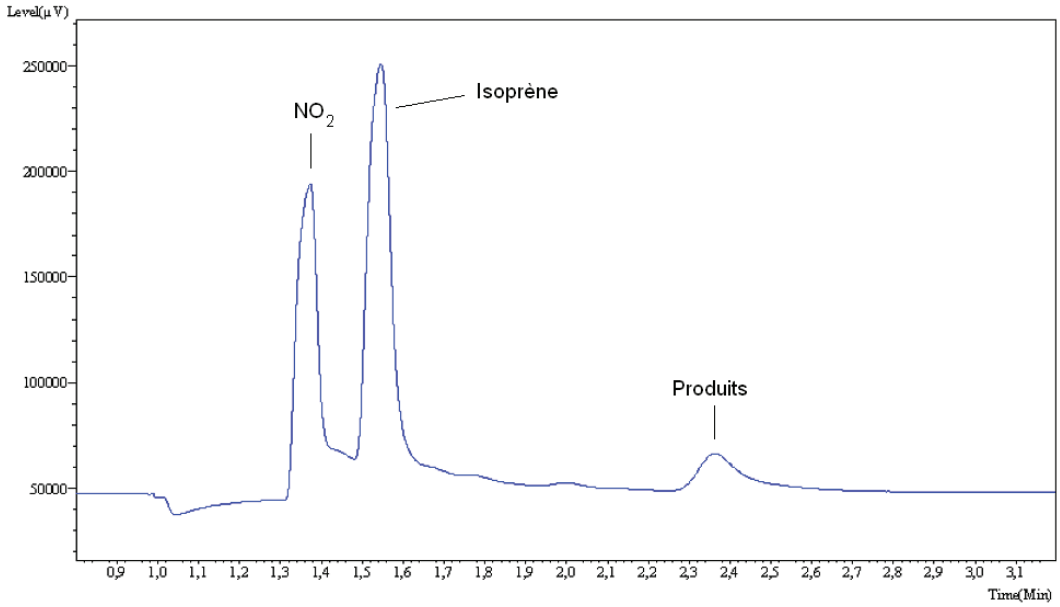


Figure 5.9. Réaction isoprène + NO_2 : chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du système isoprène/NO_2/air après 6 heures de réaction.

5.2.3 Réaction Myrcène + NO_2 :

Quatre expériences ont été conduites pour identifier les produits de la réaction. Les concentrations initiales de myrcène et de NO_2 étaient de 2,23-10,3 ppm et 93 ppb à 17,6 ppm, respectivement. Cependant une seule expérience a permis de quantifier réellement les produits d'oxydation où une baisse significative du myrcène était observé, traduit par plus de 60% de consommation en 2 heures (avec $[\text{Myrcène}]_0$ = 2,23 ppm et $[NO_2]_0$ = 17,6 ppm). Un spectre infra-rouge obtenu après 4h et 20 min de réaction est présenté à titre d'exemple sur la Figure 5.10. L'analyse des spectres IRTF a permis d'identifier et de quantifier certains produits de la réaction. L'acétone est le produit majoritaire identifié dans les 4 expériences, et quantifié à hauteur de (12,9 ± 0,3)%. La Figure 5.11 présente le profil de formation de l'acétone en fonction de la consommation du myrcène. D'autres produits ont été également identifiés mais en très faibles quantités tels que le formaldéhyde (~ 1%), l'acide formique (~ 1%), et le monoxyde de carbone (~ 7%). L'acide nitrique a été également identifié à hauteur de ~ 1%. Un pic relativement intense apparaît autour de 1712 cm^{-1} mais nous n'avons pas pu l'attribuer. La Figure 5.12 montre un exemple de chromatogramme obtenu par CPG-DPI. Le seul produit observé et identifié par cette analyse est l'acétone (t_R = 1,55 min).

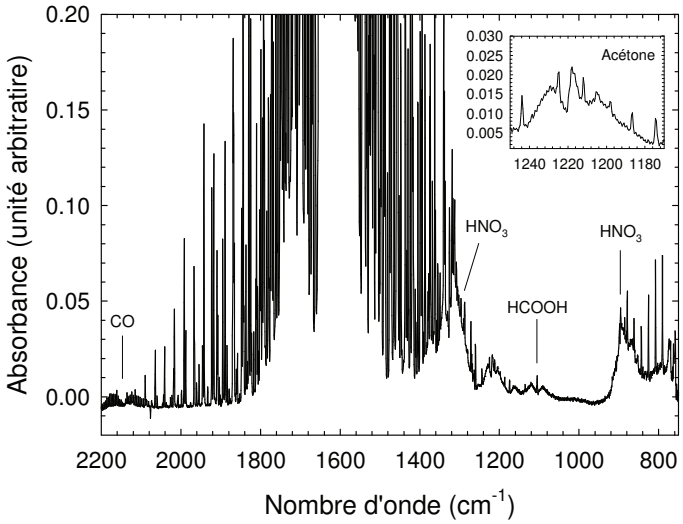


Figure 5.10. Réaction myrcène + NO_2 : spectre infra-rouge après réaction, obtenu après soustraction du myrcène, à la suite de 4 heures et 20 minutes de mélange.

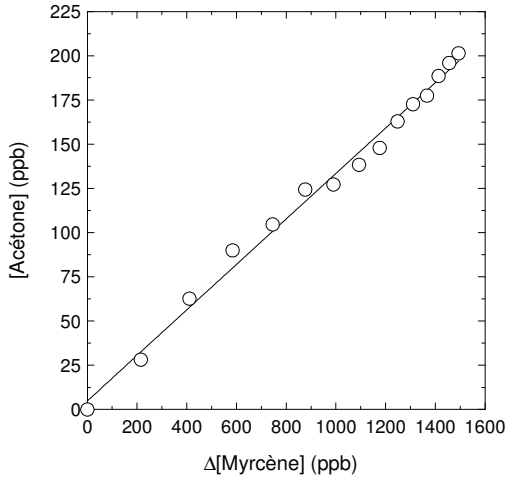


Figure 5.11. Réaction myrcène + NO_2 : détermination du rendement de formation de l'acétone en fonction de la fraction de myrcène consommée.

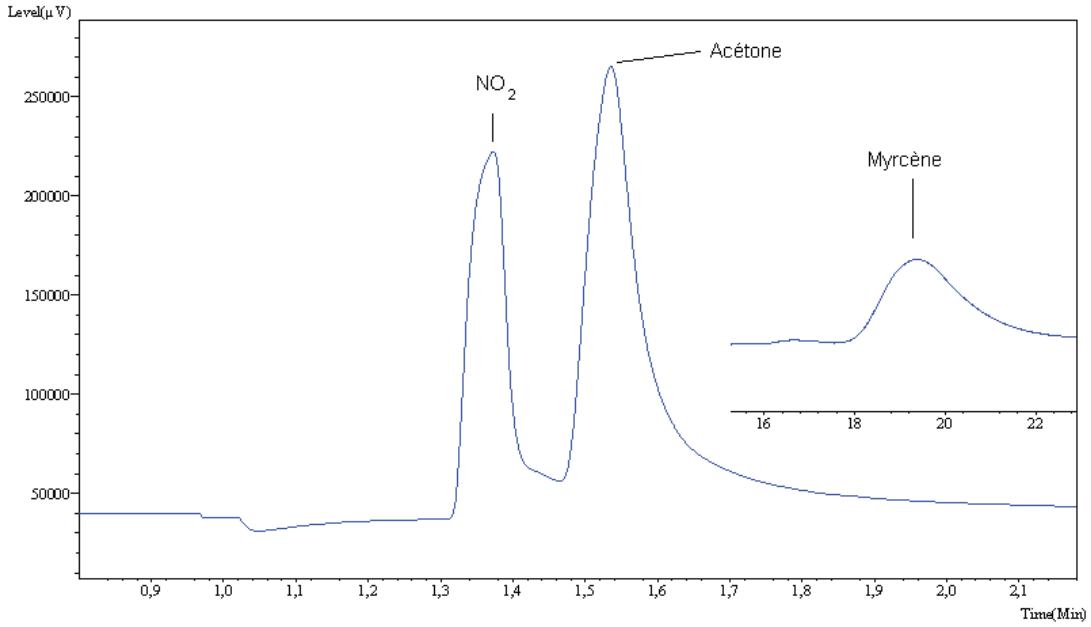


Figure 5.12. Réaction myrcène + NO_2 : chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du système myrcène/NO_2/air après 4 heures de réaction.

5.2.4 Réaction *cis*/*trans*-Ocimène + NO_2

Trois expériences ont été conduites, elles ont permis d'identifier les produits issus de cette réaction. Les concentrations initiales utilisées sont de (0,9-4,3) ppm pour l'ocimène et (0,5-18,8) ppm pour NO_2. Au cours de l'expérience où $[\text{Ocimène}]_0$ = 2,2 ppm et $[NO_2]_0$ = 18,8 ppm, une consommation significative de l'ocimène a été observée puisque plus de 51% du composé a disparu en moins de 25 minutes. La Figure 5.13 illustre un exemple de spectre IRTF collecté au cours de la réaction.

L'analyse par IRTF a permis de mettre en évidence la formation d'acétone dans les trois expériences conduites, comme produit majoritaire avec un rendement estimé à 8 ± 2%. Le profil de la concentration d'acétone en fonction de la fraction de *cis*/*trans*-Ocimène consommée suggère une source secondaire de celui-ci comme l'indique la Figure 5.14. D'autres produits comme le formaldéhyde et l'acide formique ont été également identifiés avec des rendements de l'ordre de 1% pour l'un et l'autre. Aucun produit d'oxydation porteur d'une fonction $–NO_2$ ou $–OONO_2$ n'a clairement été identifié.

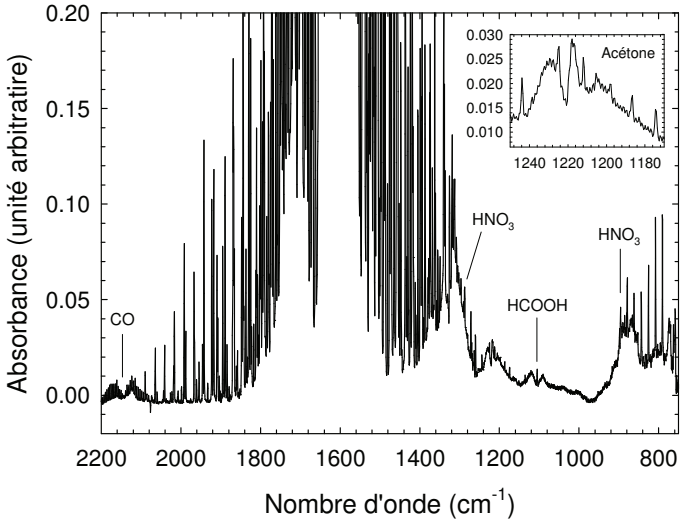


Figure 5.13. Réaction ocimène + NO_2 : spectre infra-rouge obtenu après soustraction de l'ocimène, après 2 heures et 40 minutes de réaction.

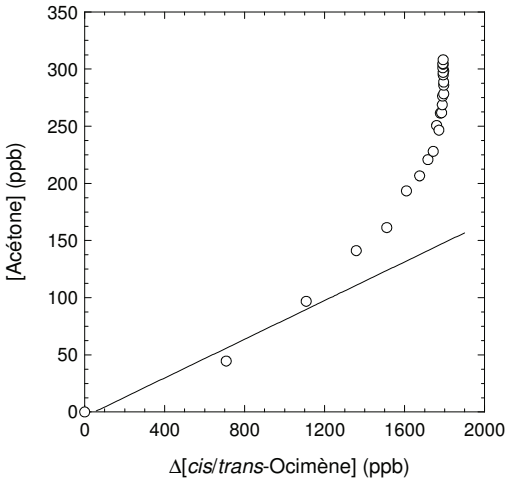


Figure 5.14. Réaction *cis*/*trans*-ocimène + NO_2 : détermination du rendement de formation de l'acétone en fonction de la fraction de *cis*/*trans*-Ocimène.

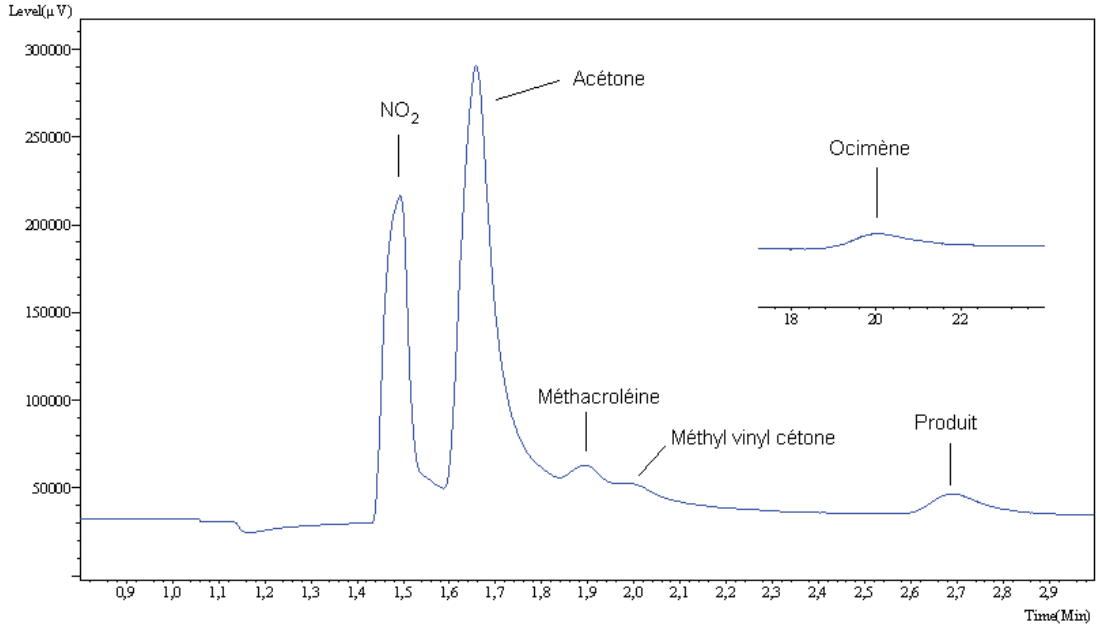


Figure 5.15. Réaction ocimène + NO_2 : chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du système *cis*/*trans*-ocimène/NO_2/air après 6 heures de réaction.

L'analyse du mélange gazeux par CPG-DPI a mis en évidence la formation de l'acétone comme produit majoritaire (Figure 5.15). Deux pics correspondant aux temps de rétentions de la méthacroléine et la méthyl vinyl cétone ont été observés et attribués à ces eux composés mais leur présence reste à confirmer par des études complémentaires. Un autre produit apparaît également à t_R = 2,7 min mais reste non identifié.

5.2.5 Mesure de l'acide nitreux (HONO)

L'acide nitreux a été suivi au cours de la réaction avec un instrument très sensible et spécifique de cette espèce, le LOPAP (LOng Path Absorption Photometer, QUMA Elektronik & Analytik GmbH). Cet instrument a été détaillé dans des travaux antérieurs [*Heland et al.*, 2001; *Kleffmann et al.*, 2002; *Kleffmann et al.*, 2006]. L'acide nitreux est collecté par l'instrument et rapidement converti en un complexe aromatique azoté à pH acide dans un échangeur liquide-gaz. Ce complexe est mesuré à une longueur d'onde maximum de 550 à 610 nm dans une cellule d'absorption à long trajet optique (2,4 mètres). La résolution temporelle de HONO a été fixée à 8-15 secondes. Le débit de prélèvement de l'échantillon gazeux a été fixé à 1 L min^{-1} et sa concentration a été mesurée dans gamme de 10 ppt à 20 ppb. L'incertitude sur la concentration de HONO provient de la somme de la limite de

détection, correspondant à 2σ avec σ, la variation du bruit de fond pendant une mesure du zéro air et une erreur relative de 10% sur la concentration mesurée. Cette erreur relative inclue les incertitudes de la concentration du titritisol NO_2^- (1%) ainsi que des dilutions successives (1%), du débit de prélèvement gazeux (1-2%), du débit liquide (1%) et de la pente de la courbe de calibration (erreur expérimentale). La limite de détection de la mesure de HONO dans nos conditions expérimentales est de 5-8 ppt. Afin de palier les phénomènes d'interférences, dus à la présence de NO_2 et d'autres composés nitrés (i.e., CH_3ONO), l'appareil fonctionne avec des chaînes de mesure assurant une quantification de ces interférences et donc, une correction efficace sur la totalité du signal. Aucune interférence n'a été observée sur le signal de HONO lors de l'introduction des COVB en absence de NO_2. L'instrument a été connecté à la chambre de simulation par un tube Téflon d'une longueur de 112 cm via la tête de prélèvement. Les composés terpènes ont été suivis par IRTF. Les oxydes d'azote NO et NO_2 ont été suivis par chimiluminescence avec deux moniteurs commerciaux NO-NO_2-NO_X selon leurs disponibilités.

5.2.5.1 Formation de HONO en présence de NO_2 seul

La formation de l'acide nitreux à partir des réactions de NO_2 aux parois est relativement bien documentée mais les processus qui interviennent dans cette formation restent encore méconnus. Pour s'assurer que HONO observé dans notre système réactionnel ne provient pas uniquement que des réactions de NO_2 faisant intervenir la paroi de la chambre et que la réaction NO_2 + COVB peut représenter effectivement une source de HONO, des tests ont été menés en absence et en présence de NO_2 seul.

Les mesures ont montré la présence d'un niveau résiduel dans la chambre de simulation de l'ordre de 10 à 70 ppt en absence de tout réactif. Par ailleurs, nous avons observé qu'au cours de chaque expérience, l'introduction de NO_2 conduit systématiquement à la formation de HONO. Un exemple de profil de la concentration HONO avant et après ajout de NO_2 dans l'enceinte réactionnelle est donné par la Figure 5.16. Une des caractéristiques de ce profil, rencontrée dans toutes les expériences, est la brutale augmentation de la concentration de HONO dès les premiers instants de l'introduction de NO_2 sur une durée d'environ 10 minutes. La consommation de NO_2 en absence du COVB est due aux pertes aux parois de la chambre et à la dilution. La constante de perte aux parois de NO_2 seul dans la chambre a été estimée à $\sim 1 \times 10^{-6}$ s^{-1}.

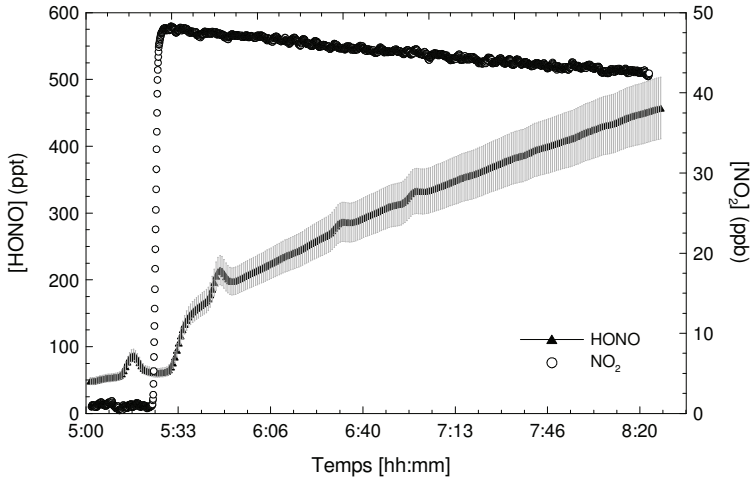


Figure 5.16. Profils temporels des concentrations de NO_2 et HONO en absence de composé et dans l'obscurité avec un exemple d'estimation de la vitesse de formation de HONO.

5.2.5.2 Formation de HONO à partir de la réaction COVB + NO_2

Une première série d'expériences a été conduite en introduisant d'abord NO_2 dans le milieu réactionnel en suivant la formation de HONO avant d'ajouter le COVB. La présence de ce dernier entraîne une augmentation de HONO à l'exception de l'α-Pinène comme le montre les Figure 5.17 à Figure 5.20.

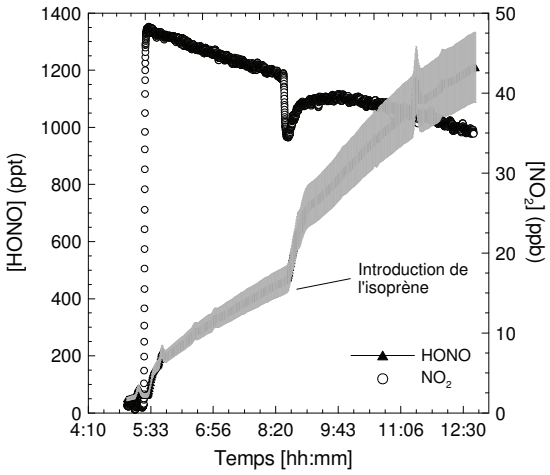


Figure 5.17. Formation de l'acide nitreux en présence de NO_2 seul (48 ppb) dans la chambre et en présence d'isoprène (8,2 ppm) introduit 3 heures plus tard.

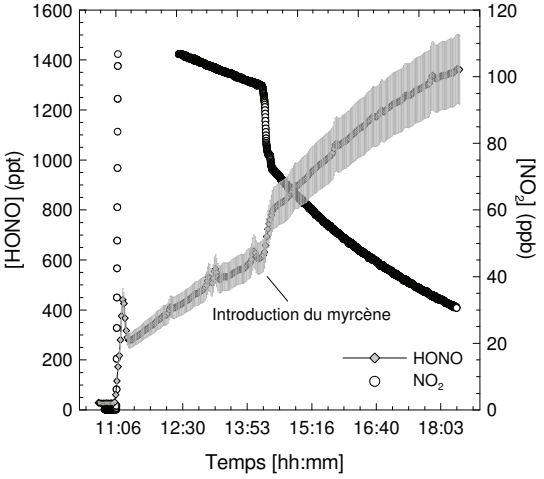


Figure 5.18. Formation d'acide nitreux à partir de la réaction d'oxydation myrcène + NO_2. NO_2 a été injecté en premier (95 ppb) suivi, 3 heures plus tard, du myrcène (6,1 ppm).

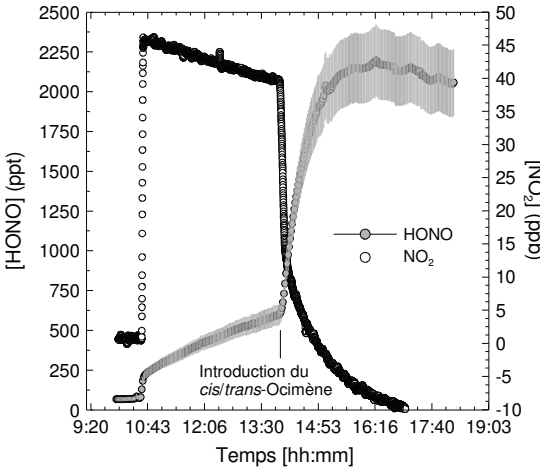


Figure 5.19. Formation de l'acide nitreux au cours du temps de la réaction à partir de la réaction *cis*/*trans*-ocimène + NO_2 dans l'obscurité. 39 ppb de NO_2 ont été ajoutés au départ suivi de 5,2 ppm de *cis*/*trans*-ocimène, 3,5 heures plus tard.

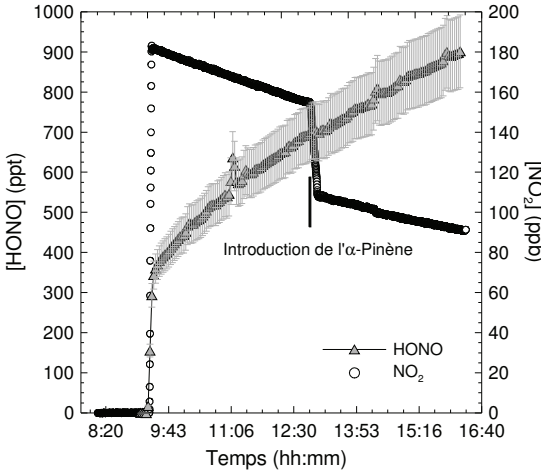


Figure 5.20. Formation de l'acide nitreux au cours du temps de la réaction à partir de la réaction α-pinène + NO_2 dans l'obscurité. 180 ppb de NO_2 ont été ajoutées au départ suivi de 14 ppm d'α-pinène 4h plus tard.

Les concentrations initiales des COVB étaient comprises entre 5 et 14 ppm alors que $[NO_2]_0$ = 39-514 ppb. Afin de vérifier que l'acide nitreux ne provient pas d'une réaction à la surface du Téflon, l'ordre d'introduction des réactifs a été inversé. Les profils des concentrations de NO_2 et HONO obtenus dans ces expériences sont présentés dans les Figure 5.21 à Figure 5.24.

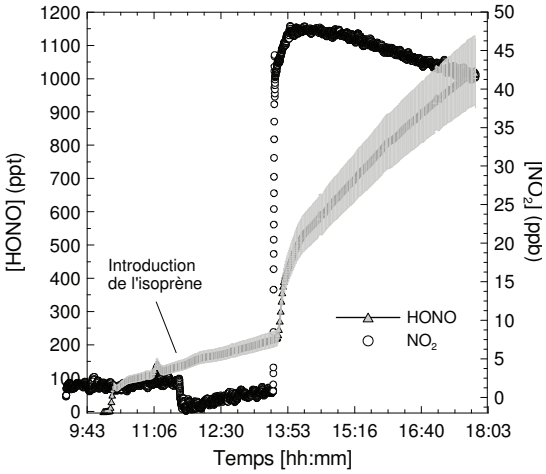


Figure 5.21. Formation de l'acide nitreux en présence d'isoprène (5,3 ppm) dans la chambre et en présence de NO_2 seul (48 ppb) introduit 3 heures plus tard.

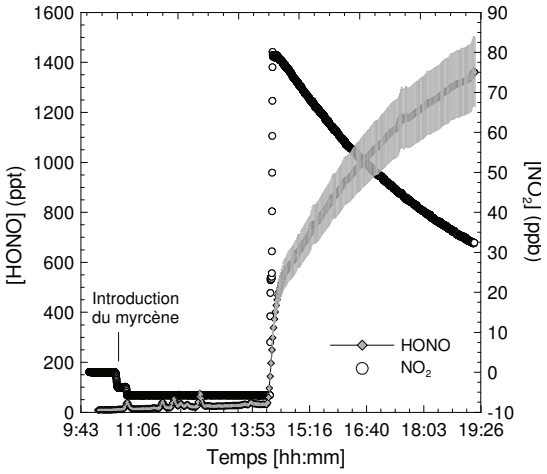


Figure 5.22. Formation d'acide nitreux à partir de la réaction d'oxydation myrcène + NO_2. Le myrcène a été injecté en premier (5,8 ppm) puis de NO_2 (78 ppb).

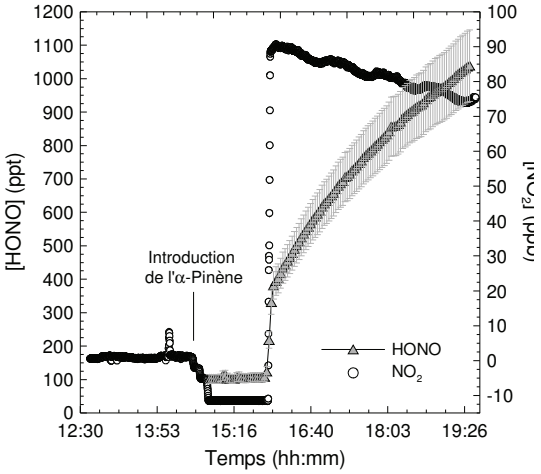


Figure 5.23. Formation de l'acide nitreux en présence d'α-pinène (9,7 ppm) dans la chambre et en présence de NO_2 seul (90 ppb) introduit 3 heures plus tard.

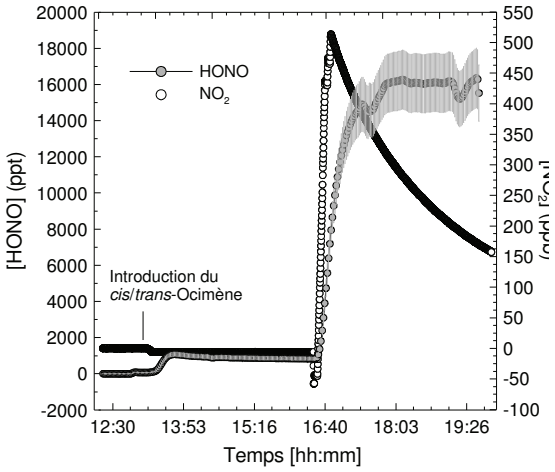


Figure 5.24. Formation d'acide nitreux à partir de la réaction d'oxydation *cis*/*trans*-ocimène + NO_2. Le *cis*/*trans*-ocimène a été injecté en premier (5,1 ppm) suivi de NO_2 (514 ppb).

Aucune formation de HONO n'a été observée en présence des COVB seuls excepté pour l'ocimène où une formation non négligeable a pu être mesurée bien que la concentration résiduelle de NO_2 était inférieure à 1 ppb. Mais ceci pourrait être provenir de l'interaction avec la paroi de la chambre.

A ce jour, l'origine de la formation de HONO à partir de la réaction COVB + NO_2 n'est pas encore complètement établie. Ce travail est préliminaire, d'autres expériences doivent être menées afin d'établir ce mécanisme et d'en déterminer le rendement. Le rôle de la surface en Téflon de la chambre de simulation et sa contribution dans la formation de l'acide nitreux restent à élucider.

5.3 Discussion

Les résultats obtenus en cinétique vont nous permettre de comparer avec les données existantes dans la littérature et de discuter de la réactivité avec NO_2, en lien avec la structure du COVB. L'identification des produits d'oxydation nous permet de dégager les voies réactionnelles favorables à l'addition de NO_2 à travers la proposition des mécanismes de réactions. Et enfin, une discussion sur l'occurrence de la réaction COVB + NO_2 comme source de HONO sera engagée.

Comparaison des résultats cinétiques avec la littérature

Les constantes de vitesse obtenues dans ce travail sont présentées et comparées avec celles de la littérature dans le Tableau 5.2. En général, nos valeurs sont en bon accord avec ce qui a été publié jusqu'à présent.

Tableau 5.2. Données de la littérature pour les constantes de vitesse de réaction en phase gazeuse de NO_2 avec une série de COVB, à température ambiante et à pression atmosphérique.

Réaction	T (K)	Nombre d'exp.	k cm^3 molécule^{-1} s^{-1}	Référence
Isoprène + NO_2	296	8	$(1{,}14 \pm 0{,}07) \times 10^{-19}$	[*Glasson et Tuesday*, 1970][a]
	295 ± 2	NI	$(1{,}03 \pm 0{,}03) \times 10^{-19}$	[*Atkinson et al.*, 1984][b]
	295 ± 2	NI	$(1{,}63 \pm 0{,}13) \times 10^{-19}$	[*Gu et al.*, 1985][a]
	TA	7	$(1{,}8 \pm 0{,}3) \times 10^{-19}$	[*Ohta et al.*, 1986][c]
	NI	1	$(1{,}8 \pm 0{,}3) \times 10^{-19}$	[*Paulson et al.*, 1992][c]
	NI	5	$(1{,}15 \pm 0{,}08) \times 10^{-19}$	[*Stabel et al.*, 2004][b]
	297 ± 1	1	$(1{,}6 \pm 0{,}2) \times 10^{-19}$	Ce travail[b]
α-Pinène + NO_2	295 ± 2	NI	$< 2{,}1 \times 10^{-20}$	[*Atkinson et al.*, 1984][b]
	297	4	$< 3 \times 10^{-20}$	Ce travail[a]
Myrcène + NO_2	297 ± 2	NI	$2{,}9 \times 10^{-19}$	[*Reissell et al.*, 1999]
	294 ± 2	1	$(2{,}6 \pm 0{,}2) \times 10^{-19}$	[*Atkinson et al.*, 1985][b]
	NI	NI	$(2{,}9 \pm 0{,}3) \times 10^{-19}$	[*Orlando et al.*, 2000]
	296 ± 2	5	$(3{,}2 \pm 0{,}6) \times 10^{-19}$	Ce travail[a,b]
Ocimène + NO_2	294 ± 2	NI	$(8{,}9 \pm 0{,}4) \times 10^{-19}$	[*Atkinson et al.*, 1985][a,e]
	297 ± 2	1	$1{,}0 \times 10^{-18}$	[*Reissell et al.*, 1999]
	296 ± 2	5	$(1{,}2 \pm 0{,}4) \times 10^{-18}$	Ce travail[a,b]
cis-Ocimène + NO_2	297 ± 1	1	$(8{,}8 \pm 1{,}9) \times 10^{-19}$	Ce travail[d]
trans-Ocimène + NO_2	297 ± 1	1	$(8{,}8 \pm 2{,}2) \times 10^{-19}$	Ce travail[d]

[a] Conditions de pseudo-premier ordre avec le suivi de NO_2 ;
[b] Conditions de pseudo-premier ordre avec le suivi du composé ;
[c] Conditions de second ordre avec les suivis parallèles du composé et de NO_2 ;
[d] Cinétique relative ;
[e] Constantes de vitesse des isomères *cis*- et *trans*- de l'ocimène similaires à ~ 7% ;
TA : Température Ambiante ;
NI : Non Indiqué

La réaction de NO_2 avec l'isoprène a été examinée par plusieurs groupes. Les études ont été réalisées en utilisant différentes méthodes expérimentales ; (i) relative à travers le suivi des réactifs, (ii) absolue, soit en excès de l'isoprène et suivi de la concentration en NO_2, soit en excès de NO_2 et suivi de l'isoprène et (iii) second ordre avec les suivis en parallèle des deux réactifs. Les valeurs obtenues par les différents auteurs sont comprises entre 1×10^{-19} et $1{,}8 \times 10^{-19}$ molécules cm^{-3} s^{-1} à 297 ± 2 K et P ≈ 760 Torr. Cependant, il est à noter que les différents auteurs ont mentionné un certain nombre de problèmes expérimentaux qu'il faut

prendre en considération lors de l'analyse des résultats obtenus. En effet, *Stabel et al.* [2005] ont montré que l'utilisation d'un excès de l'isoprène par rapport à NO_2 dans la méthode absolue peut conduire à une sur-estimation de la constante de vitesse de la réaction dans l'air à pression atmosphérique. En utilisant cette dernière méthode, ils ont comparé les constantes de vitesse obtenues en se plaçant toujours dans les conditions absolues mais en inversant les rapports de concentrations entre l'isoprène et NO_2, en présence ou en absence d'oxygène. Ils ont relevé qu'en se plaçant dans des conditions où $[\text{Isoprène}]_0 >> [NO_2]_0$, la constante de vitesse de la réaction différait selon la présence et l'absence d'oxygène ce qui n'est pas le cas dans les conditions d'excès inverse. Le mécanisme proposé par *Stabel et al.* (2005) est présenté ci-dessous (un mécanisme détaillé est présenté un peu plus loin sur la Figure 5.25) :

$$\text{Isoprène} + NO_2 \rightarrow [\text{Isoprène} - NO_2]\bullet \quad (1)$$

$$[\text{Isoprène} - NO_2]\bullet + O_2 + (M) \rightarrow [\text{Isoprène} - NO_2\text{-}O_2]\bullet \quad (2)$$

$$[\text{Isoprène} - NO_2\text{-}O_2]\bullet + NO_2 \rightarrow [\text{Isoprène} - NO_2\text{-}O_2NO_2] \quad (3)$$

Le mécanisme d'oxydation de l'isoprène procède par addition de NO_2 sur le groupement -C=C- menant à la formation d'un radical nitroalkyle $RNO_2\bullet$ qui à son tour réagit rapidement avec O_2 pour former le radical peroxynitrate $RNO_2\text{-}O_2$. Ce radical consomme une seconde molécule de NO_2 conduisant à $R(NO_2)O_2NO_2$ et donc à une sur-estimation de la constante de vitesse de la réaction NO_2 + isoprène. La méthode absolue où $[NO_2]_0 >> [\text{Isoprène}]_0$ est plus adaptée pour la détermination de la constante de vitesse de cette réaction.

L'examen de l'ensemble des résultats obtenus par les différentes études nous permet de recommander une valeur moyenne basée sur ces travaux $k(NO_2+\text{isoprène}) = (1,5 \pm 0,5) \times 10^{-19}$ molécule cm^{-3} s^{-1} à pression atmosphérique dans l'air et T = 297 ± 2 K.

La limite supérieure de la constante de vitesse de la réaction de NO_2 avec l'α-Pinène obtenue dans ce travail confirme la très faible réactivité mentionnée par *Atkinson et al.* [1984]. Cette faible limite est en accord avec ce qui a été rapporté jusqu'à présent sur la très faible réactivité des monoalcènes avec NO_2 à température ambiante et à pression atmosphérique ($k \leq 3 \times 10^{-20}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}) [*Atkinson et al.*, 1984; *Glasson et Tuesday*, 1970].
La constante de vitesse de la réaction de NO_2 avec le myrcène a été mesurée par *Atkinson et al.* [1985], *Reissell et al.* [1999] et par *Orlando et al.* [2000]. *Atkinson et al.* [1985] ont utilisé

un excès de NO_2 par rapport au myrcène. La valeur obtenue était k = (2,6 ± 0,2) × 10^{-19} molécule cm^{-3} s^{-1} à 294 ± 2 K et 735 torr d'air.

L'étude de *Reissell et al.* [1999] menée dans les mêmes conditions expérimentales que celles d'*Atkinson et al.* [1985] a conduit à k = 2,9 x10^{-19} molécule cm^{-3} s^{-1} à 297 ± 2 K. Au cours de cette étude, *Reissell et al.* [1999] indiquèrent que pendant les premières 15-30 minutes, la consommation des COVB qu'ils avaient étudiés, notamment le myrcène, était relativement rapide puis ralentissait au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Ces auteurs invoquaient alors comme hypothèse que la présence de traces de NO, soit initialement présent dans la chambre de simulation ou introduit avec NO_2 pouvaient être une source de radicaux OH réagissant à leur tour avec ces COVB. OH étant générés à partir de la réaction NO + HO_2 → NO_2 + OH. HO_2 pouvant être produit lors de la dégradation des COVBs. Quand à *Orlando et al.* [2000], ils ont obtenu k = (2,9 ± 0,3) × 10^{-19} molécule cm^{-3} s^{-1}. Aucune description des conditions expérimentales de cette étude n'est fournie dans leur publication.

Notre valeur, obtenue aussi en utilisant un excès de NO_2 par rapport au myrcène est en bon accord avec ces trois déterminations. La valeur moyenne obtenue dans ce travail mène à k(myrcène +NO_2) = (3,2 ± 0,6) × 10^{-19} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}.

Nous pouvons donc proposer une recommandation en se basant sur les valeurs de la littérature et la nôtre : k = (2,9 ± 0,8) × 10^{-19} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}.

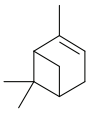
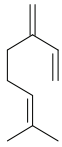
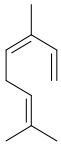
Les études antérieures de la réaction de NO_2 avec l'ocimène ont été conduites par *Atkinson et al.* [1985] et *Reissell et al.* [1999] dans les mêmes conditions expérimentales que les études de la réaction de NO_2 avec le myrcène. La valeur de la constante de vitesse obtenue dans le présent travail (k = (1,2 ± 0,4) × 10^{-18} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}) est en bon accord avec celles d'*Atkinson et al.* [1985] et *Reissell et al.* [1999], k = (8,9 ± 0,4) × 10^{-19} et k = 1,0 × 10^{-18} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, respectivement.

En prenant en considérations les valeurs de la littérature et notre mesure, nous pouvons recommander k(*cis*/*trans*-Ocimène) = (1,0 ± 0,6) × 10^{-18} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}. Notre étude a permis de montrer que les deux isomères de l'ocimène (*cis*- et *trans*-) possèdent la même réactivité vis-à-vis de NO_2.

Comparaison de la réactivité des COVB étudiés avec NO_2

L'examen de la réactivité de NO_2 avec les 4 COVB étudiés montre que l'isoprène est environ 2 fois moins réactif que le myrcène et 7 fois moins réactif que l'ocimène (Tableau 5.3).

Tableau 5.3 Comparaison de la réactivité des COVB étudiés avec NO_2.

	Isoprène	α-Pinène	Myrcène	Ocimène
COVB				
k_{NO2} (cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1})	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-19}$	$< 3 \times 10^{-20}$	$(2,9 \pm 0,8) \times 10^{-19}$	$(1,0 \pm 0,6) \times 10^{-18}$

L'α-Pinène possède une très faible réactivité vis-à-vis de NO_2, nous n'avons pu déterminer ici qu'une limite supérieure de la constante de vitesse. Cette observation est conforme avec les études antérieures montrant aussi la très faible réactivité des monoalcènes avec NO_2 : k(2,3-diméthyl-2-butène + NO_2) = $(1,54 \pm 0,29) \times 10^{-20}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, k(2-méthyl-2-butène + NO_2) < $0,5 \times 10^{-20}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} [*Atkinson et al.*, 1984].

Les diènes conjugués sont plus réactifs avec NO_2 que les monoalcènes comme observé ici avec k(Isoprène + NO_2) > k(α-Pinène + NO_2). D'autre part, il a été également montré que les diènes conjugués sont plus réactifs que les diènes non conjugués : k(1,4-cyclohexadiène + NO_2) < 4×10^{-21} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} et k(1,3-cyclohexadiène + NO_2) = $(1,9 \pm 0,3) \times 10^{-18}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} [*Atkinson et al.*, 1984; *Ohta et al.*, 1986].

Le myrcène affiche une réactivité supérieure à celle de l'isoprène. Une augmentation du degré de substitution de la structure -C=C-C=C- augmente la réactivité pouvant expliquer les observations au cours de ce travail [*Atkinson et al.*, 1984; *Glasson et Tuesday*, 1970].

Les constantes de vitesse de l'ocimène et du myrcène avec NO_2 présentent une réactivité qui diffère d'un facteur 3. Cette différence pourrait être expliquée d'une part, par la présence d'une double liaison de l'ocimène triplement substituée (R-CH=C(CH_3)-R') comparé au myrcène (R-C(=CH_2)-R'), et d'autre part, par le degré de stabilité plus élevé des intermédiaires réactionnels résultant de la délocalisation des électrons dans le cas de l'ocimène [*Ohta et al.*, 1986].

5.4 Mécanismes de la réaction de NO_2 avec les COVB étudiés :

En se basant sur les études antérieures et les observations de ce travail, nous avons proposé un mécanisme de la réaction de NO_2 avec les composés étudiés.

5.4.1 Réaction NO_2 + Isoprène

Par analogie avec le mécanisme de la réaction de NO_2 avec le 1,3-butadiène (CH_2=CHCH=CH_2) proposé par *Calvert et al.* [2000] d'après les études d'*Atkinson et al.* [1984] et *Niki et al.* [1986], NO_2 procède par addition électrophile sur la double liaison >C=C<. Il est possible que la réaction initiale soit réversible comme il a été suggéré pour le 2,3-diméthyl-2-butène [*Niki et al.*, 1986] et le β-caryophyllène [*Shu et Atkinson*, 1995]. Quatre sites d'addition sont envisageables dans le cas de l'isoprène. Le schéma réactionnel proposé est présenté sur la Figure 5.25. Le radical nitroalkyle formé après addition de NO_2 réagit O_2 pour former le radical peroxynitroalkyle qui peut ensuite réagir avec NO_2, HO_2, d'autres radicaux peroxyles ou NO (si présent dans le milieu réactionnel). Les produits qui résultent du mécanisme proposé sont principalement des composés portant des fonctions –NO_2 et –$OONO_2$. Cependant, le chemin réactionnel initial (1) serait plus favorisé du fait de la formation du radical nitroalkyle le plus substitué.

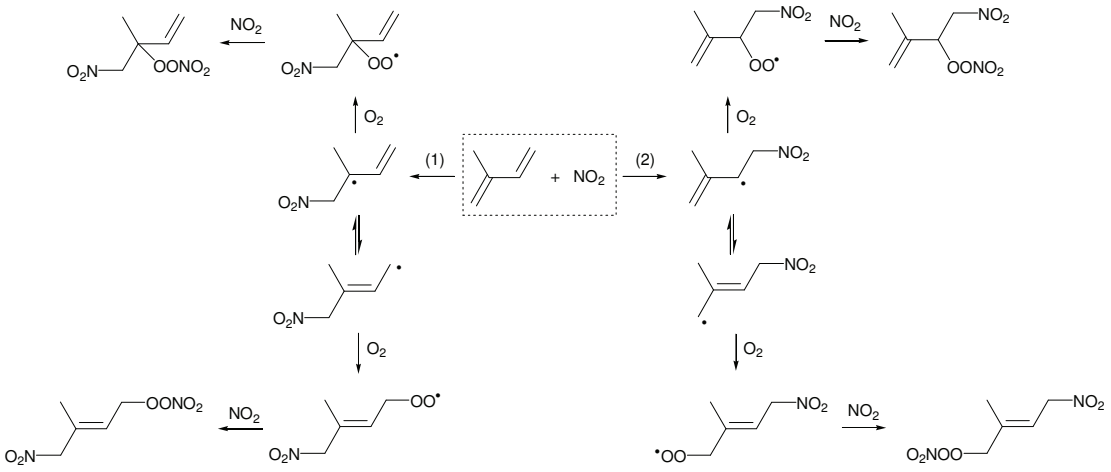


Figure 5.25. Isoprène + NO_2 + : mécanisme réactionnel proposé.

5.4.2 Réaction NO_2 + Myrcène

Le mécanisme réactionnel de NO_2 + myrcène suggéré est présenté sur la Figure 5.26. La réaction procède par addition de NO_2 sur l'une des trois doubles liaisons (la molécule du myrcène portant 6 sites d'attaques potentiels). Cependant, la réactivité de NO_2 est relativement grande pour des doubles liaisons conjuguées, ce qui pourrait impliquer 4 sites d'attaque préférentiels. Les sites favorables à l'addition de NO_2 semblent être les positions 8 et 10 du myrcène, permettant ainsi d'obtenir un domaine de délocalisation électronique et une stabilité du radical plus importants.

NO_2 procède par addition sur une liaison –C=C- pour former un radical nitroalkyle (1), suivie d'une délocalisation électronique le long de la chaîne carbonée conduisant à un intermédiaire réactionnel où le radical nitroalkyle R-C$(CH_3)_2$ atteint sa forme la plus stable. Ce même radical réagit rapidement avec l'oxygène pour former un radical nitroperoxyalkyle (2). Ensuite le radical nitroalcoxyle est formé par réaction avec des radicaux RO_2 pour donner les radicaux nitroperoxyalkyle (3). La décomposition de ce dernier radical mène à la formation de l'acétone et d'un radical nitroalkyle (4). La voie de réaction (4') mène à la formation du formaldéhyde par décomposition du radical nitroalcoxyle suivie de la formation d'un composé carbonylé et du radical (OCH_2NO_2), qui se décompose pour donner NO_2 et formaldéhyde. Cependant, d'après les résultats expérimentaux, cette voie de réaction semble être très minoritaire puisque le rendement du formaldéhyde qui a été mesuré est inférieur à 1%.

Les travaux antérieurs réalisés sur l'oxydation du myrcène par NO_2 reportent seulement l'acétone comme produit de réaction. La valeur du rendement de formation de l'acétone obtenue dans ce travail (12,9 ± 0,3 %) est en bon accord avec celle d'*Orlando et al.* [2000], estimée à 11 ± 3 % mais est par contre en désaccord avec celle obtenue par *Reissell et al.* [1999] (~ 37%). Cette différence pourrait être expliquée par l'emploi d'un système de préconcentration sur cartouche adsorbante (Tenax) pour collecter les composés gazeux dans l'étude de *Reissell et al.* [1999]. En effet, cette méthode de prélèvement pourrait conduire à une surestimation des produits de réactions dans les systèmes terpènes-NO_X comme l'ont montré *Pommer et al.* [2002].

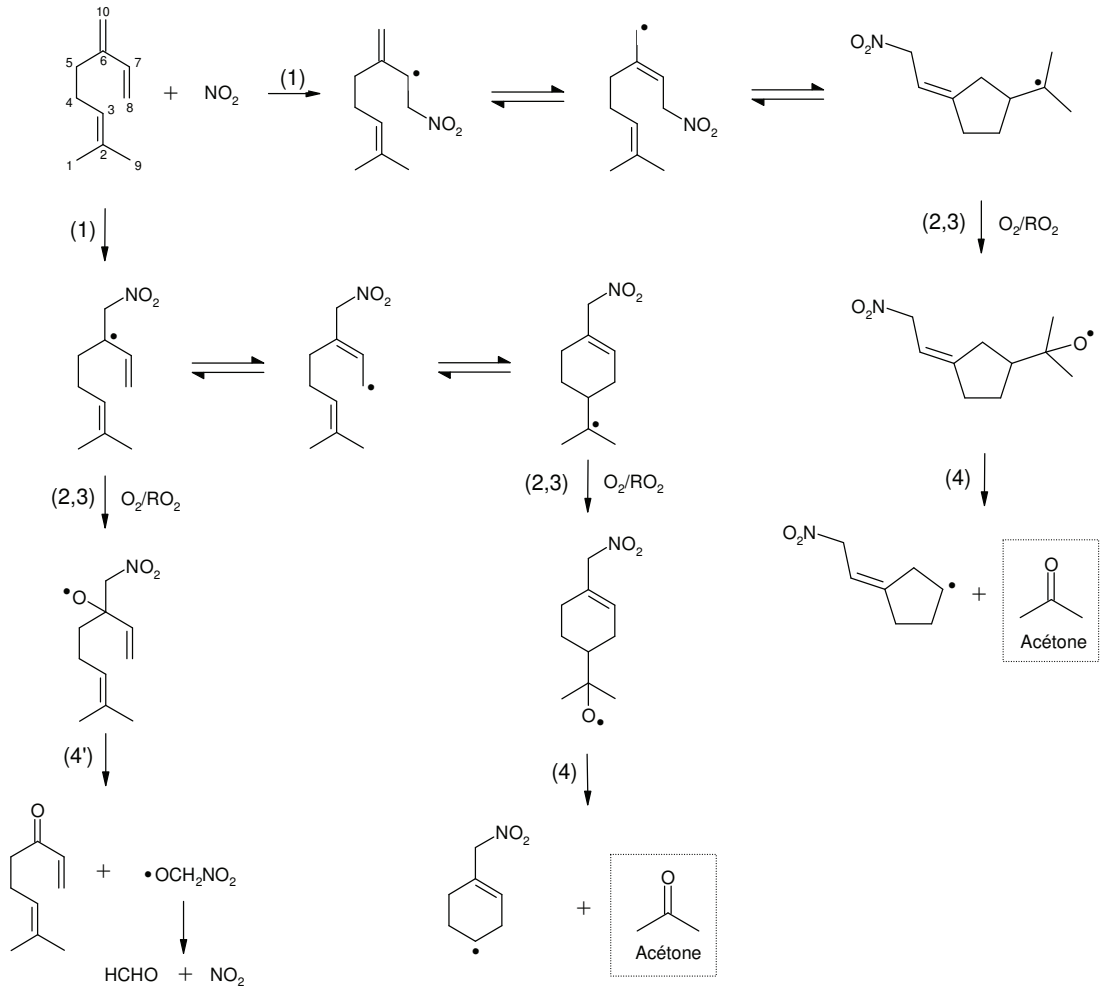


Figure 5.26. Réaction myrcène + NO_2 : mécanisme réactionnel proposé.

5.4.3 Réaction NO_2 + Ocimène

Les travaux antérieurs réalisés sur l'oxydation de l'ocimène par NO_2 reportent seulement l'acétone comme produit de réaction [*Reissell et al.*, 1999]. La valeur du rendement de formation de l'acétone obtenue dans ce travail (8 ± 2 %) est en désaccord avec celle obtenue par *Reissell et al.* [1999] (~ 37%). Cette différence peut être également expliquée par l'interférence de la méthode employée par *Reissell et al.* [1999], mentionné précédemment lors de la réaction myrcène + NO_2.

La molécule de l'ocimène présente la même structure que celle du myrcène mais avec une double liaison triplement substituée et un groupement méthyle en plus. Cette différence

pourrait en effet expliquer la réactivité plus importante de l'ocimène vis-à-vis de NO_2 par rapport à celle du myrcène. Par conséquent, le mécanisme proposé pour la réaction de l'ocimène avec NO_2 a été adapté en tenant compte de cette substitution pouvant favoriser les sites d'addition de NO_2 (Figure 5.27). Par analogie au myrcène, NO_2 réagit avec l'ocimène par addition sur une double liaison conjuguée menant à la formation d'un radical nitroalkyle. L'effet mésomérique conduit à la formation d'intermédiaires réactionnels. Ces radicaux nitroalkyles réagissent avec l'oxygène pour conduire à la formation de radicaux peroxynitroalkyles et par réaction avec RO, à la formation de radicaux nitroalcoxyles RO-NO_2 (1' et 2'). La décomposition de ces derniers conduit à la formation de l'acétone et d'un nouveau radical nitroalkyle (1'' et 2''). Il est à noter, par comparaison au schéma d'oxydation du myrcène, que le mécanisme d'oxydation de l'ocimène propose deux voies réactionnelles pour la formation de l'acétone.

La voie de réaction 1 résulte de l'addition de NO_2 sur la position 7 tandis que la voie 2 provient de l'addition sur la position 5. La position 6 de l'ocimène pourrait être défavorisée à cause d'une gène stérique importante et d'une faible délocalisation des électrons. Ce dernier argument conduit également au fait que la position 8 n'est pas un site préférentiel à l'addition de NO_2.

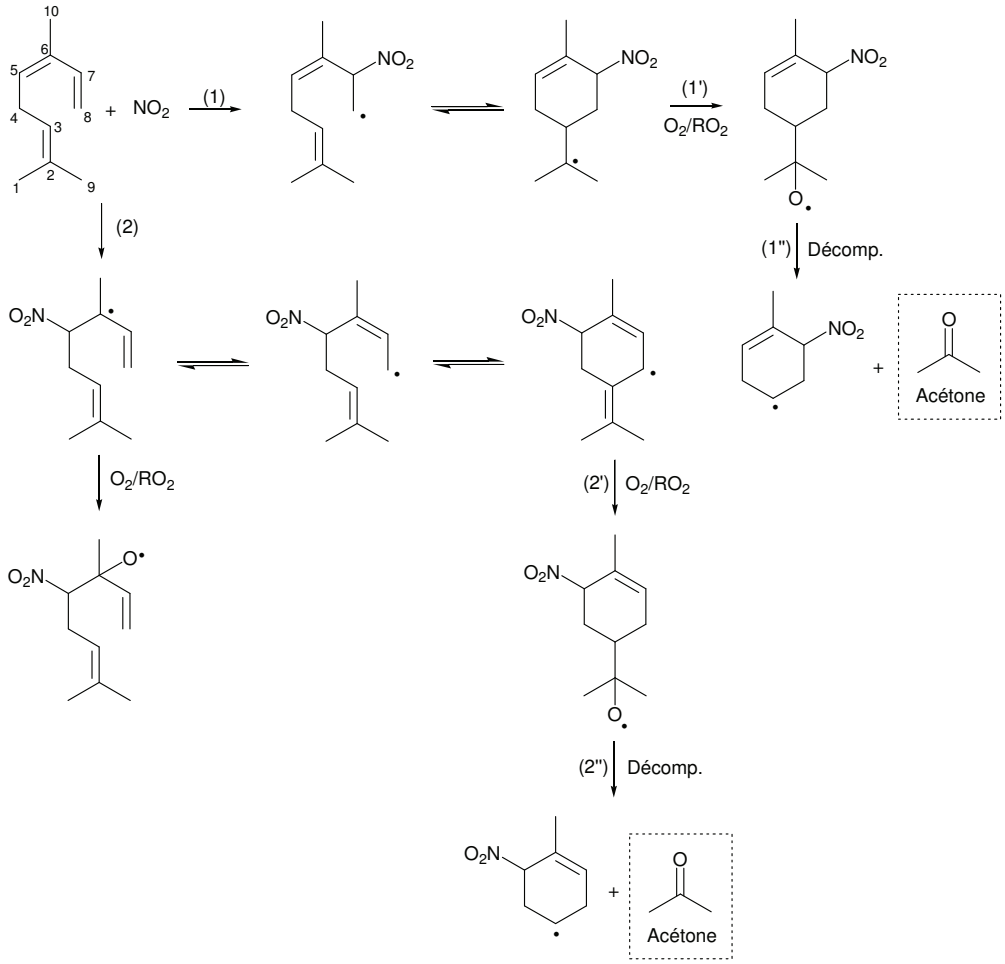
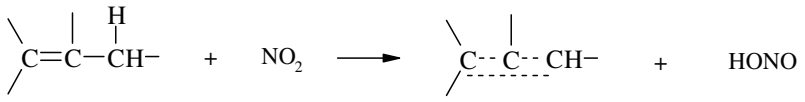


Figure 5.27. Réaction ocimène + NO_2 : mécanisme réactionnel proposé.

5.4.4 Formation de l'acide nitreux

La formation d'acide nitreux a été observée dans nos conditions expérimentales. Le défi relevé dans ce travail était de bien distinguer la source de HONO formée à partir de NO_2 et du composé seul dans la chambre et celle provenant de la réaction COVBs + NO_2. Dans l'état actuel des connaissances, la nature des processus de formation de HONO reste définir. Plusieurs études suggèrent que la formation de HONO à partir des réactions d'oxydation des composés hydrocarbonés relève d'un processus hétérogène où la paroi de l'enceinte réactionnelle jouerait un rôle clé. Cependant, la formation de HONO issus d'un processus homogène en phase gazeuse n'est pas exclure comme l'indique les résultats préliminaires issus de ce travail.

La réaction de NO_2 avec les composés organiques insaturés menant à la formation de l'acide nitreux a été mise en évidence par *Pryor et Lightsey* [1981]. Leurs travaux réalisés à des concentrations initiales de NO_2 inférieures à 100 ppm et à température ambiante par réaction en solution avec des alcènes (i.e., cyclohexène et 1,5,9-cyclododecatriène) et des acides gras insaturés (Linolénate de méthyle et linoléate de méthyle) suggèrent que NO_2 réagit avec ces composés aussi par un mécanisme d'arrachement de l'hydrogène en position α de la double liaison selon la réactions ci-dessous pour conduire à HONO :



Réaction 7

Selon *Pryor et Lightsey* [1981], cette voie réactionnelle est prépondérante en solution. En phase gazeuse, la réaction procède principalement par addition sur la double liaison. Cependant, la formation de HONO a bien été mise en évidence dans nos conditions expérimentales et il est plausible que le mécanisme de formation relève d'un processus d'abstraction malgré le fait que cette voie soit très minoritaire comparée au processus d'addition. Il est aussi tout à fait possible que les parois de l'enceinte réactionnelle contribuent à la formation de HONO observée. D'autres expériences seront conduites pour mieux comprendre ce mécanisme de formation de HONO et d'estimer son taux de production.

5.5 Conclusions et perspectives

La présente étude fait état de la réaction de NO_2 avec quelques COVB d'intérêt atmosphérique (isoprène, α-pinène, myrcène et ocimène). D'un point de vue cinétique, ces réactions sont considérées jouer un rôle peu important dans l'atmosphère mais leur rôle peut être prépondérant dans les études de laboratoire. Nous avons mesuré les constantes de vitesse de ces réactions. Les valeurs obtenues sont généralement en bon accord avec ceux de la littérature. Quelques produits organiques de ces réactions ont été observés dont certain sont identifiés et quantifiés. Nous avons aussi mis en évidence la possible formation de l'acide nitreux à partir de ces réactions ce qui suscite davantage d'intérêt pour ce type de réactions puisque les sources d'acide nitreux dans l'atmosphère sont très incertaines. Néanmoins, davantage d'expériences doivent être menées sur ces mêmes composés et sur d'autres systèmes encore plus réactifs vis-à-vis de NO_2 dans les conditions atmosphériques comme par

exemple, l'α-Terpinène et l'α-Phellandrène. L'autre paramètre qui reste à préciser est l'effet de la paroi ou bien du rapport surface sur volume sur la formation de l'acide nitreux qui nécessite une normalisation du rendement de formation par unité de surface.

D'autres sources d'acide nitreux issues d'autres réactions impliquant notamment les COV insaturés peuvent être envisagées. Par exemple, les réactions avec les radicaux nitrates (NO_3) représentent une voie très importante de dégradation des terpènes durant la nuit avec k_{NO3} = (0,7 – 52) × 10^{-12} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} [*Calvert et al.*, 2000; *Martínez et al.*, 1999] menant à une durée de vie de ces composés biogéniques de l'ordre de τ = 0,6 - 50 minutes ([NO_3]=5 × 10^8 molécules cm^{-3} moyennée sur 12 heures pendant la nuit) [*Fuentes et al.*, 2000]. D'autre part l'occurrence de la réaction du N_2O_5 avec les COV insaturés a été observée en laboratoire et pourrait avoir lieu dans l'atmosphère, particulièrement en région polluée [*Finlayson-Pitts et Pitts*, 2000]. Cette réaction serait aussi envisageable comme source d'acide nitreux dans l'atmosphère.

Chapitre 6

Implications atmosphériques

6 Implications atmosphériques

Ce dernier chapitre va permettre de discuter du devenir des COVB une fois émis dans l'atmosphère, à partir des résultats obtenus :

- cinétiques (vitesse de dégradation avec les majeurs oxydants atmosphériques)
- mécanismes d'oxydation (produits d'oxydation formés)
- formation des aérosols (impacts environnementaux et sanitaires).

6.1 Réactivité avec les oxydants atmosphériques

Les COVB étudiés sont des composés insaturés et donc susceptibles de réagir rapidement avec les oxydants atmosphériques majeurs (O_3, OH et NO_3). Les constantes de vitesse déterminées dans ce travail peuvent être utilisées pour calculer les temps de vie atmosphériques par réaction avec O_3 et OH. Les constantes de vitesse de réaction avec NO_3 sont issues de la littérature.

Suite à la réaction avec un oxydant donné X (X = O_3, OH et NO_3), la durée de vie atmosphérique du COVB peut être calculé par :

$$\tau = \frac{1}{k_X[X]} \qquad \text{Équation 6.1}$$

Où [X] représente la concentration moyenne de l'oxydant et k_X, la constante de vitesse de la réaction du COVB avec l'oxydant considéré :

$$\text{COV} + \text{X} \rightarrow \text{Produits} \qquad k_X \qquad \text{Réaction 6.1}$$

Une fois émis dans l'atmosphère, le COVB sera soumis à différents processus de consommation faisant intervenir tous les oxydants. Sa durée de vie sera estimée à partir de la formule suivante :

$$\tau = \frac{1}{\sum_X k_X[X]} \qquad \text{Équation 6.2}$$

La dégradation des composés présentés dans cette étude se fera essentiellement par réaction chimique en phase gazeuse et leur durée de vie sera estimée à partir des constantes de vitesse déterminées dans ce travail et de la littérature. Les concentrations troposphériques moyennes

en oxydants utilisées pour ce calcul sont rapportées dans le Tableau 6.1. Elles peuvent évidemment varier selon le lieu géographique et le degré de pollution de l'atmosphère.

Tableau 6.1. Concentrations troposphériques moyennes des principaux oxydants.

Oxydant	Concentration	Référence
OH	Diurne : 2×10^6 molécule cm^{-3} sur 12 h	[*Hein et al.*, 1997]
O_3	7×10^{11} molécule cm^{-3}	[*Logan*, 1985]
NO_3	Nocturne : 5×10^8 molécule cm^{-3} sur 12 heures	[*Atkinson*, 1991]

Les durées de vies des COVB sont reportées dans le Tableau 6.2. Pour le linalool, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol, le myrcène, l'ocimène et l'α-farnesène, les réactions avec OH, O_3 et NO_3 seront les processus de dégradation dominants dans la troposphère. Cependant, avec des durées de vie de quelques minutes, la réaction avec NO_3 semble être la voie la plus importante pour le linalool, le myrcène et l'ocimène en considérant des concentrations de NO_3 de l'ordre de 5×10^8 molécule cm^{-3}. Bien qu'aucune donnée n'existe sur la réactivité de l'α-farnesène avec NO_3, nous pouvons supposer que cette réaction sera un processus majeur de dégradation dans l'atmosphère.

Néanmoins, les sources d'émissions de ces composés se situent dans des zones où la concentration de NO_3 pourrait être plus faible (d'un facteur 10 à 100 fois) faisant des réactions de OH et O_3 avec les COVB des processus compétitifs et dominants avec des temps de vie de l'ordre d'une heure pour le linalool, le myrcène, l'ocimène et l'α-farnesène. Ces composés seront dégradés rapidement à proximité de leur source d'émission.

Le 3-méthyl-1-pentène-3-ol est le composé le moins réactif parmi les composés étudiés faisant de la réaction de OH, un processus de consommation dominant dans l'atmosphère avec un temps de vie estimé à environ 2 heures.

Tableau 6.2. Durée de vie troposphérique des COVB par rapport aux réactions avec OH, O_3 et NO_3, d'après les données de cette étude et celles de la littérature.

COVB étudiés	k_{OH}[a] (× 10^{10})	τ_{OH}	k_{O3}[a] (× 10^{16})	τ_{O3}	k_{NO3}[a] (× 10^{11})	τ_{NO3}
Linalool	1,6 ± 0,3	52 min	4,0 ± 1,3	60 min	1,12 ± 0,40[c]	3 min
3-méthyl-1-pentène-3-ol	0,62 ± 0,18	2,24 h	0,052 ± 0,006	76 h	-	-
6-méthyl-5-heptène-2-ol	1,0 ± 0,3	1,39 h	3,8 ± 0,6	63 min	-	
Myrcène	2,1 ± 0,3	40 min	4,3 ± 0,2	55 min	1,06 ± 0,02[d]	3 min
cis/*trans*-Ocimène	2,7 ± 0,4	31 min	5,75 ± 0,88[b]	41 min	2,23 ± 0,06[d]	1 min
α-Farnèsène	5,0 ± 1,2	17 min	9,0 ± 2,5	26 min	-	-

[a] en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}, [b] [*Atkinson et al.*, 1990], [c] [*Atkinson et al.*, 1995], [d] [*Atkinson et al.*, 1985b].

6.2 Produits de dégradation en phase gazeuse

Les réactions de OH et O_3 avec les COVB étudiés ont mis en évidence des produits communs de dégradation étant donné que ce sont des molécules de structure proche.

Les produits de dégradation avec l'ozone que l'on retrouve de manière majoritaire dans la plupart des systèmes chimiques étudiés sont l'acétone, l'hydroxyacétone, le formaldéhyde et le glycolaldéhyde.

A l'exception du 3-méthyl-1-pentène-3-ol, tous les composés étudiés sont porteurs d'un groupement R-CH=C$(CH_3)_2$ faisant de leur dégradation une source non négligeable d'acétone dans l'atmosphère par réaction avec OH et O_3. Le Tableau 6.3 récapitule les rendements de formation en acétone obtenus à partir de la réaction de OH et O_3 avec les COVB étudiés.

Tableau 6.3. Rendements de formation de l'acétone des COVB étudiés par réaction avec OH et O_3.

COVB	Rendement de formation en acétone (%)	
	Réaction avec OH	Réaction avec O_3
Linalool	38 ± 5	32 ± 7
6-méthyl-5-heptène-2-ol	20 ± 3	31 ± 7
Myrcène	45 ± 6[a]	21 ± 1
cis/*trans*-ocimène	20 ± 15[a]	21 ± 5
α-farnesène	-	20 ± 4

[a][*Reissell et al.*, 2002]

L'acétone est dégradée par photolyse et par réaction avec les radicaux OH. Elle est reconnue comme étant une source de HO_X dans la haute troposphère et peut avoir ainsi un effet sur le bilan de l'ozone stratosphérique [*Singh et al.*, 1995].

Une quantité importante de composés carbonylés provient de la dégradation troposphérique de ces composés tels que l'hydroxyacétone, le formaldéhyde, le glycolaldéhyde. Ces espèces sont caractérisées par une faible durée de vie (quelques heures) due à la réaction avec OH ou par photolyse.

L'hydroxyacétone sera majoritairement dégradée par réaction avec les radicaux OH avec un temps de vis estimé à 4 jours menant à la formation du formaldéhyde et de CO_2 [*Orlando et*

al., 1999]. Il est important de mentionner que l'hydroxyacétone et le glycolaldéhyde ont été détectés en phases gazeuse et particulaire dans différents environnements forestiers et qu'il est probable qu'une fraction importante de ces deux composés y soit présente suite à la dégradation des COVB [*Matsunaga et al.*, 2005].

Le formaldéhyde a été identifié comme produit majoritaire dans la plupart des réactions COVB + O_3 étudiées. Ce composé joue un rôle primaire dans la chimie troposphérique. Il est consommé soit par réaction avec les radicaux OH, soit par photolyse menant à un temps de vie de l'ordre de 2 heures dans l'atmosphère. En présence de NO_X, sa dégradation représente une source importante de HO_X et joue un rôle important dans la formation d'ozone troposphérique en présence de NO_X.

Comme nous l'avons montré, la réaction avec NO_2 suscite peu d'intérêt dans le processus de dégradation des COVBs étudiés. Néanmoins, l'observation de HONO comme produit de la réaction COVB + NO_2 accroît cet intérêt, notamment pour les composés diènes conjugués (myrcène, ocimène et α-farnesène). D'un point de vue atmosphérique, la formation de HONO constituerait une source additionnelle de radicaux OH dans l'atmosphère, ajoutant une libération importante de ces mêmes radicaux lors de la réaction d'ozonolyse. L'impact des composés diènes conjugués sur la capacité oxydante de la troposphère pourrait devenir important.

6.3 Formation des aérosols organiques secondaires

Parmi les COVB étudiés, les composés tels que le myrcène, l'ocimène et l'α-farnesène ont montré des rendements de formation d'AOS importants par réaction avec O_3, tandis que les alcools insaturés ont montré une faible contribution (≤ 1%). Cependant, selon les résultats obtenus, la réaction de OH (en absence de NO_X) avec les alcools insaturés, en particulier le linalool (même si cela reste à préciser), est aussi une source importante d'AOS.
L'étude du taux de production en nombre des AOS à partir de l'α-pinène, le sabinène, le myrcène et le limonène a permis de définir un seuil de nucléation ≤ 1 ppb en atmosphère sèche. Néanmoins, en atmosphère réelle l'humidité relative plus élevée (30-40%) pourrait modifier le rendement de formation en AOS. Il est important de noter que la littérature fait état d'un certain nombre d'études qui montrent des désaccords importants sur le taux de

formation des particules en présence d'humidité relative [*Berndt et al.*, 2003; *Bonn et al.*, 2002b; *Fick et al.*, 2003; *Jonsson et al.*, 2006; *Rohr et al.*, 2003]. En terme de nombre, rien ne prédit quelle sera l'influence de la vapeur d'eau sur la formation des AOS et sur la valeur des seuils de nucléation déterminés sous des conditions d'ozonolyse. A noter que *Bonn et al.* [2003] observent une dépendance négative du seuil de nucléation avec l'humidité relative à partir de l'ozonolyse du β-Caryophyllène. De plus, les composés monoterpènes étudiés en réacteur à écoulement sont retrouvés en atmosphère intérieure à des concentrations relativement élevées [*Wainman et al.*, 2000], augmentant la charge des particules fines.
Enfin, les expériences en laboratoire portant sur le rendement de formation des particules se sont déroulées en absence de particules de fond, dans des conditions de nucléation homogène. Or, l'atmosphère contient des particules sulfatés où l'AOS troposphérique se formera davantage par nucléation hétérogène de vapeurs organiques sur des particules ou agrégats inorganiques préexistants [*Kulmala et al.*, 2004a].

Dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire en l'absence de particules de fond, l'identification de composés oligomériques polyfonctionalisés (porteurs d'une fonction acide et/ou carbonylée) au sein de l'AOS issu de l'ozonolyse du myrcène, de l'ocimène, du linalool et l'α-farnesene proviendrait de la présence d'acides organiques en phase gazeuse conférant une certaine acidité favorisant les processus de catalyse de la réaction d'oligomérisation [*Gao et al.*, 2004a]. Cette voie de formation suggère que les composés oligomères seraient davantage issus de voies secondaires. L'identification d'acides carboxyliques dans l'AOS provenant de la réaction myrcène + O_3 (avec l'acide succinique comme produit majoritaire) permettra seulement de préciser le devenir du myrcène dans la troposphère. L'impact environnemental de la formation de diacides carboxyliques linéaires impactera peu puisqu'ils sont déjà omniprésents dans l'atmosphère, à partir de sources comme la combustion de fossiles et de biomasse [*Legrand et De Angelis*, 1996]. Ils sont également émis via les réactions d'oxydation photochimiques de composés d'origines anthropiques et biogéniques [*Kawamura and Ikushima*, 1993].

Conclusions

Conclusions

Au cours de ce travail de thèse, la dégradation atmosphérique d'une série de composés organiques volatils essentiellement d'origine biogénique (COVB) a été étudiée en utilisant différentes installations expérimentales (Orléans, Mayence (Allemagne) et Euphore-Valencia (Espagne)).

Ainsi, les constantes de vitesse des réactions des radicaux OH avec le myrcène, l'ocimène, le α-farnesène, le linalool, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et le 3-méthyl-1-pentène-3-ol ont été déterminées à température ambiante (T = 298 ± 3K) et à la pression atmosphérique (P = 760 Torr d'air). Pour le 3-méthyl-1-pentène-3-ol, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et le α-farnesène, il s'agit de la première détermination de la réactivité avec les radicaux OH. Concernant les autres composés, ce travail constitue la seconde étude pour l'ocimène et une troisième détermination pour le linalool et le myrcène. D'une manière générale, nos mesures précisent les valeurs antérieures lorsqu'elles existent. Nos déterminations ont aussi été confrontées à la règle structure réactivité (SAR). Le seul désaccord observé entre les valeurs expérimentale et calculée concerne le 3-méthyl-1-pentène-3-ol pour lequel la mesure est environ deux fois plus élevée que celle calculée par la SAR.

Le deuxième volet de l'étude avec les radicaux OH a consisté à étudier les mécanismes des réactions de OH avec les trois alcools (linalool, 6-méthyl-5-heptène-2-ol et 3-méthyl-1-pentène-3-ol) en absence de NO_X. Nous avons ainsi pu identifier et quantifier un certain nombre de produits de ces réactions. Cependant, les bilans finaux en carbone restent faibles, indiquant la formation d'autres produits qu'on n'a pu identifier. Ceci laisse la porte ouverte à d'autres études complémentaires avec l'utilisation de moyens analytiques plus sensibles et spécifiques. Parmi ces trois alcools, seul le linalool avait été étudié avant notre travail mais dans d'autres conditions expérimentales (en présence de NO_X).

La détermination des rendements de formation des aérosols organiques secondaires (AOS) à partir de l'oxydation de ces mêmes alcools et du 6-méthyl-5-heptène-2-one (produit d'oxydation du linalool) constitue la troisième partie des études avec les radicaux OH. Un assez faible rendement en AOS a été obtenu pour 6-méthyl-5-heptène-2-ol, 3-méthyl-1-pentène-3-ol et 6-méthyl-5-heptène-2-one. La réaction de OH avec le linalool conduit à un rendement non négligeable en AOS. Toutefois, ces observations restent à confirmer dans d'autres études complémentaires en utilisant de plus faibles concentrations initiales en réactifs.

L'examen de la réactivité de l'ozone a été réalisé sur l'ensemble des COVB étudiés à température ambiante (T = 298 ± 3K) et pression atmosphérique (P = 760 Torr). L'étude des réactivités du 3-méthyl-1-pentène-3ol, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et l'α-farnesène constitue une première détermination. Pour les autres composés tels que le linalool et le myrcène, les mesures apportent respectivement une deuxième et une troisième valeur à la littérature. L'ocimène a été également étudié mais l'obtention de la valeur de la constante de vitesse a été sans succès. Pour le linalool et le myrcène, nos résultats confirment les valeurs existantes dans la littérature.

Suite à l'étude de la réactivité, les mécanismes de réaction d'ozonolyse des COVB ont été étudiés. L'ozonolyse du linalool dont celle-ci constitue la quatrième étude a permis de confirmer les rendements de certains produits et de mettre en évidence la présence d'hydroxyacétone parmi les produits de réaction. Le myrcène, relativement bien étudié dans la littérature a permis de confirmer la plupart de produits et de lever certain désaccord encore existant (formaldéhyde). L'ocimène, dont celle-ci constitue la deuxième étude, a permis de mettre en évidence un certain nombre de produits de réaction, non encore identifiés. Pour les composés tels que 3-méthyl-1-pentène-3-ol, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et l'α-farnesène, il s'agit de la première investigation où un certain nombre de produits ont pu être identifiés mais avec un bilan en carbone qui reste actuellement faible.

Tous les composés étudiés, excepté le 3-méthyl-1-pentène-3-ol sont caractérisés par un groupement R-CH=C$(CH_3)_2$ où la formation du biradical le plus substitué [$(CH_3)_2$COO]* est attendu. De ce fait, un certain nombre de produits communs ont été identifiés tels que l'acétone, le formaldéhyde, l'hydroxyacétone provenant soit d'une formation directe (acétone) ou bien issu de l'intermédiaire de Criegee stabilisé (hydroxyacétone provenant du réarrangement de l'intermédiaire de Criegee et le formaldéhyde provenant de la voie hydroperoxyde). La formation des radicaux OH, seulement déterminé pour le 6-méthyl-5-heptène-2-ol, montre l'occurrence de la voie hydroperoxyde pour l'ensemble des composés étudiés, voie majoritaire empreintée par les intermédiaires Criegee.

L'étude de la formation des aérosols organiques secondaires s'est déroulée sur deux types expérimentaux. A cet effet, un dispositif expérimental très récent développé à Orléans (le réacteur à écoulement à aérosols, OREA) a été validé et utilisé pour déterminer le seuil de nucléation d'un certain nombre de COVB (α-pinène, sabinène, limonène et myrcène) sous des conditions d'ozonolyse. Les premiers résultats ont permis de préciser les valeurs de seuils

déjà existants pour la plupart dans la littérature, excepté pour le myrcène. Les valeurs obtenues montrent que les seuils de nucléation étaient pour tous surestimés démontrant la capacité de ces composés à former des nouvelles particules dans des conditions de nucléation homogène. Le développement de cette technique, capable d'estimer des concentrations très faibles, apparaît désormais incontournable pour les études de processus de nucléation des AOS dans l'atmosphère. Les rendements de formation des AOS ont été également mesurés en chambre de simulation à partir d'une série d'alcools insaturés (3-méthyl-1-pentène-3-ol, 6-méthyl-5-heptène-2-ol, linalool) et de terpènes non-oxygénés (myrcène, ocimène, α-farnesène). Il apparaît très nettement que les rendements de formations des alcools insaturés sont négligeables et est très inférieur aux terpènes non-oxygénés. Ces observations montrent que la formation des AOS est fortement dépendant la structure moléculaire du COVB, notamment du aux nombre de sites d'attaque permettant la formation de nombreux intermédiaires de Criegee, suggéré être à l'origine de la formation des AOS. Un deuxième point soulevé est l'influence de la chimie radicalaire sur les mécanismes de formation des AOS. L'emploi d'un piégeur de radicaux OH (cyclohexane) diminue nettement le rendement de formation avec les composés étudiés en masse.

L'analyse de la composition de la phase particulaire a été réalisée par CPG-SM (Euphore) et CL-ESI-MS/TOF (Mayence). La première technique a été utilisée pour analyser la composition chimique de l'AOS issus de l'ozonolyse du myrcène. Les résultats chromatographiques ont mis en évidence la présence de composés acides dicarboxyliques linéaires avec l'acide succinique, comme produit majoritaire parmi les composés identifiés. L'analyse par Cl-ESI-MS/TOF a permis de révéler la présence de composés oligomères pour les COVB étudiés tels que le myrcène, l'ocimène, le linalool et l'α-farnesène. La présence d'une variété de composés identifiés proviendrait du nombre d'intermédiaires Criegee formés plus important pour les espèces polyinsaturés, impliquant une augmentation du nombre d'oligomères (combinaison plus importante des intermédiaires de Criegee). Cette partie confirme davantage le rôle central des intermédiaires Criegee dans la formation des AOS, impliquant des sources de formation multiples pour les espèces polyinsaturées étudiées dans ce travail.

La dernière partie de la thèse fait état de la réaction de NO_2 avec des COVB d'intérêt atmosphérique (isoprène, α-pinène, myrcène et ocimène). D'un point de vue cinétique, ces réactions sont considérées jouer un rôle peu important dans l'atmosphère mais leur rôle peut être prépondérant dans les études de laboratoire. Nous avons mesuré les constantes de vitesse

de ces réactions. Les valeurs obtenues sont généralement en bon accord avec celles de la littérature. Quelques produits organiques de ces réactions ont été observés dont certain identifiés et quantifiés. Nous avons aussi mis en évidence la possible formation de l'acide nitreux à partir de ces réactions ce qui suscite davantage d'intérêt pour ce type de réactions puisque les sources d'acide nitreux dans l'atmosphère sont très incertaines. Néanmoins, davantage d'expériences doivent être menées sur ces mêmes composés et sur d'autres systèmes encore plus réactifs vis-à-vis de NO_2 dans les conditions atmosphériques comme par exemple, l'α-Terpinène et l'α-Phellandrène. L'autre paramètre qui reste à préciser est l'effet de la paroi ou bien du rapport surface sur volume sur la formation de l'acide nitreux qui nécessite une normalisation du rendement de formation par unité de surface.

D'autres sources d'acide nitreux issues d'autres réactions impliquant notamment les COV insaturés peuvent être envisagées. Par exemple, les réactions avec les radicaux nitrates (NO_3) représentent une voie très importante de dégradation des terpènes durant la nuit avec k_{NO3} = $(0,7 – 52) \times 10^{-12}$ cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} menant à une durée de vie de ces composés biogéniques de l'ordre de τ = 0,6 - 50 minutes ($[NO_3]=5 \times 10^8$ molécules cm^{-3} moyennée sur 12 heures pendant la nuit). D'autre part l'occurrence de la réaction du N_2O_5 avec les COV insaturés a été observée en laboratoire et pourrait avoir lieu dans l'atmosphère, particulièrement en région polluée. Cette réaction serait aussi envisageable comme source d'acide nitreux dans l'atmosphère.

En fin, les données cinétiques et mécanistiques obtenues nous ont permis de discuter l'impact atmosphérique des COVB. Les composés étudiés ont des durées de vie très courtes (quelques heures à quelques minutes). Ils se dégraderont donc près des sources démission à l'échelle locale et participeront à la pollution photooxydante. D'autre part, certains de ces composés peuvent représenter des sources non négligeables d'aérosols organiques secondaires.

Références

Références

Andreae, M. O. et P. J. Crutzen (**1997**). Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospehric chemistry. *Science*, 276: 1052-1058.

Arey, J., S. B. Corchnoy et R. Atkinson (**1991a**). Emission of linalool from Valencia orange blossoms and its observation in ambient air *Atmospheric Environment*, 25(7): 1377-1381.

Arey, J., A. M. Winer, R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. D. Long, C. L. Morrison et D. M. Olszyk (**1991b**). Terpenes emitted from agricultural species found in California's Central Valley. *Journal of Geophysical Research*, 96: 9329-9336.

Aschmann, S. M., J. Arey et R. Atkinson (**2002**). OH radical formation from the gas-phase reactions of O_3 with a series of terpenes. *Atmospheric Environment*, 36: 4347-4355.

Atkinson, R. (**1990**). Gas -phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 24A: 1-41.

Atkinson, R. (**1991**). Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the NO_3 radical with organic compounds. *Physical Chemistry Reference Data*, 20: 459-507.

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

Atkinson, R. (**2003**). Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmospheric chemistry and Physics*, 3: 2233-2307.

Atkinson, R. et J. Arey (**2003**). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37(Supplement No. 2): S197–S219.

Atkinson, R., J. Arey, S. M. Aschmann, S. B. Corchnoy et Y. Shu (**1995**). Rate constants for the gas-phase reactions of *cis*-3-Hexen-1-ol, *cis*-3-Hexenylacetate, *trans*-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO_3 radicals and O_3 at 296 ± 2 K, and OH radical formation yields from the O_3 reactions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 27: 941-955.

Atkinson, R., S. M. Aschmann et J. Arey (**1990a**). Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO_3 radicals and O_3 with sabinene and camphene at 296 ± 2 K. *Atmospheric Environment*, 24A: 2647-2654.

Atkinson, R., S. M. Aschmann, J. Arey et B. Shorees (**1992**). Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O_3 with a series of terpenes. *Journal of Geophysical Research*, 97(D5): 6065-6073.

Atkinson, R., S. M. Aschmann, J. Arey et E.C. Tuazon (**1994**). Formation yields of epoxides and $O(^3P)$ atoms from the gas-phase reactions of O_3 with a series of alkenes. *International Journal of Chemical Kinetics*, 26: 945-950.

Atkinson, R., S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer et J. N. J. Pitts (**1982a**). Alkyl nitrate formation from the NO_X-air photooxidations of C_2-C_8 *n*-Alkanes. *Journal of Physical Chemistry*, 86: 4563-4569.

Atkinson, R., S. M. Aschmann et J. N. J. Pitts (**1986**). Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294 ± 1 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 18(3): 287-299.

Atkinson, R., S. M. Aschmann, A. M. Winer et J. N. J. Pitts (**1984**). Gas phase reaction of NO_2 with alkenes and dialkenes. *International Journal of Chemical Kinetics*, 16: 697-706.

Atkinson, R., S. M. Aschmann, A. M. Winer et J. N. J. Pitts (**1985**). Kinetics and atmospheric implications of the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of monoterpenes and related organics at 294 ± 2 K. *Environmental Science and Technology*, 19(2): 159-163.

Atkinson, R., S. M. Aschmann, A. M. Winer et J. N. J. Pitts (**1985b**). Kinetics and atmospheric implications of the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of monoterpenes and related organics at 294 ± 2 K. *Environmental Science and Technology*, 19: 159-163.

Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi et J. Troe (**2006**). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6: 3625-4055.

Atkinson, R., D. Hasegawa et S. M. Aschmann (**1990**). Rate constants for the gas-phase reactions of O_3 with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetcis*, 22: 871-887.

Atkinson, R., D. Hasegawa et S. M. Aschmann (**1990b**). Rate constants for the gas-phase reactions of O_3 with a series of monoterpenes and related compounds at 296±2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 22: 871-887.

Atkinson, R., A.M. Winer et J.N.J. Pitts (**1982b**). Rate constant s for the gas phase reactions of O_3 with the natural hydrocarbons isoprene and α- and β-pinene. *Atmospheric Environment*, 16: 1017-1020.

Becker, K. H. (**1996**). The european Photoreactor EUPHORE : Design and technical development the european photoreactor and first experimental results. *Final report*.

Berndt, T., O. Böge et F. Stratmann (**2003**). Gas-phase ozonolysis of α-pinene: gaseous products and particle formation. *Atmospheric Environment*, 37: 3933-3945.

Bernhard, M. J. et S. L. Simonich (**2000**). Use of a bench-top photochemical reactor and solid-phase microextraction to measure semi-volatile organic compound-hydroxyl radical rate constants. *Environmental Chemistry*, 19(7): 1705-1710.

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

Bird, R. B., W. E. Stewart et E. N. Lightfoot (**1960**). Transport phenomena. *John Wiley and Sons, Inc.*

Bonn, B. et G. K. Moortgat (**2002a**). New particle formation during α- and β-pinene oxidation by O_3, OH and NO_3, and the influence of water vapour: particle size distribution studies. *Atmospheric chemistry and physics*, 2: 183-196.

Bonn, B. et G. K. Moortgat (**2003**). Sesquiterpene ozonolysis: Origin of atmospheric new particle formation from biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research*, 30(11).

Bonn, B., G. Schuster et G. K. Moortgat (**2002b**). Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis. *Journal of Physical Chemistry A*, 106: 2869-2881.

Brown, S. S., H. D. Osthoff, H. Stark, W. P. Dubé, T. B. Ryerson, C. Warneke, J. A. de Gouw, A. G. Wollny, D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld et A. R. Ravishankara (**2005**). Aircraft observations of daytime NO_3 and N_2O_5 and their implications for tropospheric chemistry. *Journal of Phothochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173(1-3): 270-278.

Calogirou, A. et D. Kotzias (**1995**). Atmospheric oxidation of linalool. *Naturwissenschaften*, 82: 288-289.

Calogirou, A., B. R. Larsen et D. Kotzias (**1999**). Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, 33: 1423-1439.

Calvert, J. G., R. Atkinson, K. H. Becker, R. M. Kamens, J. H. Seinfeld, T. J. Wallington et G. Yarwood (**2002**). The mechanism of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. Oxford University Press.

Calvert, J. G., R. Atkinson, J. A. Kerr, S. Madronich, G. K. Moortgat, T. J. Wallington et G. Yarwood (**2000**). The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes. Oxford University Press, 560 pp.

Cao, G. et M. Jang (**2008**). Secondary organic aerosol formation from toluene photooxidation under various NO_X conditions and particle acidity. *Atmospheric chemistry and physics Discussion*, 8: 14467-14495.

Carrasco, N., J. F. Doussin, M. O'Connor, J. C. Wenger, B. Picquet-Varrault, R. Durand-Jolibois et P. Carlier (**2007**). Simulation Chamber Studies of the Atmospheric Oxidation of 2-Methyl-3-Buten-2-ol: Reaction with Hydroxyl Radicals and Ozone Under a Variety of Conditions. Journal Atmospheric Chemistry, 56, 33–55.

Carlton, A., B. Turpin, H.-J. Lim, K. E. Altieri et S. Seitzinger (**2006**). Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA) : Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds. *Geophysical Research Letters*, 33(6): L06822, doi:10.1029/2005GL025374.

Chan, A. W. H., M. M. Galloway, A .J. Kwan, P. S. Chhabra, F. N. Keutsch, P. O. Wennberg, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2009**). Photooxidation of 2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBO) as a potential source of secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 43(13): 4647-4652.

Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo et W. Maenhaut (**2004a**). Formation of secondary organic aerosol through photooxidation of isoprene. *Science*, 303: 1173-1176.

Claeys, M., W. Wang, A. Ion, I. Kourtchev, A. Gelencsér et W. Maenhaut (**2004b**). Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*, 38(25): 4093-4098.

Cocker, D. R. I., S. L. Clegg, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2001**). The effect of water on gas–particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I: α-pinene/ozone system. *Atmospheric Environment*, 35: 6049-6072.

Cometto, P. M., P. R. Dalmasso, R. A. Taccone, S. I. Lane, F. Oussar, V. Daële, A. Mellouki et G. Le Bras (**2008**). Rate coefficients for the reaction of OH with a Series of Unsaturated Alcohols between 263 and 371 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 112: 4444-4450.

Curtius, J. (**2006**). Nucleation of atmospheric particles. *Comptes Rendus de Physique*, 7: 1027-1045.

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

Di Carlo, P., W. H. Brune, M. Martinez, H. Harder, R. Lesher, X. Ren, T. Thornberry, M. A. Carroll, V. Young, P. B. Shepson, D. Riemer, E. Apel et C. Campbell (**2004**). Missing OH reactivity in a forest: evidence for unknown reactive biogenic VOCs. *Science*, 304: 722-725.

Dockerty, K. S. et P. J. Ziemann (**2003**). Effects of stabilized criegee intermediate and OH radical scavengers on aerosol formation from reactions of β-pinene with O_3. *Aerosol Science and Technology*, 37: 877-891.

Faloona, I., D. Tan, W. Brune, J. Hurst, J. D. Barket, T. Couch, P. Shepson, E. Apel, D. Riemer, T. Thornberry, M. A. Carroll, S. Sillman, G. J. Keeler, J. Sagady, D. Hooper et K. Paterson (**2001**). Nighttime observations of anomalously high levels of hydroxyl radicals above a deciduous forest canopy. *Journal of Geophysical Research*, 16(D20): 24315-24333.

Fenske, J. D., A. S. Hasson, S. E. Paulson, K. T. Kuwata, A. Ho et K. N. Houk (**2000**). The pressure dependence of the OH radical yield from ozone-alkene reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 104: 7821-7833.

Fick, J., L. Pommer, C. Nilsson et B. Andersson (**2003**). Effect of OH radicals, relative humidity, and time on the composition of the products formed in the ozonolysis of alpha-pinene. *Atmospheric Environment*, 37: 4087-4096.

Finlayson-Pitts, B. J. et J. N. J. Pitts (**2000**). Chemistry of the upper and lower atmosphere – Theory, experiments and applications, San Diego.

Fuentes, J. D., M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J. W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T. D. Sharkey et W. Stockwell (**2000**). Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81(7): 1537-1575.

Gao, S., M. Keywood, N. L. Ng, J. Surratt, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2004a**). Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and α-Pinene. *Journal of Physical Chemistry A*, 108: 10147-10164.

Gao, S., N. L. Ng, M. Keywood, V. Varutbangkul, R. Bahreini, A. Nenes, J. He, K. Y. Yoo, J. L. Beauchamp, R. P. Hodyss, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2004b**). Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 38(24): 6582–6589.

Glasson, W. A. et C. S. Tuesday (**1970**). The atmospheric thermal oxidation of nitric oxide in the presence of dienes. *Environmental Science and Technology*, 4(9): 752-757.

Goldstein, A. H. et I. E. Galbally (**2007**). Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 41: 1514-1521.

Goldstein, A. H., M. McKay, M. R. Kurpius, G. W. Schade, A. Lee, R. Holzinger et R. A. Rasmussen (**2004**). Forest thinning experiment confirms ozone deposition to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs. *Geophysical Reasearch Letters*, 31(L222106): 1-4.

Griffin, R. ., D. R. Cocker III, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**1999a**). Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research*, 104(D3): 3555-3567.

Griffin, R. J., D. R. Cocker III, J. H. Seinfeld et D. Dabdub (**1999b**). Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Reasearch Letters*, 26(17): 2721-2724.

Grimsrud, E. P., H. H. Westberg et R. A. Rasmussen (**1975**). Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO_X photooxidation and ozonolysis, Int. J. Chem. Kin. (1975) Symposium 1, 183. *International Journal of Chemical Kinetics Symposium*, 1: 183.

Grosjean, E., J. Bittencourt de Andrade et D. Grosjean (**1996a**). Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with simple alkenes. *Environmental Science and Technology*, 30: 975-983.

Grosjean, E. et D. Grosjean (**1996**). Carbonyl products of the gas phase reaction of ozone with 1,1-disubstituted alkenes *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24: 141-156.

Grosjean, E. et D. Grosjean (**1997a**). Gas phase reaction of alkenes with ozone: formation yields of primary carbonyls and biradicals. *Environmental Science and Technology*, 31: 2421-2427.

Grosjean, E. et D. Grosjean (**1997b**). The gas phase reaction of unsaturated oxygenates with ozone: carbonyl products and comparison with the alkene-ozone reaction. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 27: 271-289.

Grosjean, E. et D. Grosjean (**1998b**). Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with unsaturated oxygenates. *International Journal of Chemical Kinetics*, 30: 21-29.

Grosjean, E., D. Grosjean et J. H. Seinfeld (**1996b**). Gas-phase reaction of ozone with *Trans*-2-hexenal, *Trans*-2-hexenyl acetate, ethylvinyl ketone, and 6-methyl-5-hepten-2-one. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28: 373-382.

Gu, C.-I., C. M. Rynard, D. G. Hendry et T. Mill (**1985**). Hydroxyl radical oxidation of isoprene. *Environmental Science and Technology*, 19: 151-155.

Guenther, A., N. C. 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 et P. Zimmerman (**1995**). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100(D5): 8873-8892.

Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer and C. Geron (**2006**). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11): 3181-3210.

Guo, Y., Y. Jia, X. Pan, L. Liu et H.-E. Wichmann (**2009**). The association between fine particulate air pollution and hospital emergency room visits for cardiovascular diseases in Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 407: 4826-4830.

Hallquist, M., I. Wängberg et E. Ljungström (**1997**). Atmospheric fate of carbonyl oxidation products originating from α-Pinene and Δ^3-Carene: determination of rate of reaction with OH and O_3 radicals, UV absorption cross sections, and vapor pressures. *Environmental Science and Technology*, 31: 3166-3172.

Hallquist, M., J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski et J. Wildt (**2009**). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14): 5155-5235.

Harry, C., J. Arey et 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.

Haywood, J. et O. Boucher (**2000**). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. *Reviews of Geophysics*, 38(4): 513-543.

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

Heland, J., J. Kleffmann, R. Kurtenbach et P. Wiesen (**2001**). A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmsophere. *Environmental Science and Technology*, 35: 3207-3212.

Helmig, D., L. F. Klinger, A. Guenther, L. Vierling, C. Geron et P. Zimmerman (**1999**). Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs): I. Identifications from three continental sites in the U.S. *Chemosphere*, 38: 2163-2187.

Helmig, D., J. Ortega, T. Duhl, D. Tanner, A. Guenther, P. Harley, C. Wiedinmyer, J. Milford et T. Sakulyanontvittaya (**2007**). Sesquiterpene emissions from pine trees – Identifications, emission rates and flux estimates for the contiguous united states. *Environmental Science and Technology*, 41(5): 1545-1553.

Herron, J. T. et R. E. Huie (**1977**). Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase. I.Ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 99: 5430-5435.

Hites, R. A. et A. M. Turner (**2009**). Rate constants for the gas-phase β-Myrcene + OH and isoprene + OH reactions as a function of temperature. *International Journal of Chemical Kinetics*, 41(6): 407-413.

Hoffmann, T., J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**1997**). Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26: 189-222.

Holzinger, R., A. Lee, K. T. Paw U et A. H. Goldstein (**2005**). Observations of oxidation products above a forest imply biogenic emissions of very reactive compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5: 65-75.

Horie, O. et G. K. Moortgat (**1991**). Decomposition pathways of the excited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes. *Atmospheric Environment*, 25(9): 1881-1896.

Horie, O. et G. K. Moortgat (**1998**). Gas-phase ozonolysis of alkenes. Recent advances in mechanistic investigations. *Accounts of Chemical Research*, 31(7): 387-396.

Iinuma, Y., O. Böge, Y. Miao, B. Sierau, T. Gnauk and H. Herrmann (**2005**). Laboratory studies on secondary organic aerosol formationfrom terpenes, *Faraday Discussion*, 130, 279–294.

Jang, M., N. M. Czoschke, S. Lee et R. M. Kamens (**2002**). Heterogeneous atmsopheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. *Science*, 298: 814-817.

Jang, M., S. Lee et R. M. Kamens (**2003**). Organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of octanal in a flow reactor. *Atmospheric Environment*, 37: 2125-2138.

Japar, S. M., C. H. Wu et H. Niki (**1974**). Rate constants for the gas phase reaction of ozone with α-pinene and terpinolene *Environmental Letters*, 7(3): 245-249.

Johnson, D., A. G. Lewin et G. Martson (**2001**). The effect of Criegee-Intermediate scavengers on the OH yield from the reaction of ozone with 2-methylbut-2-ene. *Journal of Physical Chemistry A*, 105: 2933-2935.

Jonson, D., M. E. Jenkin, K. Wirtz et M. Martin-Reviejo (**2004**). Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of toluene. *Environmental Chemistry*, 1(3): 150-165.

Jonson, D., M. E. Jenkin, K. Wirtz et M. Martin-Reviejo (**2005**). Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons. *Environmental Chemistry*, 2(1): 35-48.

Jonsson, Ä., M. Hallquist et E. Ljungström (**2006**). Impact of humidity on the ozone Initiated oxidation of limonene, Δ^3-carene, and α-pinene. *Environmental Science and Technology*, 40(1): 188-194.

Jonsson, Ä., M. Hallquist et E. Ljungström (**2008a**). Influence of OH scavenger on the water effect on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene, Δ3-carene, and α-pinene. *Environmental Science and Technology*, 42(16): 5938-4544.

Jonsson, Ä., M. hallquist et E. Ljungström (**2008b**). The effect of temperature and water on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene, Δ^3-carene and α-pinene. *Atmospheric chemistry and physics*, 8: 6541-6549.

Jourdain, J.-L. (**1982**). Etudes cinétiques en phase gazeuse de réactions élémentaires reliées à l'inhibition des flammes ou à la chimie de l'atmosphère, Université d'Orléans.

Kalberer, M., D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi et U. Baltensperger (**2004**). Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, 303(5664): 1659-1662.

Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou et J. Wilson (**2005**). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4): 1053-1123.

Kanakidou, M., K. Tsigaridis, F. J. Dentener et P. J. Crutzen (**2000**). Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation. *Journal of Geophysical Research*, 105: 9243–9254.

Kawamura, K. et K. Ikushima (**1993**). Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 27(10): 2227-2235.

Kelly, T. J. et C. R. Fortune (**1994**). Continuous monitoring of gaseous formaldehyde using an improved fluorescence approach. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 54, 249–263.

Kesselmeier, J. et M. Staudt (**1999**). Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33: 23-88.

Keywood, M. D., J. H. Kroll, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2004a**). Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis: Effect of OH scavenger and the role of radical chemistry. *Environmental Science and Technology*, 38(12): 3343-3350.

Khalil, M. A. K. et R. A. Rasmussen (**1992**). Forest hydrocarbon emissions : relationships between fluxes and ambient concentrations. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 42(6): 810-813.

Khamaganov, V. G. et R. A. Hites (**2001**). Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with isoprene, α- and β-Pinene, and limonene as a function of temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, 105: 815-822.

Klawatsch-Carrasco, N. (**2005**). Etude, en atmosphère simulée, de la réactivité de trois composés biotiques d'impact atmosphérique majeur : l'isoprène, le MBO et le sabinène. Université Paris 7, 239 pp.

Kleffmann, J. (**2007**). Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer. *ChemPhysChem*, 8: 1137-1144.

Kleffmann, J., J. Heland, R. Kurtenbach, J. Lörzer et P. Wiesen (**2002**). A new instrument (LOPAP) for the detection of nitrous acid (HONO). *Environmental Science and Pollution Research* (Special Issue 4): 48-54.

Kleffmann, J., J. C. Lörzer, C. Kern, S. Trick, R. Volkamer, M. Rodenas et K. Wirtz (**2006**). Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO). *Atmospheric Environment*, 40: 3640-3652.

Koch, S., R. Winterhalter, E. Uherek, A. Kolloff, P. Neeb et G. K. Moortagt (**2000**). Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. *Atmospheric Environment*, 34: 4031-4042.

Kourtchev, I., I. Bejan, J. R. Sodeau et J. C. Wenger (**2009**). Gas-phase reaction of (E)-β-farnesene with ozone: rate coefficient and carbonyl products. *Atmospheric Environment*, 43: 3182–3190.

Kroll, J. H., J. S. Clarke, N. M. Donahue, J. G. Anderson et K. L. Demerjian (**2001a**). Mechanism of HO_X formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, pressure-dependent measurements of prompt OH yields. *Journal of Physical Chemistry A*, 105: 1554-1560.

Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2006**). Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation. *Environmental Science and Technology*, 40: 1869-1877.

Kroll, J. H., S. R. Sahay et J. G. Anderson (**2001b**). Mechanism of HO_X formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH. *Journal of Physical Chemistry A*, 105: 4446-4457.

Kulmala, M., H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili et P. H. McMurry (**2004a**). Formation and growth rates of ultra-fine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35: 143-176.

Kulmala, M., V.-M. Kerminen, T. Anttila, A. Laaksonen et C. D. O'Dowd (**2004b**). Organic aerosol formation via sulphate cluster activation. *Journal of Geophysical Research*, 109(D04205): 1-7.

Kwok, E. S. C. et 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.

Laaksonen, A., M. Kulmala, C. D. O'Dowd, J. Joutsensaari, P. Vaattovaara, S. Mikkonen, K. E. J. Lehtinen, L. Sogacheva, M. Dal Maso, P. Aalto, T. Petäjä, A. Sogachev, Y. J. Yoon, H. Lihavainen, D. Nilsson, M. C. Facchini, F. Cavalli, S. Fuzzi, T. Hoffmann, F. Arnold, M. Hanke, K. Sellegri, B. Umann, W. Junkermann, H. Coe, J. D. Allan, M. R. Alfarra, D. R. Worsnop, M. L. Riekkola, T. Hyötyläinen et Y. Viisanen (**2008**). The role of VOC oxidation products in continental new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(10): 2657-2665.

Le Calvé, S. (**1998**). Cinétiques et mécanismes d'oxydation atmosphérique par le radical OH de composés organiques volatils oxygénés (Esters, cétones, diéthers, éthers et carbonates). Université d'Orléans, 149 pp.

Le Person, A. (**2006**). Pesticides et composés aromatiques : Etude des cinétiques et mécanismes de leur dégradation en atmosphère simulée, Université d'Orléans, 234 pp.

Le Person, A., G. Eyglunent, V. Daële, A. Mellouki et Y. Mu (**2008**). The near UV absorption cross-sections and the rate coefficients for the ozonolysis of a series of styrene-like compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 195: 54-63.

Lee, A., A. H. Goldstein, M. D. Keywood, S. Gao, V. Varutbangkul, R. Bahreini, N. L. Ng, R.C. Flagan et J.H. Seinfeld (**2006a**). Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research*, 111(doi:10.1029/2005JD006437): 1-18.

Lee, A., A. H. Goldstein, J. H. Kroll, N. L. Ng, V. Varutbangkul, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2006b**). Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes. *Journal of Geophysical Research*, 111(D17305, doi:10.1029/2006JD007050): 1-25.

Lee, S. et R. M. Kamens (**2005**). Particle nucleation from the reaction of α-pinene and O_3. *Atmospheric Environment*, 39: 6822-6832.

Legrand, M. et M. De Angelis (**1996**). Light carboxylic acids in Greenland ice: a record of past fires and vegetation emission from the boreal zone. *Journal of Geophysical Research*, 101(D2): 4129-4145.

Liousse, C., J. E. Penner, C. Chuang, J. J. Walton, H. Eddleman et H. Cachier (**1996**). A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 101(D14): 19411-19432.

Logan, J. A. (**1985**). Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and antropogenic influence. *Journal of Geophysical Research*, 90: 10463-10482.

Magneron, I. (**2001**). Cinétiques et mécanismes de photooxidation atmosphérique de composés oxygénés (aldéhydes insaturés, hydroxyaldéhyde, diol, hydroxycétone et alcool aromatique), université d'Orléans, Orléans, 180 pp.

Magneron, I., A. Mellouki, G. Le Bras, G.K. Moortgat, A. Horowitz et K. Wirtz (**2005**). Photolysis and OH-initiated oxidation of glycolaldehyde under atmospheric conditions. *Journal of Physical Chemistry A*, 109: 4552-4561.

Malowicki, S. M. M., R. Martin et M. C. Qian (**2008**). Volatile Composition in Raspberry Cultivars Grown in the Pacific Northwest Determined by Stir Bar Sorptive Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 4128-4133.

Martinez, R. I. et J. T. Herron (**1987**). Stopped-flow studies of the mechanism of ozone-alkene reactions in the gas phase: tetramethylethylene. Journal of Physical Chemistry, 91, 946-953.

Martínez, E., B. Cabañas, A. Aranda, P. Martín et S. Salgado (**1999**). Absolute rate coefficients for the gas-phase reactions of NO_3 radical with a series of monoterpenes at T = 298 to 433 K. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33: 265-282.

Matsunaga, S. N., C. Wiedinmyer, A. B. Guenther, J. Orlando, J., T. Karl, D. W. Toohey, J. P. Greenberg et Y. Kajii (**2005**). Isoprene oxidation products are a significant atmospheric aerosol component. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 5: 11143-11156.

Mellouki, A. (**1989**). Etudes cinétiques du radical NO_3 et d'autres espèces d'intérêt atmosphérique oxy-azotées, soufrées et iodées. Université Paris 7, 174 pp.

Nash, T. (**1953**). The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction. *Biochemical Journal*, 55: 416-421.

Neeb, P., H. Osamu et G. K. Moortgat (**1998**). the ethene-ozone reaction in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, 102: 6778-6785.

Ng, N. L., J. H. Kroll, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2007a**). Secondary organic aerosol formation from *m*-xylene, toluene, and benzene. *Atmospheric chemistry and physics*, 7: 3909–3922.

Ng, N. L., P. S. Chhabra, A. W. H. Chan, J. D. Surratt, J. H. Kroll, A. J. Kwan, D. C. McCabe, P. O. Wennberg, A. Sorooshian, S. M. Murphy, N. F. Dalleska, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**2007b**). Effect of NO_X level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes. *Atmospheric chemistry and physics*, 7, 5159-5174.

Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, L. . Breintenbach et M. D. Hurley (**1986**). An FTIR spectroscopic study of the kinetics and mechanism for the NO_2-initiated oxidation of tetramethyl ethylene at 298 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 18: 1235-1247.

Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach et M. D. Hurley (**1987**). FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylene. *Journal of Physical Chemistry* 91: 941-946.

Nishino, N., J. Arey et R. Atkinson (**2009**). Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of C_6-C_{14} alkenes at 299 ± 2 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 113: 852-857.

Noe, S. M., P. Ciccioli, E. Brancaleoni, F. Loreto et Ü. Niinemets (**2006**). Emissions of monoterpenes linalool and ocimene respond differently to environmental changes due to differences in physico-chemical characteristics. *Atmospheric Environment*, 40: 4649-4662.

Nolting, F., W. Behnke et C. Zetzsch (**1988**). A smog chamber for studies of the reactions of terpenes and alkanes with ozone and OH. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 6: 47-59.

O'Dowd, C. D., P. Aalto, K. Hämeri, M. Kulmala et T. Hoffmann (**2002**). Atmospheric particles from organic vapours. *Nature*, 416: 497.

Odum, J. R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**1996**). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 30: 2580-2585.

Ohta, T., H. Nagura et S. Suzuki (**1986**). Rate constants for the reactions of conjugated olefins with NO_2 in the gas phase. *International Journal of Chemical Kinetics*, 18: 1-11.

Orlando, J., J., G. S. Tyndall, J.-M. Fracheboud, E. G. Estupiñan, S. Haberkorn et A. Zimmer (**1999**). The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone. *Atmospheric Environment*, 33: 1621-1629.

Orlando, J. J., G. S. Tyndall et T. J. Wallington (**2003**). The Atmospheric Chemistry of Alkoxy Radicals. Chemical Reviews, 103 (12), pp 4657–4690.

Orlando, J. J., B. Nozière, G. S. Tyndall, G. E. Orzechowska, S. E. Paulson et Y. Rudich (**2000**). Product studies of the OH- and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes. *Journal of Geophysical Research*, 105(NO. D9): 11561-11572.

Oussar, F. (**2005**). Etude cinétique de la dégradation des alcools saturés, insaturés et fluorés par la réaction avec OH et O_3. Université d'Orléans, 112 pp.

Owen, S. M., P. Harley, A. Guenther et N. C. Hewitt (**2002**). Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species. *Atmospheric Environment*, 36: 3147-3159.

Pathak, R. K., A. A. Presto, T. E. Lane, C. O. Stanier, N. M. Donahue et S. N. Pandis (**2007**). Ozonolysis of α-pinene: parameterization of secondary organic aerosol mass fraction. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(14): 3811-3821.

Paulsen, D., J. Dommen, M. Kalberer, A. S. H. Prévôt, R. Richter, M. Sax, M. Steinbacher, E. Weingartner et U. Baltensperger (**2005**). Secondary organic aerosol formation by Iirradiation of 1,3,5-Trimethylbenzene-NO_X-H_2O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics. *Environmental Science and Technology*, 39(8): 2668-2678.

Paulson, S. E., M. Y. Chung et A. S. Hasson (**1999a**). OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(41): 8125-3138.

Paulson, S. E., J. D. Fenske, A. D. Sen et T. W. Callahan (**1999b**). A novel small-ratio relative-rate technique for measuring OH formation yields from the reactions of O_3 with alkenes in the gas phase, and its application to the reactions of ethene and propene. *Journal of physical Chemistry A*, 103: 2050-2059.

Paulson, S. E., R. C. Flagan et J. H. Seinfeld (**1992**). Atmospheric photooxidation of isoprene - Part I: The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 24: 79-101.

Paulson, S. E. et J. Orlando, J. (**1996**). The reactions of ozone with alkenes: An important source of HO_X in the boundary layer. *Geophysical Reasearch Letters*, 23(25): 3727-3730.

Peel, J. L., K. B. Metzger, M. Klein, D. W. Flanders, J. A. Mulholland et P. E. Tolbert (**2007**). Ambient air pollution and cardiovascular emergency department visits in potentially sensitive groups. *American Journal of Epidemiology*, 165(6): 625-633.

Pfeiffer, T., O. Forberich et F. J. Comes (**1998**). Tropospheric OH formation by ozonolysis of terpenes. *Chemical Physics Letters*, 298: 351-358.

Pommer, L., J. Fick, B. Andersson et C. Nilsson (**2002**). Development of a NO_2 scrubber for accurate sampling of ambient levels of terpenes. *Atmospheric Environment*, 36: 1443-1452.

Presto, A. A., K. E. Huff Hartz et N. M. Donahue (**2005a**). Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis - 1. Effect of UV radiation. *Environmental Science and Technology*, 39: 7036-7045.

Presto, A. A., K. E. Huff Hartz et N. M. Donahue (**2005b**). Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 2. Effect of NO_X concentration. *Environmental Science and Technology*, 39: 7046-7054.

Reissell, A., S. M. Aschmann, R. Atkinson et J. Arey (**2002**). Products of the OH radical- and O_3-initiated reactions of myrcene and ocimene. *Journal of Geophysical Research*, 107(D12): 4138.

Reissell, A., C. Harry, S. M. Aschmanrn, R. Atkinson et J. Arey (**1999**). Formation of acetone from the OH radical- and O_3-initiated reactions of a series of monoterpenes. *Journal of Geophysical Research*, 104(D11): 13869-13879.

Rickard, A. R., D. Johnson, C.D. McGill et G. Martson (**1999**). OH yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes. *Journal of physical Chemistry A*, 103: 7656-7664.

Ripperton, L. A., H. E. Jeffries et O. White (**1972**). Formation of aerosols by reaction of ozone with selected hydrocarbons. *Advances in Chemistry Series*, 113: 219-231.

Rohr, A., C. Weschler, P. Koutrakis et J. D. Spengler (**2003**). Generation and quantification of ultrafine particles through terpene/ozone reaction in a chamber setting. *Aerosol Science and Technology*, 37(4087-4096).

Ruppert, L., K. H. Becker, B. Nozière et M. Spittler (**1999**). Development of monoterpene oxidation mechanism: results from laboratory and smog chamber studies. In: P.M. Borell and P. Borell (Editors), Proceedings of EUROTRAC Symposium '98.

Ruzicka, L. et M. Stoll (**1924**). Höhere Terpenverbindungen XXI Konstitution und Isomerisierung des α-Champhorens. *Helvetica Chimica Acta*, 7: 271-282.

Saathoff, H., K. H. Naumann, O. Möhler, Å. M. Jonsson, M. Hallquist, A. Kiendler-Scharr, T. F. Mentel, R. Tillmann et U. Schurath (**2008**). Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of α-pinene and limonene. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 8(4): 15595-15664.

Sadezky, A. (**2005**). Ozonoltse d'éthers insaturés : études des mécanismes en phase gazeuse et de la formation d'aérosol organique secondaire, Univsersités d'Orléans et Johannes Gutenberg de Mainz, Orléans, 278 pp.

Sadezky, A., P. Chaimbault, A. Mellouki, A. Römpp, R. Winterhalter, G. Le Bras et G. K. Moortgat (**2006**). Formation of secondary organic aerosol and oligomers from the ozonolysis of enol ethers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6: 5009–5024.

Sadezky, A., R. Winterhalter, B. Kanawati, A. Römpp, B. Spengler, A. Mellouki, G. Le Bras, P. Chaimbault et G. K. Moortgat (**2007**). Oligomer formation during gas-phase ozonolysis of small alkenes and enol ethers: new evidence for the central role of the Criegee Intermediate as oligomer chain unit. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 14041–14102.

Seinfeld, J. H. et S. N. Pandis (**1998**). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, New York.

Seinfeld, J. H. et J. F. Pankow (**2003**). Organic atmospheric particulate material. *Annual review of Physical Chemistry*, 54: 121-140.

Shorees, B., R. Atkinson et J. Arey (**1991**). Kinetics of the gas-phase reactions of β-phellandrene with OH and NO_3 radicals and O3 at 297 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 23: 897-906.

Shu, Y. et R. Atkinson (**1994**). Rate constants for the gas-phase reactions of O_3 with a series of terpenes and OH radical formation from the O_3 reactions with sesquiterpenes at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 26(12): 1193-1205.

Shu, Y. et R. Atkinson (**1995**). Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *Journal of Geophysical Research*, 100: 7275-7281.

Shu, Y., E. S. C. Kwok, E. C. Tuazon, R. Atkinson et J. Arey (**1997**). Products of the gas-phase reactions of linalool with OH radicals, NO_3 radicals, and O_3. *Environmental Science and Technology*, 31(3): 896-904.

Siese, M., K. H. Becker, K. J. Brockmann, H. Geiger, A. Hofzumahaus, F. Holland, D. Mihelic et K. Wirtz (**2001**). Direct measurement of OH radicals from ozonolysis of selected alkenes: a EUPHORE simulation chamber study. *Environmental Science and Technology*, 35: 4660-4667.

Simon, V., L. Dumergues, G. Solignac et L. Torres (**2005**). Biogenic emissions from *Pinus halepensis*: a typical species of the Mediterranean area. *Atmospheric Research*, 74: 37-48.

Singh, H. B., D. O'Hara, D. Herlth, W. Sachse, D. R. Balke, J. D. Bradshaw, M. Kanakidou et P. J. Crutzen (**1995**). Acetone in the atmosphere: distribution, sources and sinks. *Journal of Geophysical Research*, 99: 1805-1819.

Smith, A. M., E. Rigler, E. S. C. Kwok et R. Atkinson (**1996**). Kinetics and Products of the Gas-Phase Reactions of 6-Methyl-5-hepten-2-one and *trans*-Cinnamaldehyde with OH and NO_3 Radicals and O_3 at 296 ± 2 K. *Environmental Science and Technology*, 30: 1781-1785.

Song, C., K. Na et D. R. I. Cocker (**2005**). Impact of the hydrocarbon to NO_X ratio on secondary organic aerosol formation. *Environmental Science and Technology*, 39: 3143-3149.

Song, C., K. Na, B. Warren, Q. Malloy et D. R. Cocker III (**2007**). Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of *p*- and *o*-Xylene. *Environmental Science and Technology*, 41: 7403-7408.

Stabel, J. R., M. S. Johnson et S. Langer (**2004**). Rate coefficients for the gas-phase reaction of isoprene with NO_3 an NO_2. *International Journal of Chemical Kinetics*, 37: 57-65.

Stenby, C., U. Pöschl, P. von Hessberg, M. Bilde, O. J. Nielsen et G. K. Moortgat (**2006**). Temperature dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of β-pinene. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 6(5): 10275-10297.

Su, F., J. G. Calvert et J. H. Shaw (**1980**). A FTIR spectroscopic study of the ozone-ethene reaction mechanism in O_2-rich mixtures. *Journal of Physical Chemistry*, 84: 239-246.

Thévenet, R. (**2000**). Etudes des cinétiques et mécanismes de dégradation atmosphérique de composés organiques volatils oxygénés : aldéhydes, cétones et esters (émissions automobiles et solvants), Université d'Orléans, 273 pp.

Thiault, G. (**2002**). Etude de la dégradation d'aldéhydes aromatiques et d'éthers vinyliques dans des conditions atmosphériques simulées, Université Paris VII, Orléans, 218 pp.

Thiault, G. et A. Mellouki (**2006**). Rate constants for the reaction of OH radicals with *n*-propyl, *n*-butyl, *iso*-butyl and *tert*-butyl vinyl ethers. *Atmospheric Environment*, 40: 5566-5573.

Tolocka, M., M. Jang, J. M. Ginter, F. J. Cox, R.M. Kamens et M. V. Johnton (**2004**). Formation of oligomers in secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 38(5): 1428-1434.

Tuazon, E. C. et R. Atkinson (**1990**). A product study of the gas-phase reaction of isoprene with the OH radical in the presence of NOx. *International Journal of Chemical Kinetics*, 22: 1221-1236.

Varutbangkul, V., F. J. Brechtel, R. Bahreini, N. L. Ng, M. D. Keywood, J. H. Kroll, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, A. Lee et A. H. Goldstein (**2006**). Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds. *Atmospheric chemistry and physics*, 6: 2367-2388.

Vizuete, W., V. Junquera et D. T. Allen (**2004**). Sesquiterpene emissions and secondary organic aerosol formation potentials for southeast Texas. *Aerosol Science and Technology*, 38(12): 167-181.

von Hessberg, C., P. von Hessberg, U. Pöschl, M. Bilde, O. J. Nielsen et G. K. Moortgat (**2009**). Temperature and humidity dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of β-pinene. *Atmospheric chemistry and physics*, 9(11): 3583-3599.

Wainman, T., J. Zhang, C. J. Weschler et P. J. Lioy (**2000**). Ozone and limonene in indoor air: a source of submicron particle exposure. *Environmental Health Perspectives*, 108: 1139.

Wängberg, I., I. Barnes et K. H. Becker (**1997**). Product and mechanistic study of the reaction of NO_3 radicals with α-Pinene. *Environmental Science and Technology*, 31(7): 2130-2135.

Warren, B., S. Chen et D. R. Cocker III (**2008**). Light intensity and light source influence on secondary organic aerosol formation for the *m*-Xylene/NO_X photooxidation system. *Environmental Science and Technology*, 42(15): 5461–5466.

Went, F. W. (**1960**). Blue Hazes in the Atmosphere. *Nature*, 187, 641-643.

Werkhoff, P., M. Güntert, G. Krammer, H. Sommer et J. Kaulen (**1998**). Vacuum Headspace Method in Aroma Research: Flavor Chemistry of Yellow Passion Fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 1076-1093.

Witter, M., T. Berndt, O. Böge, F. Stratmann et J. Heintzenberg (**2002**). Gas-phase ozonolysis: rate coefficients for a series of terpenes and rate coefficients and OH yields for 2-Methyl-2-butene and 2,3-Dimethyl-2-butene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 34(6): 394-403.

Zanobetti, A. et J. Schwartz (**2006**). Air pollution and emergency admissions in Boston, MA. *Journal of epidemiology and community health*, 60: 890-895.

Zhang, J., W. E. Wilson et P. J. Lioy (**1994**). Indoor air chemistry: Formation of organic acids and aldehydes. *Environmental Science and Technology*, 28: 1975-1982.

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1.1. Quelques exemples de structure de COVB émis dans l'atmosphère. .....- 20 -

Figure 1.2. Schéma des sources des aérosols et des modes des particules résultantes [*Seinfeld et Pandis*, 1998]. .....- 32 -

Figure 1.3. Moyenne du forçage radiatif global en 2007. Le niveau de compréhension est évalué par la mention LOSU (Level Of Scientific Understanding).....- 33 -

Figure 1.4. Photographie des montagnes « Great Smooky Mountains » (Etats-Unis) montrant la formation des particules fines en environnement rural. .....- 35 -

Figure 1.5. Cycle de vie de l'aérosol [*Delmas et al.*, 2005]. .....- 37 -

Figure 1.6. Distribution en nombre des particules mesurées à 2 mètres de hauteur mesurée à la station à Hyytiälä (SMEAR II) en Finlande.....- 38 -

Figure 2.1. Schéma de la grande chambre de simulation atmosphérique d'Orléans avec les techniques analytiques disponibles.....- 52 -

Figure 2.2. Schéma du dispositif expérimental de la chambre de simulation atmosphérique d'Orléans (200 L).....- 59 -

Figure 2.3. Photographie de l'une des deux chambres de simulation atmosphérique à irradiation naturelle Euphore (Valence, Espagne). .....- 60 -

Figure 2.4. Photographie de la chambre de simulation atmosphérique du Max Planck Institut (MPI, Mayence, Allemagne). .....- 63 -

Figure 2.5. Schéma du réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires à partir de l'ozonolyse de COV. .....- 71 -

Figure 2.6. Schéma de la zone de mélange des réactifs du réacteur à écoulement.....- 72 -

Figure 2.7. Schéma de la zone du prélèvement en sortie du réacteur à écoulement.....- 73 -

Figure 2.8. Représentation modélisée de l'écoulement des particules en sortie de la zone de mélange jusqu'à la zone de prélèvement. .....- 74 -

Figure 2.9. Profils des champs de vitesse des particules le long de l'axe du tube vertical avec l'injecteur mobile positionné à 40 cm. .....- 74 -

Figure 2.10. Distribution radiale des vitesses d'écoulement avec l'injecteur positionné à 40 cm. ..- 76 -

Figure 2.11. Schéma de principe du dispositif utilisé pour la détermination de la vitesse d'écoulement dans le réacteur par pulse de particules (DM : DébitMètre).....- 78 -

Figure 2.12. Exemples de distributions en nombre des particules de NaCl observées à 30 et 80 cm et introduites dans le réacteur à partir de la nébulisation d'une même solution aqueuse de NaCl de concentration égale à 0,1 mg cm^{-3}. .....- 78 -

Figure 2.13. Concentrations des particules mesurées par les deux CPC en entrée (CPC 3022A) et en sortie (CPC 3010) du réacteur à partir d'un pulse de particules de NaCl avec l'injecteur mobile positionné à 80 cm. - 79 -

Figure 2.14. Détermination de la vitesse d'écoulement de particules générées à partir d'une solution de NaCl avec un débit fixé à (4,6 ± 0,1) L min^{-1}. - 80 -

Figure 2.15. Comparaison des résultats sur les calculs de la vitesse d'écoulement obtenus expérimentalement et par modélisation sous Fluent. - 81 -

Figure 2.16. Représentation schématique du générateur d'ozone. - 82 -

Figure 3.1. Décroissance du linalool par rapport au butyl vinyl éther et à l'isoprène en présence de radicaux OH (r^2 > 0,992). - 88 -

Figure 3.2. Décroissance du 6-méthyl-5-heptène-2-ol par rapport au butyl vinyl éther, au cyclohexène et au 3-méthyl-3-butène-1-ol (MBO331) en présence de radicaux OH (r^2 > 0,997). - 88 -

Figure 3.3. Décroissance du 3-méthyl-1-pentène-3-ol par rapport au propène et au cyclohexène en présence de radicaux OH (r^2 > 0,990). - 89 -

Figure 3.4. Décroissance du myrcène par rapport au butyl vinyl éther, au propyl vinyl éther et à l'isoprène en présence de radicaux OH (r^2 > 0,993). - 89 -

Figure 3.5. Décroissance du *cis*/*trans*-ocimène par rapport au butyl vinyl éther et à l'isoprène en présence de radicaux OH (r^2 > 0,994). - 89 -

Figure 3.6. Décroissance de l'α-farnesène par rapport au butyl vinyl éther et à l'isoprène en présence de radicaux OH (r^2 > 0,904). - 89 -

Figure 3.7. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : (a) Spectre Infra-rouge du mélange 3-méthyl-1-pentène-3-ol/H_2O_2 avant la réaction (b) Spectre infra-rouge collecté après 3h30min de réaction (avec soustraction de H_2O_2). - 97 -

Figure 3.8. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : profils temporels des concentrations (non corrigées) du réactif et des produits d'oxydation. - 98 -

Figure 3.9. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : rendements des produits d'oxydation (expérience n°1). - 98 -

Figure 3.10. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : rendements des produits d'oxydation. - 98 -

Figure 3.11. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : spectre résiduel obtenu après soustraction des réactifs et des produits. - 99 -

Figure 3.12. Réaction OH + 3-méthyl-1-pentène-3-ol : schéma possible des voies d'additions. - 100 -

Figure 3.13. Spectres Infra-rouge des systèmes réactionnels (a) : 6-méthyl-5-heptène-2-ol/H_2O_2 dans l'obscurité, avant la réaction ; (b) 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH, 3h30min après l'allumage des lampes. - 102 -

Figure 3.14. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : Profils de concentrations (non corrigées) du réactif et du produit d'oxydation. - 102 -

Figure 3.15. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : rendements des produits d'oxydation (expérience 3). ....- 102 -

Figure 3.16. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : rendements de l'acétone. ....- 103 -

Figure 3.17. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : spectre infra-rouge résiduel après soustraction des produits identifiés. ....- 104 -

Figure 3.18. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : schéma d'oxydation en absence de NO_X. - 105 -

Figure 3.19. Spectres Infra-rouge des systèmes réactionnels : (a) : linalool/H_2O_2 dans l'obscurité, avant la réaction ; (b) linalool + OH, 1h30 après l'allumage des lampes (après soustraction des spectres de référence du linalool et de H_2O_2). ....- 106 -

Figure 3.20. Réaction du linalool + OH : profils de concentrations (non corrigées) du réactif et des produits d'oxydation. ....- 107 -

Figure 3.21. Réaction du linalool + OH : rendements des produits d'oxydation. ....- 107 -

Figure 3.22. Réaction linalool + OH : rendements des produits d'oxydation. ....- 107 -

Figure 3.23. Réaction linalool + OH : spectre infra-rouge résiduel après soustraction des spectres du linalool et des produits connus. ....- 108 -

Figure 3.24. Linalool + OH : schéma d'oxydation en absence de NO_X, montrant le mécanisme d'addition des radicaux OH sur le groupement R-CH=C$(CH_3)_2$ (adapté de *Shu et al.* [1997]). .....- 111 -

Figure 3.25. Réaction linalool + OH : schéma d'oxydation en absence de NO_X, montrant le mécanisme d'addition des radicaux OH sur le groupement terminal R-CH=CH_2. ....- 112 -

Figure 3.26. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : formation d'aérosols organiques secondaires. . - 113 -

Figure 3.27. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : profils des distributions en nombre de particules (nombre de particules (#) par cm^3, dN/dlog$D$p) avec $v = 3{,}5 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}. . - 114 -

Figure 3.28. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : représentation surfacique en nombre de la population des AOS formés au cours du temps. ....- 114 -

Figure 3.29. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : profils des distributions en nombre de particules (nombre de particules (#) par cm^3, dN/dlog$D$p) avec $v = 3{,}6 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}. . - 115 -

Figure 3.30. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : représentation surfacique en nombre de la population des AOS formés au cours du temps. ....- 115 -

Figure 3.31. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH : profils des distributions en nombre de particules (nombre de particules (#) par cm^3, dN/dlog$D$p) avec $v = 4{,}1 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}. . - 115 -

Figure 3.32. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH : représentation surfacique en nombre de la population des AOS formés au cours du temps. ....- 115 -

Figure 3.33. Réaction linalool + OH : profils des distributions en nombre de particules (nombre de particules (#) par cm^3, dN/dlog$D$p) avec $v = 5{,}2 \times 10^9$ molécules cm^{-3} s^{-1}. ....- 116 -

Figure 3.34. Réaction linalool + OH : représentation surfacique en nombre de la population des AOS formés au cours du temps. ..... - 116 -

Figure 3.35. Nombre maximum de particules formées en fonction de la vitesse de réaction d'oxydation initiale. Les chiffres entre parenthèses, (1) ou (2), indiquent le nombre de lampes UV allumées lors de l'expérience. ..... - 118 -

Figure 3.36. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : profils temporels de la consommation du 3-méthyl-1-pentène-3-ol et de la concentration massique d'AOS (M_0). ..... - 119 -

Figure 3.37. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + OH : formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé à 299 ± 1 K. ..... - 119 -

Figure 3.38. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : profils temporels de la consommation du 6-méthyl-5-heptène-2-ol et de la concentration massique d'AOS (M_0). ..... - 120 -

Figure 3.39. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + OH : formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé à 298 ± 1 K. ..... - 120 -

Figure 3.40. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH : profils temporels de la consommation du 6-méthyl-5-heptène-2-one et de la concentration massique d'AOS (M_0). ..... - 120 -

Figure 3.41. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-one + OH : formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé à 298 K. ..... - 120 -

Figure 3.42. Réaction linalool + OH : Profils temporels de la consommation du linalool et de la concentration massique d'AOS (M_0). ..... - 121 -

Figure 3.43. Réaction linalool + OH : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé à 298 ± 1 K. ..... - 121 -

Figure 4.1. Profil de la concentration de l'ozone au cours du temps en présence de [linalool] = 1,45 × 10^{13} molécule cm^{-3} (584 ppb). ..... - 128 -

Figure 4.2. Exemples de tracés dans des conditions de pseudo-premier ordre de la concentration de l'ozone au cours du temps pour différentes concentrations de linalool. ..... - 128 -

Figure 4.3. Comparaison de deux moniteurs d'ozone (Horiba (APOA-360) et Thermo (49C)) au cours d'une expérience *cis*/*trans*-Ocimène + O_3. ..... - 129 -

Figure 4.4. Comparaison de deux moniteurs d'ozone (Horiba (APOA-360) et Thermo (49C)) au cours d'une expérience α-farnesène + O_3. ..... - 129 -

Figure 4.5. Réaction myrcène + O_3 : tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre (r^2 = 0,986). .- 131 -

Figure 4.6. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre (r^2 = 0,993). ..... - 131 -

Figure 4.7. Réaction linalool + O_3 : tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre (r^2 = 0,935). ...- 131 -

Figure 4.8. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : tracé des cinétiques de pseudo-premier ordre (r^2 = 0,909). ..... - 131 -

Figure 4.9. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol (3M1P3OL) + O_3 : cinétique relative en présence de propène utilisé comme composé de référence. - 133 -

Figure 4.10. Réaction linalool + O_3 : cinétique relative en présence de propyl vinyl éther (PVE) et de butyl vinyl éther (BVE) utilisés comme composés de référence. - 133 -

Figure 4.11. Réaction α-Farnesène + O_3 : cinétique relative en présence de butyl vinyl éther (BVE) utilisé comme composé de référence. - 134 -

Figure 4.12. (a) Spectre Infra-rouge du mélange 3-méthyl-1-pentène-3-ol/Air. (b) Spectre infra-rouge collecté au cours de la réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3, 1h20min après l'introduction de l'ozone (le cyclohexane, le 3-méthyl-1-pentène-3-ol et l'ozone ont été soustraits du spectre). - 139 -

Figure 4.13. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : profils des concentrations (non corrigées) des réactifs et des produits au cours de la réaction (en présence d'un excès de cyclohexane). - 140 -

Figure 4.14. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : rendements des produits d'oxydation. - 140 -

Figure 4.15. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : schéma réactionnel proposé (IC : Intermédiaire de Criegee). - 142 -

Figure 4.16. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : (a) Spectre Infra-rouge du mélange 6-méthyl-5-heptène-2-ol/Air. (b) Spectre infra-rouge collecté après 1h20 min de réaction (le cyclohexane, le 6-méthyl-5-heptène-2-ol et SF_6 ont été soustraits du spectre). - 143 -

Figure 4.17. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : profils de concentration des réactifs et des produits. - 144 -

Figure 4.18. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : rendement de formation des produits d'oxydation. - 144 -

Figure 4.19. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : rendement de formation de cyclohexanone + cyclohexanol en présence d'un excès de cyclohexane. - 144 -

Figure 4.20. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : premières étapes du schéma réactionnel proposé. - 146 -

Figure 4.21. Réaction linalool + O_3 : (a) Spectre Infra-rouge du mélange linalool/Air. (b) Spectre infra-rouge collecté après 1h30min de réaction (le cyclohexane, le linalool, l'ozone et SF_6 ont été soustraits du spectre). - 148 -

Figure 4.22. Réaction linalool + O_3 **:** profils de concentrations (non corrigées) des réactifs et des produits d'oxydation (en présence d'un excès de cyclohexane). - 148 -

Figure 4.23. Réaction linalool + O_3 rendements des produits d'oxydation. - 148 -

Figure 4.24. Réaction linalool + O_3 : spectre résiduel infra-rouge du système linalool/ozone/cyclohexane obtenu après soustraction des réactifs et des produits identifiés. - 149 -

Figure 4.25. Réaction linalool + O_3 : schéma réactionnel proposé. - 152 -

Figure 4.26. Réaction myrcène + O_3 : (a) spectre infra-rouge du mélange myrcène/Air. (b) spectre infra-rouge collecté après 1h30 min de réaction (le cyclohexane, le myrcène et l'ozone ont été soustraits du spectre). .....- 153 -

Figure 4.27. Réaction myrcène + O_3 : profils de concentrations (non corrigées) des réactifs et des produits d'oxydation (en présence d'un excès de cyclohexane). Revoir le graphe.....- 154 -

Figure 4.28. Réaction myrcène + O_3 : rendements des produits d'oxydation (en présence d'un excès de cyclohexane).....- 154 -

Figure 4.29. Réaction myrcène + O_3 : spectre résiduel infra-rouge du mélange myrcène/ozone/cyclohexane obtenu après soustraction des réactifs et des produits identifiés.....- 155 -

Figure 4.30. Réaction myrcène + O_3 premières étapes du mécanisme proposé. .....- 158 -

Figure 4.31. Réaction ocimène + O_3 : (a) spectre Infra-rouge du mélange ocimène/Air. (b) spectre infra-rouge collecté au cours de la réaction, 1h20min après l'introduction de l'ozone (le cyclohexane, l'ocimène et l'ozone ont été soustraits du spectre).....- 159 -

Figure 4.32. Système ocimène/air : chromatogramme obtenu par TDA-CPG-SM.....- 160 -

Figure 4.33. Système ocimène/O_3/air : chromatogramme obtenu par TDA-CPG-SM (en absence de piégeur de radicaux OH). .....- 160 -

Figure 4.34. Réaction ocimène + O_3 : profils de concentrations (non corrigées) des réactifs et des produits d'oxydation en présence d'un excès de cyclohexane. .....- 161 -

Figure 4.35. Réaction ocimène + O_3 : rendements des produits d'oxydation. .....- 161 -

Figure 4.36. Réaction ocimène + O_3 : spectre résiduel obtenu après soustraction des réactifs et des produits identifiés (en présence d'un excès de cyclohexane).....- 162 -

Figure 4.37. Réaction ocimène + O_3 : premières étapes du mécanisme proposé. .....- 163 -

Figure 4.38. Réaction α-farnesène + O_3 : (a) spectre Infra-rouge du mélange α-farnesène/Air. (b) spectre infra-rouge collecté après 15 min de réaction (soustrait su cyclohexane). .....- 165 -

Figure 4.39. Réaction α-farnesène + O_3 **:** profils de concentration (non corrigées) des réactifs et des produits d'oxydation.....- 165 -

Figure 4.40. Réaction α-farnesène + O_3 : rendements de formation des produits d'oxydation. ....- 165 -

Figure 4.41. Réaction α-farnesène + O_3 . premières étapes du mécanisme proposé.....- 167 -

Figure 4.42. Profils temporels de la concentration en ozone, de la concentration calculée en composé, de la pression et de la température au cours d'une expérience de cinétique de réaction de l'ozone avec l'α-pinène dans des conditions de pseudo-premier ordre.....- 170 -

Figure 4.43. Exemple de perte aux parois de l'ozone dans le réacteur à écoulement en fonction du rapport surface sur volume. .....- 171 -

Figure 4.44. Exemple de cinétiques de pseudo-premier ordre réalisées à partir de la réaction Sabinène + O_3 menées en réacteur à écoulement 297 ± 1 K.....- 171 -

Figure 4.45. Détermination de la constante de vitesse de la réaction α-Pinène + O_3 en réacteur à écoulement à 296 ± 1 K et 766 ± 2 Torr (r^2 = 0,93). ....- 172 -

Figure 4.46. Détermination de la constante de vitesse de la réaction Sabinène + O_3 en réacteur à écoulement à 297 ± 1 K et 762 ± 3 Torr (r^2 = 0,75). ....- 172 -

Figure 4.47. Détermination de la constante de vitesse de la réaction Myrcène + O_3 en réacteur à écoulement à 298 ± 1 K et 767,5 ± 0,9 Torr (r^2 = 0,80). ....- 172 -

Figure 4.48. Détermination de la constante de vitesse de la réaction Limonène + O_3 en réacteur à écoulement à 297 ± 1 K et 772 ± 2 Torr (r^2 = 0,96). ....- 172 -

Figure 4.49. Exemple d'étude de la formation des aérosols organiques secondaires issus de la réaction de l'ozonolyse de l'α-Pinène et formés en réacteur à écoulement (t = 48 ± 2 secondes). ....- 177 -

Figure 4.50. Comptage du nombre de particules formées en fonction de la fraction d'*a*-Pinène consommée sous des conditions d'ozonolyse. La droite en pointillés correspond au seuil de nucléation calculé par *Bonn et Moortgat* [2003] équivalent à 2,1 ppb. Les résultats de *Berndt et al.* [2003] sont obtenus pour différents [α-Pinène]0 : (◇) 713 ppb, (▽) 179 ppb et (✡) 49 ppb. ....- 180 -

Figure 4.51. Comptage du nombre de particules formées en fonction de la fraction de sabinène consommée sous des conditions d'ozonolyse. La droite en pointillés correspond au seuil de nucléation calculé par *Bonn et Moortgat* [2003] équivalent à 1,3 ppb. ....- 180 -

Figure 4.52. Comptage du nombre de particules formées en fonction de la fraction de limonène consommée sous des conditions d'ozonolyse. La droite en pointillés correspond au seuil de nucléation calculé par *Bonn et Moortgat* [2003] équivalent à 1,9 ppb. ....- 180 -

Figure 4.53. Comptage du nombre de particules formées en fonction de la fraction de myrcène consommée sous des conditions d'ozonolyse. ....- 180 -

Figure 4.54. Comparaison du nombre de particules formées en réacteur à écoulement à partir de l'ozonolyse de l'α-Pinène, du sabinène, du limonène et du myrcène. ....- 181 -

Figure 4.55. Comparaison du comptage des particules issues de l'ozonolyse du sabinène entre les CPC 3025A et 3022A. ....- 182 -

Figure 4.56. Réaction myrcène + O_3 : profils temporels des concentrations et des réactifs et des concentrations en masse et en nombre des AOS. ....- 185 -

Figure 4.57. Réaction myrcène + O_3 : évolutions des distributions en nombre des AOS formés. .- 185 -

Figure 4.58. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : Profils temporels de la consommation du 3-méthyl-1-pentène-3-ol et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane. ....- 186 -

Figure 4.59. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○□◇) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●■◆) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH. ....- 186 -

Figure 4.60. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : Profils temporels de la consommation du 6-méthyl-5-heptène-2-ol et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane. ..... - 187 -

Figure 4.61. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Le symbole en blanc (◇) représente les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●■◆) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH. ..... - 187 -

Figure 4.62. Réaction linalool + O_3 : Profils temporels de la consommation du linalool et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane. ..... - 187 -

Figure 4.63. Réaction Linalool + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○□◇) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH. ..... - 187 -

Figure 4.64. Réaction myrcène + O_3 : Profils temporels de la consommation du myrcène et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane, issu d'une expérience à Euphore (AOS mesuré par un TEOM). ..... - 188 -

Figure 4.65. Réaction myrcène + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○□) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH. ..... - 188 -

Figure 4.66. Réaction *cis*/*trans*-ocimène + O_3 : Profils temporels de la consommation du cis/trans-ocimène et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane. ...- 188 -

Figure 4.67. Réaction ocimène + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH. ..... - 188 -

Figure 4.68. Réaction α-Farnesène + O_3 : Profils temporels de la consommation de l'α-farnesène et de la concentration massique d'AOS (M_0) en présence d'un excès de cyclohexane. ..... - 189 -

Figure 4.69. Réaction α-Farnesène + O_3 : Formation des AOS en fonction de la masse de composé consommé. Les symboles en blanc (○) représentent les expériences menées en présence de cyclohexane et les points foncés (●) représentent celles menées en absence de piégeur de radicaux OH. ..... - 189 -

Figure 4.70. Chromatogramme issu de l'analyse par CPG-SM d'un prélèvement de l'aérosol organique secondaire issu de la réaction d'ozonolyse du myrcène. L'échantillon a été dérivatisé par le MSTFA avant analyse. ..... - 196 -

Figure 4.71. Chromatogramme obtenu à partir de l'ozonolyse de l'ocimène en mode positif dans une domaine m/z = 300 – 1000 uma. ..... - 198 -

Figure 4.72. Chromatogramme obtenu à partir de l'ozonolyse du linalool en mode positif dans une domaine m/z = 300 – 1000 uma ..... - 198 -

Figure 4.73. Ocimène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode positif. - 199 -

Figure 4.74. Myrcène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif. - 199 -

Figure 4.75. Linalool + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode positf. - 199 -

Figure 4.76. α-Farnesène + O_3: Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode positf. - 199 -

Figure 4.77. Ocimène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif. - 200 -

Figure 4.78. Myrcène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif. - 200 -

Figure 4.79. Linalool + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif. - 200 -

Figure 4.80. α-Farnesène + O_3 : Spectre de masse MS extrait des zones du chromatogramme issu de l'analyse de l'AOS avec une ionisation en mode négatif. - 200 -

Figure 5.1. Réaction myrcène + NO_2 : profil de la concentration de NO_2 en absence et en présence de myrcène ($[\text{myrcène}]_0 = 1{,}49 \times 10^{14}$ molécules cm^{-3}). - 207 -

Figure 5.2. Réaction myrcène + NO_2 : exemple de décroissance de NO_2 décrite par une loi logarithmique en présence d'un large excès du myrcène - 207 -

Figure 5.3. Réaction isoprène + NO_2 : profil de la concentration de l'isoprène au cours du temps en présence de NO_2 ($[NO_2]_0 = (5{,}1 \pm 0{,}5) \times 10^{14}$ molécules cm^{-3}). - 207 -

Figure 5.4. Réaction isoprène + NO_2 : profil logarithmique de la concentration de l'isoprène au cours du temps en présence d'un excès de NO_2 ($[NO_2]_0 = (5{,}1 \pm 0{,}5) \times 10^{14}$ molécules cm^{-3}). - 207 -

Figure 5.5. Chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du système myrcène/ocimène/di-*n*-butyl éther/ NO_2/air pour l'étude en méthode relative de la cinétique de réaction des isomères de l'ocimène avec NO_2. - 210 -

Figure 5.6. Cinétique relative lors de l'étude de la réactivité des isomères *cis*- et *trans*- ocimène avec NO_2. - 211 -

Figure 5.7. Réaction isoprène + NO_2 : spectre infra-rouge obtenu après soustraction de l'isoprène et de SF_6 après 1 heure de réaction. - 213 -

Figure 5.8. Réaction isoprène + NO_2 : rendements de formation des composés azotés R-NO_2 et R-$OONO_2$ en fonction de la fraction consommée d'isoprène. - 213 -

Figure 5.9. Réaction isoprène + NO_2 : chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du système isoprène/NO_2/air après 6 heures de réaction. - 214 -

Figure 5.10. Réaction myrcène + NO_2 : spectre infra-rouge après réaction, obtenu après soustraction du myrcène, à la suite de 4 heures et 20 minutes de mélange. ..... - 215 -

Figure 5.11. Réaction myrcène + NO_2 : détermination du rendement de formation de l'acétone en fonction de la fraction de myrcène consommée. ..... - 215 -

Figure 5.12. Réaction myrcène + NO_2 : chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du système myrcène/NO_2/air après 4 heures de réaction. ..... - 216 -

Figure 5.13. Réaction ocimène + NO_2 : spectre infra-rouge obtenu après soustraction de l'ocimène, après 2 heures et 40 minutes de réaction. ..... - 217 -

Figure 5.14. Réaction *cis*/*trans*-ocimène + NO_2 : détermination du rendement de formation de l'acétone en fonction de la fraction de *cis*/*trans*-Ocimène. ..... - 217 -

Figure 5.15. Réaction ocimène + NO_2 : chromatogramme issu de l'analyse par CPG-DPI du système *cis*/*trans*-ocimène/NO_2/air après 6 heures de réaction. ..... - 218 -

Figure 5.16. Profils temporels des concentrations de NO_2 et HONO en absence de composé et dans l'obscurité avec un exemple d'estimation de la vitesse de formation de HONO. ..... - 220 -

Figure 5.17. Formation de l'acide nitreux en présence de NO_2 seul (48 ppb) dans la chambre et en présence d'isoprène (8,2 ppm) introduit 3 heures plus tard. ..... - 220 -

Figure 5.18. Formation d'acide nitreux à partir de la réaction d'oxydation myrcène + NO_2. NO_2 a été injecté en premier (95 ppb) suivi, 3 heures plus tard, du myrcène (6,1 ppm). ..... - 220 -

Figure 5.19. Formation de l'acide nitreux au cours du temps de la réaction à partir de la réaction *cis*/*trans*-ocimène + NO_2 dans l'obscurité. 39 ppb de NO_2 ont été ajoutés au départ suivi de 5,2 ppm de *cis*/*trans*-ocimène, 3,5 heures plus tard. ..... - 221 -

Figure 5.20. Formation de l'acide nitreux au cours du temps de la réaction à partir de la réaction α-pinène + NO_2 dans l'obscurité. 180 ppb de NO_2 ont été ajoutées au départ suivi de 14 ppm d'α-pinène 4h plus tard. ..... - 221 -

Figure 5.21. Formation de l'acide nitreux en présence d'isoprène (5,3 ppm) dans la chambre et en présence de NO_2 seul (48 ppb) introduit 3 heures plus tard. ..... - 221 -

Figure 5.22. Formation d'acide nitreux à partir de la réaction d'oxydation myrcène + NO_2. Le myrcène a été injecté en premier (5,8 ppm) puis de NO_2 (78 ppb). ..... - 221 -

Figure 5.23. Formation de l'acide nitreux en présence d'α-pinène (9,7 ppm) dans la chambre et en présence de NO_2 seul (90 ppb) introduit 3 heures plus tard. ..... - 222 -

Figure 5.24. Formation d'acide nitreux à partir de la réaction d'oxydation *cis*/*trans*-ocimène + NO_2. Le *cis*/*trans*-ocimène a été injecté en premier (5,1 ppm) suivi de NO_2 (514 ppb). ..... - 222 -

Figure 5.25. Isoprène + NO_2 + : mécanisme réactionnel proposé. ..... - 227 -

Figure 5.26. Réaction myrcène + NO_2 : mécanisme réactionnel proposé. ..... - 229 -

Figure 5.27. Réaction ocimène + NO_2 : mécanisme réactionnel proposé. ..... - 231 -

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Emissions globales annuelles de COVB. .....- 21 -

Tableau 1.2. Exemples de temps de vie atmosphérique de COVB par réaction avec OH, O_3 et NO_3. ... - 22 -

Tableau 1.3 Rendements de formation des radicaux OH de quelques COVB. .....- 22 -

Tableau 1.4. Production massique globale d'AOS à partir de COV biogéniques et des terpènes ...- 36 -

Tableau 1.5. Structure moléculaire des COVB étudiés au cours de cette thèse .....- 42 -

Tableau 2.1. Plate-forme analytique disponible pour les Chambres de Simulation Atmosphérique d'Orléans. .....- 54 -

Tableau 3.1. Structure moléculaire des COVB étudiés. .....- 85 -

Tableau 3.2. Bandes d'absorption infra-rouge utilisées pour le suivi de la concentration des composés par analyse IRTF. .....- 86 -

Tableau 3.3. Constantes de vitesse des réactions de OH avec les composés de référence utilisés. .- 87 -

Tableau 3.4. Réactions COVB + OH : conditions expérimentales et résultats obtenus en cinétique relative à 760 Torr et à 297 ± 2 K. .....- 90 -

Tableau 3.5. Réactions COVB + OH : résumé des constantes de vitesse obtenues dans ce travail et comparaison avec la littérature. .....- 91 -

Tableau 3.6. Constantes de vitesse des produits d'oxydation par réaction avec OH utilisées pour la correction des profils de concentration au cours du temps. .....- 96 -

Tableau 3.7. Réaction OH + 3-méthyl-1-pentène-3-ol : conditions initiales et rendements des produits d'oxydation à 299 K. .....- 99 -

Tableau 3.8. Réaction OH + 6-méthyl-5-heptène-2-ol : conditions initiales et rendements des produits d'oxydation. .....- 103 -

Tableau 3.9. Réaction linalool + OH : conditions initiales et rendements des produits de la réaction. .. - 108 -

Tableau 3.10. Réaction OH + linalool : rendements des produits formés et comparaison avec la littérature. .....- 109 -

Tableau 3.11. Réactions OH + COV : formation des AOS à T= 297 ± 2 K. .....- 117 -

Tableau 3.12. Réactions COV + OH : rendements massiques de formation en AOS à 297 ± 2 K et HR < 4,5%. .....- 122 -

Tableau 4.1. Conditions initiales et résultats obtenus à partir des cinétiques absolues de la réaction d'ozonolyse d'une série de COVB. .....- 130 -

Tableau 4.2. Conditions expérimentales initiales et résultats obtenus à partir des expériences en cinétique relative d'une série de composés par réaction avec l'ozone à 760 Torr et à 295 ± 1 K en présence d'un excès d'un piégeur de radicaux OH. .....- 134 -

Tableau 4.3. Données de la littérature pour les constantes de vitesse de réaction d'ozonolyse en phase gazeuse avec une série de COVB, à température ambiante et à pression atmosphérique. .....- 135 -

Tableau 4.4. Bandes d'absorption infra-rouge utilisées pour le suivi de la concentration des composés par analyse IRTF. .....- 138 -

Tableau 4.5. Réaction 3-méthyl-1-pentène-3-ol + O_3 : conditions initiales et rendements des produits (en présence d'un excès de cyclohexane).....- 140 -

Tableau 4.6. Réaction 6-méthyl-5-heptène-2-ol + O_3 : conditions expérimentales et rendements des produits (en présence de cyclohexane).....- 145 -

Tableau 4.7. Réaction linalool + O_3 : conditions initiales et rendements des produits (en présence d'un excès de cyclohexane) à 294 ± 1 K et P = 760 Torr.....- 149 -

Tableau 4.8. Réaction linalool + O_3 : produits formés et leurs rendements (en présence d'un piégeur de radicaux OH). .....- 150 -

Tableau 4.9. Réaction myrcène + O_3 : conditions initiales et rendements des produits (en présence d'un excès de cyclohexane) à 294 ± 1 K et P = 760 Torr. .....- 154 -

Tableau 4.10. Réaction myrcène + O_3 : produits formés et leurs rendements (en présence de piégeurs de radicaux OH). .....- 156 -

Tableau 4.11. Réaction ocimène + O_3 : conditions expérimentales et rendements des produits (en présence d'un excès de cyclohexane).....- 161 -

Tableau 4.12. Réaction ocimène + O_3 : produits formés et leurs rendements (en présence de piégeurs de radicaux OH). .....- 162 -

Tableau 4.13. Réaction α-farnesène + O_3 : conditions initiales et rendements de produits (en présence d'un excès de cyclohexane).....- 166 -

Tableau 4.14. Conditions initiales et résultats obtenus à partir de la mesure absolue des constantes de vitesse de réaction de l'ozone avec une série de monoterpènes à 297 ± 1 K et 765 ± 4 Torr. .....- 173 -

Tableau 4.15. Constantes de vitesse obtenue à partir de l'ozonolyse d'une série de monoterpènes et comparaison avec la littérature.....- 174 -

Tableau 4.16. Valeurs des constantes de vitesse utilisées pour estimer la fraction consommée de monoterpènes.....- 176 -

Tableau 4.17. Valeurs des rendements de formation des radicaux OH à partir des réactions alcènes + O_3 utilisées pour estimer la fraction consommée de monoterpènes.....- 177 -

Tableau 4.18. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse de l'α-Pinène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) à 296 ± 1 K et 764,4 ± 0,3 Torr.....- 178 -

Tableau 4.19. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse du limonène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) à 295,7 ± 0,4 Torr et 763 ± 2 Torr. ..... - 178 -

Tableau 4.20. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse du sabinène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) à 295,3 ± 0,4 K et 758 ± 9 Torr. ..... - 179 -

Tableau 4.21. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse du myrcène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) à 295,3 ± 0,7 K et 770 ± 1 Torr. ..... - 179 -

Tableau 4.22. Conditions initiales et résultats obtenus lors de l'étude de la formation des particules issues de l'ozonolyse du sabinène (aucun piégeur de radicaux OH n'a été introduit) et mesurées avec un CPC3025 à 773 ± 3 Torr et 298,8 ± 0,8 K. ..... - 182 -

Tableau 4.23. Valeurs des seuils de nucléation estimées expérimentalement à partir du comptage des AOS issus de l'ozonolyse de monoterpènes. ..... - 184 -

Tableau 4.24. Alcools insaturés + O_3 : mesure du rendement de formation massique en AOS à T = 297 ± 2 K. ..... - 190 -

Tableau 4.25. Terpènes non-oxygénés + O_3 : mesure du rendement de formation massique en AOS à T = 297 ± 2 K. ..... - 191 -

Tableau 4.26. Résumé des rendements massique de formation des AOS en présence et en absence de cyclohexane à partir des COV étudiés. ..... - 193 -

Tableau 4.27. Composés identifiés par CPG-MS après dérivatisation au MSTFA de l'AOS issus de l'ozonolyse du myrcène. ..... - 197 -

Tableau 5.1. Réactions NO_2 + COVB : conditions expérimentales et résultats obtenus au cours des études cinétiques avec la méthode absolue (T = 297 ± 1 K, P = 760 Torr). ..... - 208 -

Tableau 5.2. Données de la littérature pour les constantes de vitesse de réaction en phase gazeuse de NO_2 avec une série de COVB, à température ambiante et à pression atmosphérique. ..... - 223 -

Tableau 5.3. Comparaison de la réactivité des COVB étudiés avec NO_2. ..... - 226 -

Tableau 6.1. Concentrations troposphériques moyennes des principaux oxydants. ..... - 238 -

Tableau 6.2. Durée de vie troposphérique des COVB par rapport aux réactions avec OH, O_3 et NO_3, d'après les données de cette étude et celles de la littérature. ..... - 239 -

Tableau 6.3. Rendements de formation de l'acétone des COVB étudiés par réaction avec OH et O_3. .... - 240 -

Annexes

Annexe 1

Provenances et puretés des réactifs utilisés lors de cette étude

Réactifs	Provenance	Pureté
Composés étudiés		
Linalool	Acros Organics	97%
3-méthyl-1-pentène-3-ol	Alfa Aesar	98%
6-méthyl-5-heptène-2-ol	Alfa Aesar	98%
Myrcène	Sigma-Aldrich	90%
Ocimène	International Flavors and Fragrances	≥ 90%
α-Farnesène	International Flavors and Fragrances	95 %
Références (cinétique)		
Butyl vinyl éther	Sigma-Aldrich	98%
Propyl vinyl éther	Sigma-Aldrich	99%
Isoprène	Sigma-Aldrich	99%
Propène	Air liquide	
Cyclohexène	Fluka	99,5%
3-méthyl-3-butène-1-ol	Sigma-Aldrich	97%
Formation AOS (réacteur à écoulement)		
Limonène	Fluka	≥ 98%
α-Pinène	Sigma-Aldrich	98%
Sabinène	Interchim	> 99%
Autres		
Cyclohexane	Riedel-de Haën	99,5%
di-*n*-butyléther	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Péroxyde d'hydrogène	Sigma-Aldrich	50%

Annexe 2

Relation Structure-réactivité (SAR)

La détermination théorique des constantes de vitesse est basée sur la méthode SAR (Structure Activity-Relationship) de *Kwok et Atkinson* [1995] et récemment revue par *Bethel et al.* [2001]. Elle s'applique aux réactions d'arrachement d'atome d'hydrogène à partir de la liaison C-H et O-H, et aux réactions d'addition de OH sur les liaisons insaturés. Elle permet également d'obtenir une information supplémentaire comme le site prédominant de l'addition de OH. Cette méthode est basée sur l'estimation des constantes de vitesse associées aux groupements $-CH_3$, $-CH_2-$, -CH<, en supposant qu'elles dépendent de l'identité des substituants liés au groupe. A 298 K, les constantes de vitesse de ces groupements sont données par les expressions suivantes :

$$k(CH_3\text{-}X) = k_{prim} \times F(X)$$

$$k(Y\text{-}CH2\text{-}X) = k_{sec} \times F(X) \times F(Y)$$

$$k((Y)(Z)C(X)) = k_{tert} \times F(X) \times F(Y) \times F(Z)$$

où k_{prim}, k_{sec}, k_{tert} sont les constantes de vitesse pour les groupements $-CH_3$, $-CH_2-$, -CH< et F(X), F(Y) et F(Z) sont les facteurs d'influence des différents substituants X, Y et Z. Pour les composés insaturés, la contribution de l'addition à la constante de vitesse totale peut être également estimée, à partir des constantes spécifiques $k(CH_2{=}CH\text{-})$ et (-CH=CH-), et dépend de la nature des groupes substituant attachés à la double liaison dont les facteurs d'influence sont notés C(X).

Les valeurs des références utilisées pour k_{prim}, k_{sec}, k_{tert} dans le cas d'une réaction d'abstraction:

$$k_{prim} = 0{,}136 \times 10^{-12}$$

$$k_{sec} = 0{,}934 \times 10^{-12}$$

$$k_{tert} = 1{,}94 \times 10^{-12}$$

$$k_{OH} = 0{,}14 \times 10^{-12}$$

et dans le cas d'une réaction d'addition :

$k(>C=CH-) = 86,9\times 10^{-12}$

$k(CH_2=CHC=CH_2) = 105 \times 10^{-12}$

$k(-CH=CCH=CH_2) = 142 \times 10^{-12}$

Pour l'estimation des constantes de vitesse des composés étudiés dans ce travail de thèse, le Tableau a.2.1 suivant présente les facteurs d'influences considérés pour les substituants présents.

Tableau a.2.1. Valeurs des facteurs d'influence F(X) et C(X) des substituants utilisés pour les composés étudiés.

Substituant	Facteur d'influence F(X) ou C(X) dans le cas des composés insaturés
>C=C<	1,0
-CH=C<	1,0
CH_3-	1,0
-CH_2-	1,23*
>CH-	1,23*
>C<	1,23*
-OH	2,9*
-CH_2OH	2,6*
>CHOH	2,6*
->COH	2,6*
-CHO	0,75

*Valeurs extraites de *Bethel et al.* [2001].

Estimation des constantes de vitesse par la méthode SAR appliquée aux composés étudiés dans ce travail :

Linalool : $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(CH_3)(OH)CH=CH_2$

$k = k(>C=CH-) + 2\times k_{prim}\times F(>C=C<) + k_{sec}\times F(>C=CH-)\times F(-CH_2-) + k_{sec}\times F(>C(OH)-)\times F(-CH_2-) + k_{prim}\times F(>C(OH)) + k_{OH}\times F(>C<) + k(-CH=CH_2)$

$k = 86,9\times10^{-12} + 2\times0,136\times10^{-12}\times1 + 0,934\times10^{-12}\times1\times1,23 + 0,934\times10^{-12}\times2,6\times1,23 + 0,136\times10^{-12}\times2,6 + 0,14\times10^{-12}\times1,23 + 26,3\times10^{-12}$

$\boldsymbol{k = 1,18 \times10^{-10}}$ **cm^3 molécule^{-1} s^{-1}**

3-méthyl-1-pentène-3-ol : $CH_3CH_2C(CH_3)(OH)CH=CH_2$

$k = k(\text{-CH=CH}_2) + k_{prim}\times F(\text{-CH}_2\text{-}) + k_{sec}\times F(\text{CH}_3\text{-})\times F(\text{>C(OH)}) + k_{prim}\times F(\text{>C(OH)}) + k_{OH}\times F(\text{>C<})$

$k = 26{,}3\times10^{-12} + 0{,}136\times10^{-12}\times1{,}23 + 0{,}934\times10^{-12}\times1\times2{,}6 + 0{,}136\times10^{-12}\times2{,}6 + 0{,}14\times10^{-12}\times1{,}23$

$k = 26{,}3\times10^{-12} + 0{,}167\times10^{-12} + 2{,}428\times10^{-12} + 0{,}354\times10^{-12} + 0{,}17\times10^{-12}$

$\boldsymbol{k = 2{,}95 \times 10^{-11}}$ **cm^3 molécule^{-1} s^{-1}**

6-méthyl-5-heptène-2-ol: $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(OH)CH_3$

$k = k(\text{>C=CH-}) + 2\times k_{prim}\times F(\text{>C=C<}) + k_{sec}\times F(\text{>C=CH-})\times F(\text{-CH}_2\text{-}) + k_{sec}\times F(\text{-CH}_2\text{-})\times F(\text{>CH(OH)}) + k_{tert}\times F(\text{-OH})\times F(\text{-CH}_2\text{-})\times F(\text{-CH}_3) + k_{OH}\times F(\text{>CH-}) + k_{prim}\times F(\text{>CH(OH)})$

$k = 86{,}9\times10^{-12} + 2\times0{,}136\times10^{-12}\times1 + 0{,}934\times10^{-12}\times1\times1{,}23 + 0{,}934\times10^{-12}\times1{,}23\times2{,}6 + 1{,}94\times10^{-12}\times2{,}9\times1{,}23\times1 + 0{,}14\times10^{-12}\times1{,}23 + 0{,}136\times10^{-12}\times2{,}6$

$k = 86{,}9\times10^{-12} + 0{,}272\times10^{-12} + 1{,}149\times10^{-12} + 2{,}99\times10^{-12} + 6{,}92\times10^{-12} + 0{,}172\times10^{-12} + 0{,}354\times10^{-12}$

$\boldsymbol{k = 9{,}89\times10^{-11}}$ **cm^3 molécule^{-1} s^{-1}**

Myrcène: $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(=CH_2)CH=CH_2$

$k = k(\text{>C=CH-}) + k(\text{CH}_2\text{=CHC=CH}_2) + 2\times k_{prim}\times F(\text{>C=C<}) + k_{sec}\times F(\text{>C=C<})\times F(\text{-CH}_2\text{-}) + k_{sec}\times F(\text{-CH}_2\text{-})\times F(\text{>C=C<})$

$k = 86{,}9\times10^{-12} + 105\times10^{-12} + 2\times0{,}136\times10^{-12}\times1 + 0{,}934\times10^{-12}\times1\times1{,}23 + 0{,}934\times10^{-12}\times1\times1{,}23$

$k = 86{,}9\times10^{-12} + 105\times10^{-12} + 0{,}272\times10^{-12} + 1{,}148\times10^{-12} + 1{,}148\times10^{-12}$

$\boldsymbol{k = 1{,}95\times10^{-10}}$ **cm^3 molécule^{-1} s^{-1}**

Ocimène: $(CH_3)_2C=CHCH_2CH=C(CH_3)CH=CH_2$

$k = k(\text{>C=CH-}) + k(\text{-CH=CCH=CH}_2) + 2\times k_{prim}\times F(\text{>C=C<}) + k_{sec}\times F(\text{>C=CH-})\times F(\text{-CH=C<}) + k_{prim}\times F(\text{-CH=C<})$

$k = 86{,}9\times10^{-12} + 142\times10^{-12} + 2\times0{,}136\times10^{-12}\times1 + 0{,}934\times10^{-12}\times1\times1 + 0{,}136\times10^{-12}\times 1$

$k = 86{,}9\times10^{-12} + 142\times10^{-12} + 0{,}272\times10^{-12} + 0{,}934\times10^{-12} + 0{,}136\times10^{-12}$

$\boldsymbol{k = 2{,}30\times10^{-10}}$ **cm^3 molécule^{-1} s^{-1}**

α-farnesène: $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2CH{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$

$k = k(>C{=}CH\text{-}) + k(>C{=}CH\text{-}) + k(\text{-}CH{=}CCH{=}CH_2) + 2\times k_{prim}\times F(>C{=}C<) + k_{sec}\times F(>C{=}C<)\times F(\text{-}CH_2\text{-}) + k_{sec}\times F(\text{-}CH_2\text{-})\times F(\text{-}CH{=}C<) + k_{sec}\times F(\text{-}CH{=}C<)\times F(\text{-}CH{=}C<) + k_{prim}\times F(\text{-}CH{=}C<)$

$k = 86{,}9 \times 10^{-12} + 86{,}9 \times 10^{-12} + 142\times10^{-12} + 2\times0{,}136\times10^{-12}\times1 + 0{,}934\times10^{-12}\times1\times1{,}23 + 0{,}934\times10^{-12}\times1{,}23\times1 + 0{,}934\times10^{-12}\times1\times1 + 0{,}136\times10^{-12}\times 1$

$\boldsymbol{k = 3{,}19\times10^{-10}}$ **cm^3 molécule^{-1} s^{-1}**

Une comparaison des constantes de vitesse obtenues par la méthode SAR et l'expérience est proposée pour les terpènes non-oxygénés et les alcools insaturés, respectivement dans les tableaux a.2.2 et a.2.3.

Tableau a.2.2. Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques pour les composés terpènes non-oxygénés.

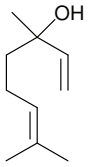
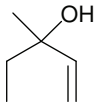
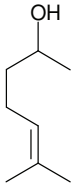
Composé	Valeur expérimentale cm^3 molécule^{-1} s^{-1}	Valeur théorique (méthode SAR) cm^3 molécule^{-1} s^{-1}	% mécanisme d'addition
linalool 	$1{,}6 \times 10^{-10}$	$1{,}18 \times10^{-10}$	96%
3-méthyl-1-pentène-3-ol 	$6{,}2 \times 10^{-11}$	$2{,}95 \times 10^{-11}$	89%
6-méthyl-5-heptène-2-ol 	$1{,}0 \times 10^{-10}$	$9{,}89 \times 10^{-11}$	88%

Tableau a.2.3. Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques pour les alcools insaturés.

Composé	Valeur expérimentale cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}	Valeur théorique (méthode SAR) cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}	% mécanisme d'addition
Myrcène	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,95 \times 10^{-10}$	99%
Ocimène	$2,7 \times 10^{-10}$	$2,30 \times 10^{-10}$	99%
α-farnesène	$5,0 \times 10^{-10}$	$3,19 \times 10^{-10}$	99%

Annexe 3

Réacteur à écoulement : Incertitude sur la concentration en COV consommé

Sous des conditions de pseudo-premier ordre où $[\text{Ozone}]_0 << [\text{COV}]_0$, la concentration d'ozone consommé $\Delta[O_3]$ au sein du réacteur du réacteur à écoulement, est défini selon :

$$\Delta[O_3] = [O_3]_0 \times \left(1 - e^{-k[\text{Monoterpène}]_0 t}\right) \qquad \text{Équation a.3.1}$$

Avec $[O_3]_0$ et $[\text{Monoterpène}]_0$, les concentrations initiales en ozone et monoterpène respectivement (en molécule cm^{-3}), k, la constante de vitesse de la réaction d'ozonolyse considérée (en cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}), et t, le temps de réaction (en seconde).

Reprenons l'Equation a.3.1 où la concentration d'ozone consommé $\Delta[O_3]$ est considérée comme une fonction dépendante des paramètres $[O_3]_0$, k, $[\text{COV}]_0$ et t et qui s'écrit donc :

$$\Delta[O_3] = f([O_3]_0, k, [\text{COV}]_0, t) \qquad \text{Équation a.3.2}$$

Afin de déterminer $d(\Delta[O_3])$, nous allons dériver cette fonction par analogie à une fonction z = f(x,y) = xy où la dérivé de z est égale à la somme des dérivés de x et y :

$$\frac{d(\Delta[O_3])}{\Delta[O_3]} = \left(\frac{d([O_3]_0)}{[O_3]_0}\right) + \left(\frac{d\left(1 - e^{-k[\text{COV}]_0 t}\right)}{1 - e^{-k[\text{COV}]_0 t}}\right) \qquad \text{Équation a.3.3}$$

Afin de réduire la complexité de la démonstration, nous allons nous attacher à traiter dans un premier temps la partie exponentielle de la fonction. Nous exprimons sa différentielle totale par analogie à une fonction z = f(x,y) où dz dépend des erreurs partielles de x et y selon :

$$d\,z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y d\,x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x d\,y \qquad \text{Équation a.3.4}$$

Si nous appliquons cette expression, nous obtenons la différentielle totale suivante :

$$d\left(1-e^{-k[COV]_0 t}\right)=\left(\frac{\partial\left(1-e^{-k[COV]_0 t}\right)}{\partial k}\right)_{[COV]_0,t} d\,k+\left(\frac{\partial\left(1-e^{-k[COV]_0 t}\right)}{\partial([COV]_0)}\right)_{k,t} d([COV]_0) + \left(\frac{\partial\left(1-e^{-k[COV]_0 t}\right)}{\partial t}\right)_{k,[COV]_0} d\,t$$

Équation a.3.5

Nous dérivons l'Equation a.3.5 :

$$d\left(1-e^{-k[COV]_0 t}\right)=\left([COV]_0 t e^{-k[COV]_0 t}\right)d\,k+\left(kte^{-k[COV]_0 t}\right)d([COV]_0) + \left(k[COV]_0 e^{-k[COV]_0 t}\right)d\,t$$

Équation a.3.6

Exprimons l'incertitude relative de l'Equation a.3.6 :

$$\frac{d\left(1-e^{-k[COV]_0 t}\right)}{1-e^{-k[COV]_0 t}}=\left(\frac{k[COV]_0 t}{1-e^{-k[COV]_0 t}}\frac{d\,k}{k}+\frac{k[COV]_0 t}{1-e^{-k[COV]_0 t}}\frac{d([COV]_0)}{[COV]_0} + \frac{k[COV]_0 t}{1-e^{-k[COV]_0 t}}\frac{d\,t}{t}\right)e^{-k[COV]_0 t}$$

Équation a.3.7

En réduisant l'Équation a.3.7 :

$$\frac{d\left(1-e^{-k[COV]_0 t}\right)}{1-e^{-k[COV]_0 t}}=\left(\frac{k[COV]_0 t}{1-e^{-k[COV]_0 t}}e^{-k[COV]_0 t}\right)\left(\frac{d\,k}{k}+\frac{d([COV]_0)}{[COV]_0}+\frac{d\,t}{t}\right)$$

Équation a.3.8

En multiplaint l'Équation a.3.8 par $e^{k[COV]0t}$, nous obtenons l'Equation a.3.9 suivante :

$$\frac{d\left(1-e^{-k[COV]_0 t}\right)}{1-e^{-k[COV]_0 t}}=\left(\frac{k[COV]_0 t}{e^{k[COV]_0 t}-1}\right)\left(\frac{d\,k}{k}+\frac{d([COV]_0)}{[COV]_0}+\frac{d\,t}{t}\right)$$

Équation a.3.9

En intégrant la partie exponentielle dans l'Équation a.3.3, nous obtenons la formule suivante (Equation a.3.10) :

$$\frac{d(\Delta[O_3])}{\Delta[O_3]}=\left(\frac{d([O_3]_0)}{[O_3]_0}\right)+\left(\frac{k[COV]_0 t}{e^{k[COV]_0 t}-1}\right)\left(\frac{d\,k}{k}+\frac{d([COV]_0)}{[COV]_0}+\frac{d\,t}{t}\right)$$

Équation a.3.10

Or la concentration du COV consommé est dépendante à la fois de la concentration d'ozone consommé et du rendement de formation des radicaux OH libérés lors de la réaction d'ozonolyse. La concentration de COV consommé, Δ[COV], s'exprime comme suit :

$$\Delta[\mathrm{COV}] = (1+\alpha_{\mathrm{OH}})\Delta[\mathrm{O_3}] \qquad \text{Équation a.3.11}$$

avec Δ[COV] et Δ[O_3], représentant respectivement les concentration en COV et en ozone consommés (en ppb) et α_{OH}, est le rendement de formation en radicaux OH issus de la réaction d'ozonolyse avec le COV (sans unité).

En conséquence, l'erreur sur la concentration en COV consommée *d*(Δ[COV]) dépend à la fois de l'erreur sur la concentration d'ozone consommé d(Δ[O_3] mais aussi de l'erreur sur le rendement de formation en radicaux OH d(α_{OH}). Si nous appliquons cette expression à *d*(Δ[COV]), nous obtenons la différentielle de la fonction *d*(Δ[COV]) :

$$d(\Delta[\mathrm{COV}]) = \left(\frac{\partial(\Delta[\mathrm{COV}])}{\partial(\alpha_{\mathrm{OH}})}\right)_{\Delta[\mathrm{O_3}]} d(\alpha_{\mathrm{OH}}) + \left(\frac{\partial(\Delta[\mathrm{COV}])}{\partial(\Delta[\mathrm{O_3}])}\right)_{\alpha_{\mathrm{OH}}} d(\Delta[\mathrm{O_3}]) \qquad \text{Équation a.3.12}$$

L'équation a.3.12 est dérivée menant à l'Equation suivante :

$$d(\Delta[\mathrm{COV}]) = \Delta[\mathrm{O_3}]d(\alpha_{\mathrm{OH}}) + (1+\alpha_{\mathrm{OH}})d(\Delta[\mathrm{O_3}]) \qquad \text{Équation a.3.13}$$

En intégrant l'expression de l'incertitude de la concentration d'ozone consommé dans l'Equation a.3.13 :

$$d(\Delta[\mathrm{COV}]) = \Delta[\mathrm{O_3}]d(\alpha_{\mathrm{OH}}) + (1+\alpha_{\mathrm{OH}})(\Delta[\mathrm{O_3}])\left(\left(\frac{d([\mathrm{O_3}]_0)}{[\mathrm{O_3}]_0}\right) + \left(\frac{\mathrm{k}[\mathrm{COV}]_0\,\mathrm{t}}{\mathrm{e}^{\mathrm{k}[\mathrm{COV}]_0\mathrm{t}}-1}\right)\left(\frac{d\,\mathrm{k}}{\mathrm{k}} + \frac{d([\mathrm{COV}]_0)}{[\mathrm{COV}]_0} + \frac{d\,\mathrm{t}}{\mathrm{t}}\right)\right) \qquad \text{Équation a.3.14}$$

En factorisant l'expression précédente par Δ[O_3], nous obtenons l'Equation a.3.15 :

$$d(\Delta[\mathrm{COV}]) = \Delta[\mathrm{O_3}]\left(d(\alpha_{\mathrm{OH}}) + (1+\alpha_{\mathrm{OH}})\left(\left(\frac{d([\mathrm{O_3}]_0)}{[\mathrm{O_3}]_0}\right) + \left(\frac{\mathrm{k}[\mathrm{COV}]_0\,\mathrm{t}}{\mathrm{e}^{\mathrm{k}[\mathrm{COV}]_0\mathrm{t}}-1}\right)\left(\frac{d\,\mathrm{k}}{\mathrm{k}} + \frac{d([\mathrm{COV}]_0)}{[\mathrm{COV}]_0} + \frac{d\,\mathrm{t}}{\mathrm{t}}\right)\right)\right) \qquad \text{Équation a.3.15}$$

L'incertitude sur la concentration de COV consommé sera donc exprimée comme suit :

$$Inc(\Delta[COV]) = \Delta[O_3]\left(Inc(\alpha_{OH}) + (1+\alpha_{OH})\left(\frac{Inc([O_3]_0)}{[O_3]_0} + \left(\frac{k[COV]_0 t}{e^{k[COV]_0 t} - 1} \right)\left(\frac{Inc(k)}{k} + \frac{Inc([COV]_0)}{[COV]_0} + \frac{Inc(t)}{t} \right) \right) \right)$$

Équation a.3.16

L'incertitude sur la concentration de COV consommé s'exprime donc

$$Inc(\Delta[COV]) = \Delta[O_3]\left(Inc(\alpha_{OH}) + (1+\alpha_{OH})(A+B)\right)$$

Équation a.3.17

avec $A = \frac{Inc([O_3]_0)}{[O_3]_0}$ et $B = \left(\frac{k[COV]_0 t}{e^{k[COV]_0 t} - 1} \right)\left(\frac{Inc(k)}{k} + \frac{Inc([COV]_0)}{[COV]_0} + \frac{Inc(t)}{t} \right)$

François BERNARD

Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques : Réactions avec OH, O_3 et NO_2

RESUME : L'objectif de ce travail était de contribuer à une meilleure compréhension du devenir atmosphérique des Composés Organiques Volatils d'origine Biogénique (COVB), émis par la végétation. La dégradation d'une série de COVB (myrcène, ocimène, α-farnesène, linalool, 6-méthyl-5-heptène-2-ol et 3-méthyl-1-pentène-3-ol), par les oxydants atmosphériques (OH, O_3 et NO_2), a été étudiée en utilisant différentes installations expérimentales (chambres de simulation atmosphérique et réacteur à écoulement à aérosol). Les paramètres cinétiques et mécanistiques qui ont été obtenus pour l'ensemble des réactions étudiées ont permis d'estimer les durées de vie atmosphérique des COVB (de quelques minutes à quelques heures). Des produits d'oxydation ont été identifiés et quantifiés, mais le bilan total en carbone en fin de réaction reste incomplet indiquant que d'autres produits sont formés mais non-identifiés. Les rendements de formation des aérosols organiques secondaires (AOS) ont été également mesurés pour les réactions avec OH et O_3. L'analyse chimique des AOS (issus de la réaction avec O_3) a mis en évidence la présence d'acides dicarboxyliques et de composés oligomères, démontrant l'implication des intermédiaires de Criegee dans la formation des AOS. Le réacteur à écoulement à aérosols, développé dans le cadre de ce travail, a permis de préciser les seuils de nucléation des AOS formés à partir de l'ozonolyse de certains monoterpènes. Enfin, la réactivité des COVB (principalement les diènes conjugués) avec NO_2, a été trouvée assez lente et ne représente qu'un puits mineur de ces composés dans l'atmosphère. Toutefois, la mise en évidence de la formation de HONO comme produit de réaction pourrait rendre l'implication atmosphérique de ce processus non négligeable. Les résultats obtenus ont permis de discuter de l'impact de la dégradation de ces COVB dans l'atmosphère.

Mots clés : chimie atmosphérique, composés organiques volatils biogéniques (COVB), végétation, chambres de simulation atmosphérique, réacteur à écoulement à aérosol, cinétique, aérosol organique secondaire, seuil de nucléation, mécanisme en phase gazeuse, intermédiaire de Criegee, acide nitreux.

Study of the atmospheric fate of biogenic volatile organic compounds: Reactions with OH, O_3 and NO_2

SUMMARY: The aim of this work was to contribute to a better understanding of the atmospheric fate of Biogenic Volatil Organic Compounds, emitted by vegetation. The degradation of a series of BVOC (myrcene, ocimene, α-farnesene, linalool, 6-methyl-5-heptene-2-ol and 3-methyl-1-pentene-3-ol) through reactions with atmospheric oxidants (OH, O_3 and NO_2) has been investigated using different experimental facilities (atmospheric simulation chambers and aerosol flow tube). First, atmospheric lifetimes of these BVOCs were determined and found varying from few minutes to hours. In addition, gas phase oxidation products were identified and quantified. However carbon budget is still incomplete, indicating that others products are formed but remain unidentified. Secondary organic aerosol yield were also measured in the reactions of the studied BVOCs with OH and O_3. Chemical analysis of SOA (from O_3 reaction) showed the presence of dicarboxylic acids and oligomer compounds, indicating the possible involvement of the Criegee intermediate in the SOA formation. The new aerosol flow tube, developed in this work, allowed to precise nucleation threshold of SOA formed from the ozonolysis of series of monoterpenes. The reactivity of BVOC (conjugated dienes mainly) with NO_2, is found to be slow process, hence, representing only a minor sink for these compounds in the atmosphere. However, the identification of HONO as a reaction product may indicate that this process could be of importance as OH radical source in the atmosphere under certain conditions. The results obtained allowed to discuss the impact of the degradation of these BVOC in the atmosphere.

Keywords: Atmospheric chemistry, biogenic volatile organic compounds (BVOC), vegetation, atmospheric simulation chambers, aerosol flow tube, kinetic, secondary organic aerosol, nucleation threshold, mechanism in gas phase, Criegee intermediate, nitrous acid.

Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE)
Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)
1C, Avenue de la recherche scientifique
45071 Orléans cedex 02